



Facultad de Ciencias Exactas y
Naturales y Agrimensura
Universidad Nacional del Nordeste



*“Comportamiento Ambiental De Los Agroquímicos
Utilizados En El Cultivo De Arroz y Acuíferos”*

Tesis Doctoral

Tesis para optar el Título de Doctor de la UNNE en Química

Doctorando: Ing. Agr. Alcides Martin Miguel Michellod

Directora: Dra. Nelly Lidia Jorge

Co-Director: Dr. Jorge Marcelo Romero

Año: 2022



Agradecimiento

- ✓ *A Dios Padre por ser la fuente continúa de mis energías, motivaciones y logros en este mundo.*
- ✓ *A la Dra. Nelly Lidia Jorge, por su apoyo incondicional y por toda la motivación brindada a terminar esta tesis.*
- ✓ *A mis familiares, exprofesores, amigos, compañeros de trabajo y conocidos, por siempre brindarme todos los buenos deseos en la realización de esta tesis.*

Índice

Resumen.....	I
Abstract.....	IV
1. Introducción.....	1
1.1. Generalidades, producción de arroz en el mundo y en la Argentina.....	2
1.2 Agroquímicos.....	4
1.3. Definición de Agroquímicos.....	4
1.4. Clasificación de Agroquímicos.....	4
1.5. Destino de los agroquímicos.....	6
1.6. Uso de los agroquímicos en el cultivo de arroz.....	7
1.7. Contaminación de los agroquímicos en el ambiente.....	8
1.8. Objetivos.....	15
1.8.1. Objetivos Generales.....	15
1.8.2. Objetivos Específicos.....	15
1.9. Bibliografía.....	16
2.0. Materiales y Métodos.....	19
2.1. Materiales.....	20
2.2. Reactivos.....	20
2.3. Equipos.....	21
2.4. Muestra de suelo.....	22
2.4.1. Zona de estudio.....	22
2.4.2. Acondicionamiento de la muestra.....	25
2.4.3. Análisis fisicoquímico del suelo.....	25
2.4.3.1. pH y Conductividad.....	26
2.4.3.2. Contenido total de Carbono.....	26
2.4.3.3. Determinación de fosforo disponible.....	26
2.4.3.4. Capacidad de Intercambio Catiónico.....	27
2.5. Validación de metodología para el análisis de los agroquímicos utilizados.....	30
2.5.1. Validación de metodología para el análisis de Cyhalofop n-Butil.....	30
2.5.1.1. Preparación de las soluciones de cyhalofop n-butyl.....	30
2.5.1.2. Parámetros de validación.....	31

Índice

2.5.1.2.1. Efecto Matriz.....	31
2.5.1.2.2. Linealidad.....	32
2.5.1.2.3. Repetibilidad.....	33
2.5.1.2.4. Recuperación.....	34
2.5.1.2.5. Límites de detección.....	35
2.5.1.2.6. Límites de cuantificación.....	36
2.5.2. Validación de metodología para el análisis de Lambdacialotrina.....	36
2.5.2.1. Preparación de las soluciones de Lambdacialotrina.....	36
2.5.2.2. Condiciones del Equipo cromatógrafo gaseoso.....	36
2.5.1.3. Parámetros de validación.....	37
2.5.1.3.1 Linealidad.....	37
2.5.1.3.2. Repetibilidad.....	38
2.5.1.3.3. Recuperación.....	38
2.5.1.3.4. Límites de detección.....	40
2.5.1.3.5. Límites de cuantificación.....	40
2.5.3. Validación de metodología para el análisis de Clorpirifos.....	40
2.5.3.1. Preparación de las soluciones de Clorpirifos.....	40
2.5.3.2. Condiciones del Equipo cromatógrafo gaseoso.....	41
2.5.3.3. Parámetros de validación.....	42
2.5.3.3.1. Linealidad.....	42
2.5.3.3.2. Repetibilidad.....	43
2.5.3.3.3. Recuperación.....	44
2.5.3.3.4. Límites de detección.....	45
2.5.3.3.5. Límites de cuantificación.....	46
2.6. Análisis de aguas de napas freáticas.....	46
2.7. Conclusiones.....	49
2.8. Bibliografía.....	50
3. Cinética de degradación de agroquímicos en agua.....	51
3.1. Introducción.....	52
3.2. Hidrolisis química.....	53
3.3. Cinética de degradación. Ecuación de velocidad.....	55
3.4. Variación del pH.....	55
3.5. Efecto de la temperatura.....	57

Índice

3.6. Experimentos de degradación.....	59
3.7. Resultados y discusión.....	59
3.7.1. Degradación del cyhalopof n-butyl.....	59
3.7.1.1. Influencia del pH.....	59
3.7.1.2. Influencia de la temperatura.....	61
3.7.2. Degradación del Lambdacialotrina.....	70
3.7.2.1. Influencia del pH.....	70
3.7.2.2. Influencia de la temperatura.....	71
3.7.3. Degradación del Clorpirifós.....	77
3.7.3.1. Influencia del pH.....	77
3.7.3.2. Influencia de la temperatura.....	78
3.8. Conclusiones.....	85
3.9. Bibliografía.....	87
4. Adsorción-desorción.....	89
4.1 Interacciones entre plaguicidas y componentes del suelo.....	90
4.2. Adsorción.....	91
4.3. El proceso de adsorción.....	92
4.4. Equilibrio de adsorción.....	95
4.5. Modelado de los sistemas de adsorción discontinua.....	103
4.5.1. Modelo de Langmuir (L).....	103
4.5.2. Modelo de Freundlich (F).....	105
4.5.3. Modelo de Dubinin – Radushkevich (DR).....	107
4.5.4. Modelo de Temkin (T).....	108
4.6.5. Parámetros termodinámicos.....	109
4.7. Materiales y Método.....	110
4.7.1. Determinación del tiempo de equilibrio.....	110
4.7.2. Preparación de las soluciones stock y de trabajo.....	111
4.7.3. Ensayos de adsorción.....	112
4.7.4. Ensayos de desorción.....	113
4.7.5. Espontaneidad del proceso.....	113
4.8. Resultados y discusión.....	113
4.8.1. Determinación del tiempo de equilibrio de los 3 agroquímicos estudiados.....	114
4.8.2. Agroquímico cyalofop n-butyl (CyB).....	117

Índice

4.8.2.1. Cinética de adsorción.....	117
4.8.2.2. Espontaneidad del proceso.....	120
4.8.2.3. Análisis de la función error.....	121
4.8.2.4. Estudios de equilibrio.....	121
4.8.2.4.1. Adsorción.....	122
4.8.2.4.1.1. Influencia de la temperatura.....	122
4.8.2.4.1.2. Termodinámica del proceso.....	128
4.8.2.4.1.3. Influencia de la profundidad.....	129
4.8.2.4.2. Desorción.....	134
4.8.2.4.2.1. Influencia de la profundidad.....	138
4.8.3. Agroquímico clorpirifos (CLOR).....	140
4.8.3.1. Espontaneidad del proceso de adsorción.....	140
4.8.3.2. Influencia de la temperatura en la adsorción.....	141
4.8.3.3. Termodinámica del proceso.....	148
4.8.3.4. Desorción Clorpirifos.....	150
4.8.4. Agroquímico lambdacialotrina (LC).....	153
4.8.4.1. Espontaneidad del proceso de adsorción.....	153
4.8.4.2. Influencia de la temperatura en la adsorción.....	154
4.8.4.3. Termodinámica del proceso.....	160
4.8.4.4. Desorción.....	161
4.9. Conclusiones.....	165
4.10. Bibliografía.....	166
5. Mitigación.....	172
5.1. Introducción.....	173
5.1.1. Tratamientos biológicos (biorremediación).....	176
5.1.2. Tratamientos fisicoquímicos.....	177
5.1.3. Tratamientos térmicos.....	178
5.1.4. Adición de enmiendas.....	179
5.2. Materiales y métodos.....	180
5.2.1. Cascarilla del Arroz.....	180
5.2.2. Estudios de propiedades superficiales del suelo con el agregado de cascarilla de arroz.....	183
5.2.2.1. Materiales.....	183

Índice

5.2.2.2. Reactivos.....	183
5.2.2.3. Tratamiento de la cascarilla de arroz.....	184
5.2.2.4. Análisis de carbono orgánico (CO).....	185
5.2.2.4.1. Reactivos.....	185
5.2.2.4.2. Procedimiento de análisis.....	186
5.2.2.5. Análisis de capacidad de intercambio del suelo (CIC).....	186
5.2.2.5.1 Reactivos.....	186
5.2.2.5.2. Procedimiento de análisis.....	187
5.3. Estudios de adsorción.....	189
5.4. Estudios de desorción.....	189
5.5. Resultados y discusión.....	189
5.5.1. Propiedades fisicoquímicas de los suelos con enmienda.....	190
5.5.2. Influencia de la dosis de adsorbente en la adsorción.....	192
5.5.3. Modelos de adsorción.....	195
5.5.4. Desorción.....	200
5.5.5. Modelos de desorción.....	205
5.6. Conclusiones.....	209
5.7. Bibliografía.....	210
6. Conclusiones.....	213

RESUMEN

La creciente densidad de población mundial, requiere de tecnología que optimice el uso de recursos y producción sobre una misma superficie, entre esas tecnologías se encuentran los agroquímicos. El arroz es el principal alimento en muchas culturas y constituyendo más de un tercio de la base alimentaria de la población mundial. En la Argentina la principal provincia productora de arroz es Corrientes con una producción de 91.500 Ha. Los agroquímicos son moléculas destinadas a la protección de los cultivos de diferentes insectos, malezas y enfermedades que afectan a los mismos, disminuyendo su rendimiento por hectárea. Hay diferentes tipos de agroquímicos, están los insecticidas para combatir todos los diferentes géneros de insectos, los fungicidas para combatir los diferentes géneros de hongos y los herbicidas para combatir los diferentes géneros de malezas que compiten con los cultivos. Deben ser utilizados en forma correctas los agroquímicos para que no produzcan daños al medioambiente y a los seres humanos, los mecanismos de pérdida de los mismos pueden ser por transporte por el viento y, agua, ser transportado a las napas freáticas de agua por lixiviación y también en los propios alimentos si no se respeta el periodo de carencia. El arroz no es excepción en la utilización de agroquímicos dado que en el mismo se utilizan todos los tipos de agroquímicos dependiendo de la adversidad que se presente. Dentro de la amplia variedad de agroquímicos utilizados en el cultivo de arroz se trabajaron en esta tesis tres de los mismos, dos insecticidas uno de la familia de los insecticidas fosforado el clorpirifos y otro de la familia de los piretroides lambdacialotrina, y un tercero del tipo herbicida selectivo el cyhalofop n – butil, selectivo para el capín de arroz (*Echinochloa crus-galli*) una de las principales malezas del arroz. Uno de los objetivos de este trabajo es la implementación de una metodología analítica que permita la determinación de estos analito en matrices de suelo y agua para su estudio. Mediante la implementación de la extracción en fase sólida,

se permitió obtener una selectividad del analito que se quería determinar, eliminar las impurezas en el extracto a analizar y también disminuir los valores de los límites de detección como así también el de cuantificación, siendo los límites de cuantificación para el cyhalofop n - butil de 0,0020 mg L⁻¹, clorpirifós 0,0016 mg L⁻¹ y la lambdacialotrina de 0,0010 mg L⁻¹. Al mismo tiempo se probó diferentes solventes, para tener un mayor porcentaje de recuperación en el momento de la elución del cartucho de extracción en fase solida (SPE) y obteniéndose los mayores porcentajes de recuperación con el metanol para el cyhalofop n – butyl, el hexano para la lambdacialotrina y el acetonitrilo para el clorpirifós. De los estudios de cinética de degradación en agua se vio que la velocidad de hidrólisis de los tres agroquímicos sigue una cinética simple de primer orden para el rango de 0,5 a 2 mg L⁻¹ para el cyhalofop n – butyl, y de 1 mg L⁻¹ para el clorpirifós y lambdacialotrina. Las energías de activación de la reacción son bajas para los tres agroquímicos, indicando que se trata de una reacción sencilla y fácil de producirse, y coincide con los bajos tiempos de vida media de estos herbicidas. También indica que el estado de transición estaría solvatado disminuyendo así la barrera de activación. De acuerdo a la energía de activación el orden de reactividad a pH ácido es cyhalofop n-butyl > lambdacialotrina > clorpirifós. Como estamos en solución la entalpia nos da una idea de la barrera de activación, y llegamos a la misma conclusión cuando analizamos Arrhenius, que es una reacción que ocurre fácilmente. Pero lo más importante es el gran valor negativo de la entropía que nos indica que el estado de transición se encuentra ordenado y solvatado, facilitando así la reacción. Esto nos permite postular que el solvente es relevante en la reacción. Existen diferencias significativas en la persistencia de plaguicidas entre los diferentes compuestos estudiados, siendo el siguiente orden el de menor duración fue el cyhalofop n – butil, le sigue la lambdacialotrina y por último el clorpirifós en las condiciones a las que se realizó la experiencia en

agua. Respecto a los estudios de adsorción y desorción, se probaron cuatro modelos de isothermas de adsorción y son los modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin, y Dubinin-Radushkevich. Del estudio de dichos modelos se desprende que el modelo de Temkin es el que mejor se ajusta para describir la adsorción de los tres agroquímicos, siendo las mismas isothermas de tipo L, lo que pone de manifiesto una elevada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato hasta que el sustrato se satura. El valor de energía de adsorción de los tres agroquímicos en estudio, pone de manifiesto una adsorción esencialmente química. Se pone de manifiesto que la tasa de adsorción de estos tres agroquímicos en estudio, revela que los suelos contaminados por estos, puede actuar como fuente secundaria de contaminación. Se realizó estudios de mitigación con cascarilla de arroz y se probó dos concentraciones, 25 y 50 % de cascarilla de arroz en mezcla con suelo, de dichos estudios se desprende que el agregado de la cascarilla de arroz aumenta la adsorción de los plaguicidas y disminuye la cantidad desorbida, quedando el plaguicida retenido en el suelo para ser degradado por los microorganismos, impidiendo su lixiviación, protegiendo de esa manera la capa freática, de los modelos de adsorción se vio que la isoterma de Langmuir es el modelo que mejor describe la adsorción de los plaguicidas estudiados en el suelo enmendado con 25% de cascarillas de arroz y el de Temkin para el que se utilizó 50 % cascarilla. Al igual que el suelo sin enmendar las isothermas son de tipo L, lo que pone de manifiesto una elevada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en la fase inicial de la adsorción, hasta que el sustrato se satura.

ABSTRACT

The increasing density of world population requires technology that optimizes the use of resources and production on the same surface, among these technologies are agrochemicals. Rice is the main food in many cultures and it constitutes over a third of the food base of the world population. In Argentina, the main rice-producing province is Corrientes with a production of 91,500 hectares. Agrochemicals are molecules designed to protect crops from different insects, weeds, and diseases that affect them, but it reduces their efficiency per hectare. There are different types of agrochemicals, for example insecticides which combat all the different types of insects, fungicides which combat different types of fungi and herbicides that combat another type of weeds comparing with crops. Agrochemicals must be used correctly so that they do not cause damage to the environment and to human beings. Loss of mechanisms can be by transport because of the wind and, water, can be transported to the water table by leaching and also in the food itself if the withdrawal period is not respected. Rice is not the exception in the use of agrochemicals since that all types of agrochemicals are used in it depending on the adversity that occurs. Within the wide variety of agrochemicals used in rice cultivation, three of them were worked in this thesis, two insecticides, one from the family of phosphorous insecticides, chlorpyrifos, and another from the family of pyrethroids, lambda-cyhalothrin, and a third from selective herbicide type cyhalofop n – butyl, selective for rice weed (*Echinochloa crus-galli*), one of the main rice weeds. One of the objectives of this work is the implementation of an analytical methodology that allows the determination of these analytes in soil and water matrices for their study. Through the implementation of solid phase extraction, it was possible to obtain a selectivity of the analyte which was wanted to be determined, to eliminate the impurities in the extract to be analyzed and also to reduce the values of the detection limits as well as that of quantification, being the limits of quantification for cyhalofop n -butyl of 0.0020 mg L⁻¹, chlorpyrifos 0.0016 mg L⁻¹ and lambda-cyhalothrin of 0.0010 mg L⁻¹. At the same time, different solvents were tested with the highest recovery percentage at the time of elution from the solid phase extraction (SPE) cartridge, and it obtains the highest recovery percentage with methanol for cyhalofop n-butyl, hexane for lambda-cyhalothrin. And acetonitrile for chlorpyrifos. From the degradation kinetics studies in water, it was seen that the hydrolysis rate of the three agrochemicals follows a simple first-order kinetics for

the range of 0.5 to 2 mg L⁻¹ for cyhalofop n-butyl, and 1 mg L⁻¹ for chlorpyrifos and lambda-cyhalothrin. The activation energy of the reaction is low for the three agrochemicals, indicating that it is a simple and easy reaction to occur, and coincides with the low half-life of these herbicides. It also indicates that the transition state would be solvated, so that it lowers the activation barrier. According to the activation energy, the order of reactivity at acidic pH is cyhalofop n-butyl > lambda-cyhalothrin > chlorpyrifos. Since we are in solution, enthalpy gives us an idea of the activation barrier, and we come to the same conclusion when we analyze Arrhenius, which is a reaction that occurs easily. However, the most important thing is the great negative value of the entropy that indicates the transition state is ordered and solvated, and it also provides the reaction. This allows us to postulate that the solvent is relevant in the reaction. There are significant differences in the persistence of pesticides between the different studied compounds. The following order was the one with the shortest duration was cyhalofop n-butyl, lambda-cyhalothrin and finally chlorpyrifos under the conditions in which the experiment was carried out in water. Regarding the adsorption and desorption studies, four adsorption isotherm models such as the Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich models were tested with respect to the experimental data obtained. From the study of these models, it can be deduced that the Temkin model is the one that best fits to describe the adsorption of the four agrochemicals, being the same L-type isotherms, which shows a high affinity between the adsorbent and it adsorbs until the substrate becomes saturated. The values of adsorption energies for the three agrochemicals indicates that it is a simple and easy to occur, and coincides with the low half-life of these herbicides. According to the adsorption energy, the order of reactivity at acidic pH is cyhalofop n-butyl > lambda-cyhalothrin > chlorpyrifos. There are significant differences in the persistence of pesticides between the different compounds studied, the following order being the one with the shortest duration was cyhalofop n-butyl, lambda-cyhalothrin and finally chlorpyrifos under the conditions in which the experiment was carried out in water. Regarding the adsorption and desorption studies, four adsorption isotherm models such

as the Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin- Radushkevich models were tested with respect to the experimental data obtained. From the study of these models, it can be deduced that the Temkin model is the one that best fits to describe the adsorption of the four agrochemicals, being the same L-type isotherms, which shows a high affinity between the adsorbent and adsorbent until the substrate becomes saturated. The number of adsorption energy of the three studied agrochemicals reveals an essentially chemical adsorption. It is shown that the adsorption rate of these three studied agrochemicals reveals that the contaminated soils can act as a secondary source of contamination. Mitigation studies were carried out with rice husks and two concentrations were tested, 25 and 50% of rice husks mixed with soil. From these studies, it can be deduced that the addition of rice husks increases the adsorption of pesticides and decreases the amount desorbed, leaving the pesticide retained in the soil to be degraded by microorganisms. It prevents its leaching, so it protects the water table from the adsorption models; it was seen that the Langmuir isotherm is the model that best describes the adsorption of the pesticides studied in the amended soil with 25% rice husks and that of Temkin for which 50% husks were used. In the graphical representation, it was seen that the isotherms are L-type, which shows a high affinity between the adsorbent and the adsorbate in the initial phase of the adsorption, until the substrate is saturated.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Capítulo 1: Introducción

1.1. Generalidades, producción de arroz en el mundo y en la Argentina

El arroz es el alimento primordial en muchas culturas, constituyendo la base alimentaria de más de un tercio de la población mundial. Por su importancia, además de cultivarse y consumirse en los cinco continentes, ocupa el segundo lugar, detrás del maíz, en la producción mundial de granos (De Bernardi, 2019).

El cultivo del arroz es uno de los más importantes a nivel mundial considerando el área de cultivo y el número de personas que dependen de él. Globalmente ocupa una superficie de aproximadamente 145 millones de hectáreas, cerca de una décima parte de la tierra arable, mientras que en los países asiáticos ocupa la tercera parte del área cultivada (Ferrero y Tinarelli, 2008).

Según la FAO, la producción mundial en 2019 se habría establecido en 771,1 mill.t⁻¹ (512 mill.t⁻¹ base arroz blanco), un 0,5% menos que el año anterior. De ese volumen, el 90% del consumo se concentra en el continente asiático y en menor medida en algunos países de África, donde se experimenta el mayor crecimiento de su consumo como consecuencia del crecimiento demográfico. La Provincia de Corrientes es quien continúa liderando la superficie cultivada con 91.500 ha., le sigue en orden de importancia Entre Ríos con 56.100 ha. Cabe señalar que esta Provincia, ha tenido una reducción constante del área sembrada desde la campaña 2015/16, y paradójicamente se encuentra con una capacidad industrial instalada para procesar hasta 1,6 mill. t⁻¹ de arroz, lo que enmarca que tiene las condiciones estructurales para reactivar su industria de forma inmediata de darse un mejor contexto. En menor medida le siguen Santa Fe con 26.200 ha, Formosa con 9.000 ha y Chaco con 4.000 ha (De Bernardi, 2019).

Capítulo 1: Introducción

En el mundo el Arroz se cultiva principalmente de dos formas, la primera, arroz de “Secano”, se lo trabaja como si fuera un cultivo común (maíz o sorgo). Esta forma de producir arroz, generalmente se realiza en aquellas regiones en las que llueve mucho (1800 a 2500 milímetros anuales), y se aprovechan esas grandes cantidades de agua que caen para lograr la producción. Los rendimientos con esta forma de cultivo, rara vez superan los 4000 kg ha⁻¹, luego está el arroz de “Riego”, es la forma más común y eficiente de cultivar arroz, y a pesar de que existen algunas diferencias entre las distintas regiones, se inundan las chacras al menos por 90 días durante el ciclo. Los rendimientos que se logran con arroz de riego pueden superar los 10.000 kilogramos por hectárea, toda la producción de arroz que se realiza en Argentina, se hace bajo riego por inundación. El hecho de que la planta de arroz pueda permanecer varios meses inundada y no morir por falta de aire en sus raíces, se debe a que tiene un tejido especial que le permite transportar el oxígeno desde las hojas hacia las raíces. El arroz no es una planta acuática, se adapta a la inundación, pudiendo vivir tanto en suelos inundados como en suelos sin inundar. Por la importancia que tiene el agua en la producción de arroz, se intentará a continuación transmitir algunos conceptos básicos de manejo del riego; los componentes del sistema de conducción y distribución de agua en la chacra, y la necesidad de agua de la planta según su tamaño, el agua tiene gran importancia en el cultivo de arroz, además de ser un elemento fundamental para la vida de la planta, afecta a los productos que se usan para producir arroz (Fertilizantes y herbicidas), en el control de plagas, malezas y otras causas adversas como bajas temperaturas en periodos importantes como la floración y la aparición de algunas enfermedades (Kraemer *et al.*, 2005).

Capítulo 1: Introducción

1.2. Agroquímicos

El rendimiento de la producción se ve afectado negativamente por organismos nocivos, por lo tanto, es fundamental proteger los diferentes cultivos de dichas plagas con el fin de evitar una disminución del rendimiento de los cultivos o daños a la producción y así garantizar la cantidad y calidad de los productos cosechados y la productividad agrícola (Struik y Kropff, 2003)

El uso de productos fitosanitarios, también denominados, pesticidas, plaguicidas o agroquímicos, es la práctica más común para la protección de los cultivos de las plagas o pestes (Guest y Shwartz, 2003).

1.3. Definición de Agroquímico

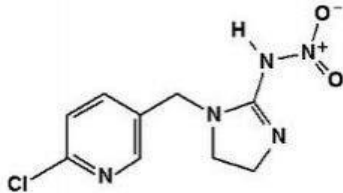
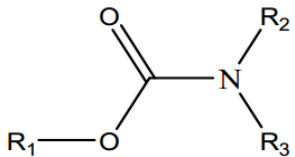
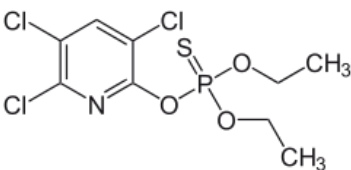
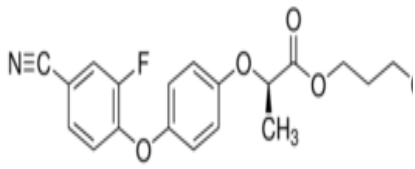
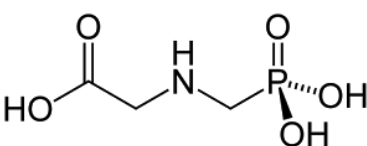
Un agroquímico es cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales, o que pueda administrarse a los animales para combatir ectoparásitos (FAO, 1997). Las características físico-químicas de los pesticidas son considerablemente diferentes, pueden presentar carácter ácido, básico o neutro, ser volátiles o no, poseer diferente polaridad, entre otros. Estos compuestos pueden contener en su estructura halógenos, fósforo, azufre y nitrógeno que permiten la detección selectiva de estos compuestos (Alder *et al.*, 2006).

1.4. Clasificación de Agroquímicos

Los agroquímicos se pueden clasificar de diversas maneras por su estructura química, sus funciones, por su modo de absorción etc. En la tabla 1 se muestra las familias más representativas.

Capítulo 1: Introducción

Tabla 1. Estructura y ejemplo de las principales familias de agroquímicos.

FAMILIA	ESTRUCTURA	FUNCIÓN	EJEMPLO
Piretroides		Insecticida	Lambdacialotrina
Carbamatos		Insecticida	Carbaril
Fosforados		Insecticida	Clorpirifós
Fenoxi		Herbicida Selectivo de Arroz	Cyhalofop n- butil
Aminofosfonato		Herbicida no selectivo	Glifosato

Según la finalidad se clasifican en herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematicidas entre otros.

Capítulo 1: Introducción

La Organización Mundial de la Salud (OMS) clasifica a los pesticidas según su peligrosidad o grado de toxicidad aguda, definida esta como la capacidad del plaguicida de producir un daño agudo a la salud a través de una o múltiples exposiciones, en un periodo de tiempo relativamente cortos. La toxicidad se mide a través de la dosis letal media (DL50) o de la concentración letal media (CL50) en determinadas especies animales. Ambos parámetros varían conforme a múltiples factores como la presentación del producto (sólido, gel, líquido, gas, polvo, entre otras), la vía de entrada (oral, dérmica, respiratoria), la temperatura, la dieta, la edad o el sexo (World Health Organization, 2009).

1.5. Destino de los agroquímicos

Se estima que menos del 45% de los pesticidas aplicados alcanza los cultivos y menos del 0,1% llega al organismo objetivo; el resto se incorpora al medio ambiente contaminando suelos, agua, aire o simplemente actúa sobre un organismo no objetivo. Según sus características físico-químicas, pueden persistir por largos períodos en un ecosistema y por esta propiedad de persistencia, pueden incluso entrar en la cadena alimenticia, sufrir biomagnificación y acumularse en tejidos grasos del organismo, llegando a concentraciones mayores que las que se encuentra en el ambiente (Arias-Estévez *et al.*, 2008).

Aún en las mejores condiciones de uso, los pesticidas generan residuos que pueden persistir en el ambiente, así como en los alimentos. Un residuo de plaguicida es cualquier sustancia presente en alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales como consecuencia del uso de un plaguicida. El término incluye cualquier derivado de

Capítulo 1: Introducción

plaguicida, como productos de conversión, metabolitos y productos de reacción y las impurezas consideradas de importancia toxicológica (FAO, 1997). (Ver tabla 2)

Tabla 2. Límites máximos permitidos de los agroquímicos y sus metabolitos.

Agroquímico	Aguas	Suelo
	ppm (mg L ⁻¹) ¹	ppm (mg L ⁻¹)
Cyhalofop n- butil	No Existe	0,01
Clorpirifós	No existe	0,01
Lambdacialotrina	0,20	0,01
Ácido Cyhalofop	No existe	0,01
0- (3,5,6-piridil) O-etilfosforotioico	No existe	0,01
(Z) -3- (2-cloro-3,3,3-trifluoropropenil) -2,2-dimetilciclopropano.	No existe	0,01

1- Resolución del SENASA 256/2003 y 934/2010

Para el caso del suelo no existe valores de referencias, pero se toma como límite máximo para todos los agroquímicos y sus metabolitos el valor máximo de 0,01 mg Kg⁻¹ establecido por el Codex Alimentarius.

1.6. Uso de agroquímicos en el cultivo del arroz

El uso de agroquímicos en cultivos de arroz se hace, ante la búsqueda constante de un aumento de la productividad y maximización de las ganancias, la agricultura utiliza una alta carga de agroquímicos. El cultivo de arroz no escapa a esta problemática, fundamentalmente en lo que respecta al uso de herbicidas. La selección del método de control de plagas normalmente se realiza en base a tres criterios; 1)- aquellos pesticidas

Capítulo 1: Introducción

permitidos para uso en determinado cultivo, 2)- el tipo de plaga que se quiere combatir y 3)- la estimación de eficiencia, costo e impacto ambiental. Teniendo en cuenta la producción sustentable y los altos niveles de competitividad que se requieren en la agricultura, al momento de elección del método a emplear para el manejo de plagas, en general se impone el factor económico al ambiental. De todas maneras, los agroquímicos utilizados en cada país varían según el sistema de cultivo, el clima y las prácticas realizadas por los agricultores, pero en general se basa en un gran uso de herbicidas para controlar malezas, seguido por fungicidas e insecticidas. Se estima que, sin un adecuado control de malezas las pérdidas de este cultivo pueden llegar a ser del 90 % (Ferrero y Tinarelli, 2008).

En cultivos de arroz, el control de malezas se establece según el grado de infección y las condiciones de siembra. El uso de herbicidas varía considerablemente en diferentes países; por ejemplo, en cultivos de arroz en Japón se realizan más de 2 aplicaciones de herbicidas, mientras que en Filipinas solo la mitad del área sembrada es tratada y en Bangladesh donde las labores rurales son baratas, los herbicidas se usan en baja cantidad, eliminando las malezas de forma manual (Naylor, 1996).

Actualmente existe la tendencia de minimizar el uso de insecticidas para evitar la resistencia. Pero, en áreas tropicales, el control de insectos de arroz todavía depende del uso de insecticidas sistémicos y de contacto. El tratamiento con fungicidas puede realizarse en la semilla para reducir la incidencia de enfermedades provocadas por hongos o durante el almacenamiento de los granos una vez cosechados. Las estrobilurinas, el triciclazol, isoproturón, tebuconazol y procloraz son los fungicidas más utilizados para el control del hongo. En los últimos años se ha intentado desarrollar variedades de arroz resistentes a patógenos de forma de disminuir el uso de productos fitosanitarios (Ferrero

Capítulo 1: Introducción

y Tinarelli, 2008). Durante el almacenamiento del grano, fenitrotión, malatión y deltametrina son utilizados para el tratamiento de los silos de almacenamiento. El único herbicida que se aplica a nivel mundial en cereales y en gran cantidad es el glifosato (Pareja *et al.*, 2011).

1.7. Contaminación de los agroquímicos en el ambiente

La contaminación por compuestos orgánicos en el medio edáfico causa impactos relevantes. Ello depende de la naturaleza del contaminante, de que el mismo pueda ser transferido a especies vegetales o a otros organismos vivos, y también pueda ser lixiviado hacia el medio hidrosférico. El origen de la contaminación orgánica en el suelo es diverso, pero la fuente más importante es la aplicación directa de agroquímicos para el control de plagas. Otro origen común de contaminación son los vertidos accidentales o los producidos por una mala gestión a lo largo de años de actividad en industrias, cuya evacuación de residuos sólidos contamina las zonas próximas alrededor del lugar donde se ha realizado la actividad industrial (Domènech, 1995).

Ello dibuja un escenario en el que la contaminación por compuestos orgánicos está bastante extendida, porque el uso de esas sustancias se realiza en amplias zonas del planeta y, sobre todo, porque algunas de ellas son muy inertes químicamente, se transfieren a distintas fases y recorren grandes distancias a través de diferentes mecanismos de transporte (Figueruelo y Dávila, 2004).

Una vez en el suelo el contaminante orgánico puede sufrir varios procesos, como ser volatilización, adsorción, deposición, lixiviación, escorrentía superficial y degradación. Básicamente, el contaminante sufre cierto grado de retención, tanto en las fases sólidas minerales como en las orgánicas, cuya extensión depende de su funcionalización química.

Capítulo 1: Introducción

Esta retención inmoviliza al contaminante, lo que impide su transferencia a otros medios y retarda, en principio su degradación. La degradación ocurre, sobre todo, en los medios fluidos: atmósfera y la hidrósfera. En la atmósfera, a la que accede por volatilización, el contaminante sufre procesos de degradación causados por reacción de fotólisis u oxidación química por intervención de radicales hidroxilos atmosféricos (Marín y Rodríguez Mellado, 2001).

En la disolución del suelo, a la que el contaminante accede por disolución, el compuesto, según su naturaleza química, sufre procesos de hidrólisis o de oxidación – reducción, atendiendo al estado redox del suelo. No obstante, la principal vía de degradación del contaminante orgánico en el suelo se da a través de procesos de biodegradación, debido a la relativamente elevada cantidad de microorganismos que catalizan diversas reacciones químicas en el medio edáfico (Armstrong *et al.*, 1967).

A pesar de que los contaminantes acceden a la atmósfera y a la hidrósfera por volatilización y disolución, hay que tener en cuenta otra vía importante que es la sorción en las partículas coloidales, ya sea por fenómenos de erosión del suelo o por el arrastre de partículas edáficas corrientes superficiales o a los acuíferos subterráneos. De manera que aquellos contaminantes de muy baja solubilidad, y que por lo tanto están asociados a las fases sólidas presentan un cierto grado de movilidad cuando se incorporan a los coloides del suelo. Un destino importante de los contaminantes en el suelo es la sorción a las fases sólidas minerales y orgánicas. Para compuestos orgánicos hidrofílicos con $\log K_{OC}$ inferior a 1, siendo K_{OC} la constante de adsorción al carbono orgánico, la retención en la fase sólida proviene de su adsorción química a través de interacciones puentes de hidrogeno con los grupos hidroxilo de óxidos y silicatos de la fracción arcillosa y con los grupos carboxilo y fenólico de la fracción húmica del suelo. Estas interacciones son

Capítulo 1: Introducción

relevantes para compuestos orgánicos con grupos funcionales ácido carboxílico, alcohol, amino y carbonilo (Cornejo y Jamet, 2000).

Una interacción más fuerte se da con el establecimiento de enlaces de coordinación con las fases minerales y orgánicas a través de puentes metálicos. Este es un mecanismo importante de retención para compuestos orgánicos que en su molécula tengan átomos que dispongan de pares de electrones no compartidos como, N, O, P o S. Estos ceden los electrones a cationes metálicos (Al, Fe, Mn, Cu, etc.) previamente coordinados a las fases minerales o al humus del suelo. También cabe considerar la adsorción física como mecanismo de retención del contaminante en el suelo. Este tipo de asociación es relevante para aquellos contaminantes orgánicos cargados y de bajo volumen molecular, de esta manera presentan la suficiente densidad de carga para competir con los cationes metálicos por los sitios de intercambio. Los compuestos hidrofóbicos, con un $\log K_{OA}$ superior a 4, son muy poco solubles, a la vez que afines a la materia orgánica del suelo, con lo cual se concentran en esta fase. Así, aquellos suelos con una proporción suficiente de materia orgánica inmovilizarán al contaminante. La cantidad necesaria para absorber el contaminante depende, de la hidrofobicidad del contaminante y del área superficial del suelo (Domènech, 1995).

Un mecanismo importante de eliminación del contaminante del suelo es la volatilización, ya sea de las moléculas sorbidas en las fases sólidas o de las moléculas disueltas en la disolución del suelo. El parámetro fisicoquímico que define en mayor medida la capacidad de una sustancia para volatilizarse es la presión de vapor. La presión de vapor es una magnitud termodinámica que corresponde a la presión que ejerce un gas en equilibrio con su fase pura condensada más estable a la temperatura indicada. La exigencia de equilibrio exige que el sistema considerado sea cerrado, que precisamente

Capítulo 1: Introducción

es una situación que no ocurre en la naturaleza, donde todos los sistemas ambientales son abiertos. A pesar de ello, la presión de vapor es una magnitud que puede relacionarse con la tendencia de un contaminante a escapar hacia la fase gas. El hecho de que muchos contaminantes tengan presiones de vapor muy bajas no significa que las pérdidas en el suelo por volatilización sean despreciables (Day *et al.*, 1968).

El proceso de volatilización de un contaminante en un medio está sometido a un control cinético y no termodinámico. Este control cinético viene determinado por varios factores que dependen de: a) el compuesto, como su presión de vapor, su solubilidad, el coeficiente de difusión o las constantes de adsorción en las distintas fases; b) el suelo, como la humedad, el contenido de materia orgánica, la constitución de la fase sólida mineral, la porosidad; c) el medio ambiente, como la renovación del aire, la pluviosidad, la temperatura, etc. Aquellos contaminantes de bajo peso molecular, y por lo tanto de pequeño volumen, presentan elevadas presiones de vapor y tienden a ser poco hidrófobos. Si además son poco polares, su solubilidad en agua es baja. Estos contaminantes serán los más volátiles. Por el contrario, los contaminantes orgánicos muy funcionalizados podrán ser fuertemente adsorbidos en las fases sólidas o se disolverán en la disolución del suelo, con lo que la tendencia a volatilizarse será menor. El ritmo de la volatilización también es bajo para aquellos contaminantes muy hidrófobos, que habitualmente presentan pesos moleculares elevados, dado que su presión de vapor es muy baja y tienden a asociarse fuertemente a la materia orgánica. La humedad del suelo es un factor importante que incide en la tendencia del contaminante a volatilizarse. Para aquellos que están muy funcionalizados que interactúan con las fases sólida del suelo por establecimiento de uniones químicas, el grado de volatilización del contaminante se incrementa cuando aumenta la humedad del suelo, puesto que las moléculas de agua

Capítulo 1: Introducción

desplazan a las del compuesto orgánico de los sitios de adsorción, favoreciendo su escape a la fase gas. Por el contrario, en suelos áridos el contaminante persiste en el suelo ocupando sitios de adsorción. Cuando la contaminación es superficial y el compuesto orgánico es resistente a la degradación, se ha observado que la velocidad de volatilización sigue una cinética de primer orden, en la que la velocidad de eliminación del contaminante es proporcional a la concentración de este en el suelo en un tiempo determinado. La volatilización es un fenómeno que contribuye a la movilización del contaminante, pues se transfiere a la atmósfera, donde puede recorrer grandes distancias incorporadas al movimiento de las masas de aire, según su inercia química. Otro mecanismo de movilización del contaminante en el suelo es su incorporación a la disolución del suelo, con lo que es transferido a la hidrosfera, ya sea por infiltración al acuífero subterráneo o por incorporación a la escorrentía superficial. En este sentido, la solubilidad del contaminante es la que determina la movilización de éste a través del medio hidrosférico. Como parámetro para la movilidad se utiliza el índice de movilidad ($IM = \log P_{vS} / K_{CO}$), este índice oscila entre valores < 5 para contaminantes inmóviles y > 5 para extremadamente móviles. En la hidrosfera, el origen de la contaminación proviene principalmente del lavado de contaminantes presentes en el suelo: disueltos en la disolución del suelo o en las escorrentías superficiales, o bien incorporados en las partículas coloidales. La entrada por vía atmosférica por deposición seca o húmeda es otra de las vías de incorporación a la hidrosfera, sobre todo en los grandes reservorios, como lagos o mares. Los vertidos directos de aguas residuales de núcleos urbanos o los vertidos accidentales de actividades que se desarrollan in situ son otras causas de contaminación del medio hidrosférico. El contaminante en el medio acuático sufre diversos procesos similares a los que suceden en el medio edáfico, sin embargo la

Capítulo 1: Introducción

importancia relativa entre los procesos es distinta. Las sustancias insolubles, aquellos contaminantes orgánicos poco funcionalizados y muy hidrofóbicos, tenderán a sorberse a las fases sólidas del medio, consistentes en las partículas minerales y orgánicas procedentes de la erosión del suelo incorporados en las escorrentías superficiales (Ferreira *et al.*, 2002). Al igual que en el medio edáfico, en los reservorios hidrosféricos la volatilización también es un mecanismo importante de eliminación de contaminantes. En este caso la magnitud fisicoquímica de relevancia para predecir la volatilidad del contaminante es la constante de Henry. Por otra parte, el contaminante puede sufrir degradación tanto química como biológica. En las aguas superficiales el contaminante puede fotolizarse u oxidarse, puesto que en esas zonas del reservorio la incidencia de la luz es importante y el intercambio de oxígeno atmosférico asegura la presencia de este elemento disuelto a concentración suficiente para degradar oxidativamente el contaminante. En este medio son importantes los procesos de hidrólisis, tanto en las aguas superficiales como en las profundas. Hace más de tres mil años que se usan los pesticidas químicos para el control de las plagas, y de organismos no deseados. Se han ido aplicando distintos compuestos para diferentes aplicaciones: insecticidas para matar insectos, herbicidas para el control de la maleza, fungicidas para inhibir el crecimiento de hongos, bactericidas para eliminar bacterias, etc. En la antigüedad se utilizaban productos naturales para el control de las plagas, y ha sido en los últimos años cuando ha habido un gran desarrollo y una aplicación de los productos químicos sintéticos. Estos compuestos orgánicos se caracterizan por una gran especificidad de su acción y porque cada vez se ha de aplicar menos cantidad por superficie de terreno para llevar a cabo el mismo objetivo. El pesticida no se aplica puro, sino incorporado en una formulación, en la que, además del principio activo (el pesticida), contiene un coadyuvante que incrementa la actividad

Capítulo 1: Introducción

del pesticida por medio de la alteración de sus propiedades y un componente de soporte para vehicularlo. Habitualmente, el pesticida se aplica directamente al suelo o bien por deposición aérea. Por ello, el medio receptor del pesticida es el suelo, donde se reparte entre las distintas fases de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas. Así, el pesticida puede transferirse a otros medios, en particular al medio hidrosférico, según su solubilidad, o al medio atmosférico, según su volatilidad. También, cabe señalar que el pesticida puede asociarse a las partículas coloidales del suelo, lo cual implica su movilización hacia los medios hidrosférico (por arrastre o percolación) o atmosférico (por erosión). La estabilidad química del pesticida determinará la posibilidad de transferirse a otros sistemas ambientales y de difundirse a lugares lejanos del punto donde fue aplicado. Esto supone, dependiendo de la toxicidad del contaminante, un riesgo importante para la salud del ser humano y para la integralidad de poblaciones de organismos vivos, un riesgo que puede afectar a la biodiversidad de especies (Domènech y Peral, 2006).

Capítulo 1: Introducción

1.8. Objetivos

1.8.1. Objetivos Generales

El objetivo general es estudiar el comportamiento de los pesticidas utilizados en el cultivo de arroz a fin de determinar el impacto ambiental de la actividad arrocerá en la región y proponer estrategias de mitigación.

1.8.2. Objetivos específicos

- Implementar y validar la metodología para el análisis de los agroquímicos como el cyhalofop n-butyl, clorpirifos y lambda-cialotrina, en matrices como suelo y agua de suelo proveniente de cultivo de arroz.
- Evaluar el comportamiento de los tres agroquímicos en el agua con respecto a la cinética de degradación con dos variables en estudio el pH y la temperatura del agua.
- Evaluar el comportamiento de la adsorción y la desorción de los tres agroquímicos anteriormente citados en la muestra de suelo.
- Evaluar una estrategia de mitigación respecto a la adsorción y la desorción de los agroquímicos en el suelo con respecto a los diferentes niveles creciente de carbono orgánico proveniente de una fuente de subproducto de la elaboración, como la cascarilla de arroz.

Capítulo 1: Introducción

1.9. Bibliografía

Alder, L.; Greulich, K.; Kempe, G.; Vieth, B. (2006). Residue Analysis of 500 High Priority Pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS? *Mass Spectrometry Reviews*. Rev. 25, 838-865.

Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J. C.; Mejuto, L.; García-Río, L. 2008. The Mobility and Degradation of Pesticides in Soils and the Pollution of Groundwater Resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123, 247-260.

Armstrong D. E.; Chester, G.; Harris, J. G. 1967. Atrazine hydrolysis in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc*, 31, 61-66.

Codex Alimentarius, Comisión del Codex Alimentarius: Manual de procedimiento. 1997. In Secretaría del Programa Conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias, FAO, Roma.

Cornejo, J.; Jamet, P. 2000. Pesticide/Soil interactions: some current research methods. Paris. Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), 275-294.

Day, B. E; Jordan, L. S.; Jolliffe, V. A. 1968. The influence of soil characteristic on the adsorption and phytotoxicity of simazine. *WeedSci*. 1, 209-213.

De Bernardi, L. A. Desarrollo productivo y comercial del arroz. 2019. Subsecretaria de mercados agropecuarios. Ministerio de agricultura, ganadería y pesca.

Domènech, X. 1995. Química del suelo. Miraguano Ediciones, Madrid.

Capítulo 1: Introducción

- Domènech, X.; Peral, J. 2006. *Química Ambiental de Sistemas Terrestres*. Reverté Ediciones, Barcelona.
- Figueruelo, J.; Dávila M. 2004. *Química Física del medio ambiente*. Ed. Reverté, Barcelona.
- Ferrero, A.; Tinarelli, A. 2008. *Rice Cultivation in the E.U. Ecological Conditions and Agronomical Practices. Pesticide Risk Assessment in Rice Paddies Theory and Prattice*, Eds. Elsevier, Países Bajos, 1-2.
- Ferreira, J.A.; Martin-Neto, L.; Vaz, C.M.P.; Reginato, J. B. 2002. Sorption interactions between imazaquin and a humic acid extracted from a typical Brazilian Oxisol. *J. Environ. Qual.*, 31, 1665-1670.
- Guest, R.T.; Shwartz, P.H. 2002. Pest Management Issues on Minor Crops. In *Pesticides in Agriculture and the Environment*, Wheeler, W.B., Ed. Gaineville, Florida, 32.
- Kraemer, A.; Moulin, J. F.; Marín, A. R.; Kruger, D.; Herber, L. 2005. *Manual del aguador Arrocerero: Principios básicos para el Manejo del Riego en el cultivo de Arroz*, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, 24.
- Marín, R.; Rodríguez Mellado, J. M. 2001. Complexation mechanisms of trace elements in waters. *Tecnología del agua*, 21 (211), 58-66.
- Mc Bride, M. 1994. *Environmental Chemistry of Soil*. Oxford University Press. Nueva York.
- Naylor, R. 1996. Herbicide Use in Asian Rice Production: Perspectives from Economics, Ecology and the Agricultural Sciences. In *Herbicides in Asian Rice: Transitions*

Capítulo 1: Introducción

in Weed Management, Naylor, R., Ed. International Rice Research Institute: Manila, Filipinas, 2-35, 98.

Pareja, L.; Cesio, V.; Heinzen, H.; Fernández-Alba, A. R. 2011. Analytical Methods for Pesticide Residues in Rice. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 30 (2), 270-291.

Shibayama, H. 2001. Weeds and Weed Management in Rice Production in Japan. *Weed Biology and Management*. 1, 53-60.

Struik, P. C., Kropff, M. J. K. 2003. An Agricultural Vision. In *Pesticides: Problems, Improvements, Alternatives*, F. den Hond, P. G., N. M. van Straalen, Eds. Blackwell Science Ltd.: Oxford, Reino Unido. 15-25.

WHO. World Health Organization. 2009. The Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification. In WHO: Geneva, 54.

CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOS

Capítulo 2: Materiales y Método

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales.

- Material de vidrio de uso general y volumétrico clase A
- Tubos de centrifuga plásticos cónicos de 50 mL, marca Sterlin
- Micropipetas 0-200 μ L
- Jeringas Hamilton de 1 y 5 μ L
- Tamices de malla de acero de apertura de tamaño de 2 mm.
- Cartuchos de extracción en fase sólida (SPE) C-18 de Marca Bond-Elut, de 3 mL de capacidad de muestra y 200 mg de relleno

2.2 Reactivos

- Agua calidad nanogrado
- Acetonitrilo grado HPLC, J.T.Baker
- Hexano grado Pesticida, J.T.Baker
- Metanol grado HPLC, J.T.Baker
- Cloruro de calcio granular 5-15mm, pureza > 95 %, Merck
- Cloruro de potasio para análisis
- Ácido clorhídrico fumante 37 %, calidad proanálisis ISO, Merck.

Capítulo 2: Materiales y Método

- Acetato de Amonio, calidad proanálisis ACS, Merck.

- Agroquímicos:

3-C₉H₁₁Cl₃NO₃PS,O,O-dietil-O-[3,5,6-tricloro-2 piridinil] fosforotioato. Clorpirifos: estándar sólido de pureza > 98%, marca Sigma Aldrich.

(RS)- α -ciano-3-fenoxibencil(1RS,3RS)-3-[(Z)-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil]-2,2-dimetil ciclopropano carboxilato. Lamdacialotrina: estándar sólido de pureza > 99 %, de marca Sigma Aldrich.

Butyl (R)-2-[4-(4-cyano-2-fluorophenoxy) phenoxy] propionate. Cyhalofop n-Butyl, estándar sólido de pureza > 99 %, marca Sigma Aldrich.

2.3. Equipos

-Espectrofotómetro UV/Vis Boeco modelo S-26, con el software asociado.

- CG, cromatógrafo gaseoso marca Agilent modelo 7890 con inyector automatico, con el software asociado.

- Agitador orbital marca Bioamerican.

- Balanza analítica 40 SM-200As precisa

- Equipo de extracción al vacío.

- pHmetro portátil Hanna HI8424, calibrado con soluciones buffer: “BX 1628-1 solution tampon rouge pH 4,00 EM Science” y “BX 1633-1 buffer solution yellow pH 7,00 EM Science”

Capítulo 2: Materiales y Método

- Centrífuga Marca Rolco, con cabezal para tubos de 50 mL, capacidad de giro de 3.500 r.p.m.

- pH- metro equipado con un electrodo KCl – AgCl y microprocesador pMX 3000/Ph WTW.

- Estufa de precisión WTB, serie FED/EED con regulador de multifunción RD2

2.4. Muestras de suelo

2.4.1. Zona de estudios

Si bien el trabajo experimental se realizó a escala de laboratorio, las muestras de suelo provinieron de un paraje aledaño a la localidad de Perugorría en paraje Palmitas a una distancia de 30 Km de dicha localidad, el mismo se realizó en el campo perteneciente a Aníbal Michellod e Hijos S.R.L., con un historial de cultivo de arroz de 45 años. Se eligió un lote en el cual se iba a cultivar arroz y que el año anterior ya se había realizado dicho cultivo, se practicaron labranzas de preparación tales como pasado de rastra de disco a una profundidad de 10 cm, luego de pasado 15 días se procedió a la aplicación de herbicida no selectivo como el glifosato para la eliminación de malezas que germinaron en el transcurso de ese tiempo, dos días después se procedió a la siembra, a una profundidad de 2 cm, a una distancia de 1 cm entre plantas y 10 cm entre líneas. El muestreo fue realizado 10 días después de la pasada de rastra y 5 antes de la primera aplicación del herbicida no selectivo glifosato.

Capítulo 2: Materiales y Método

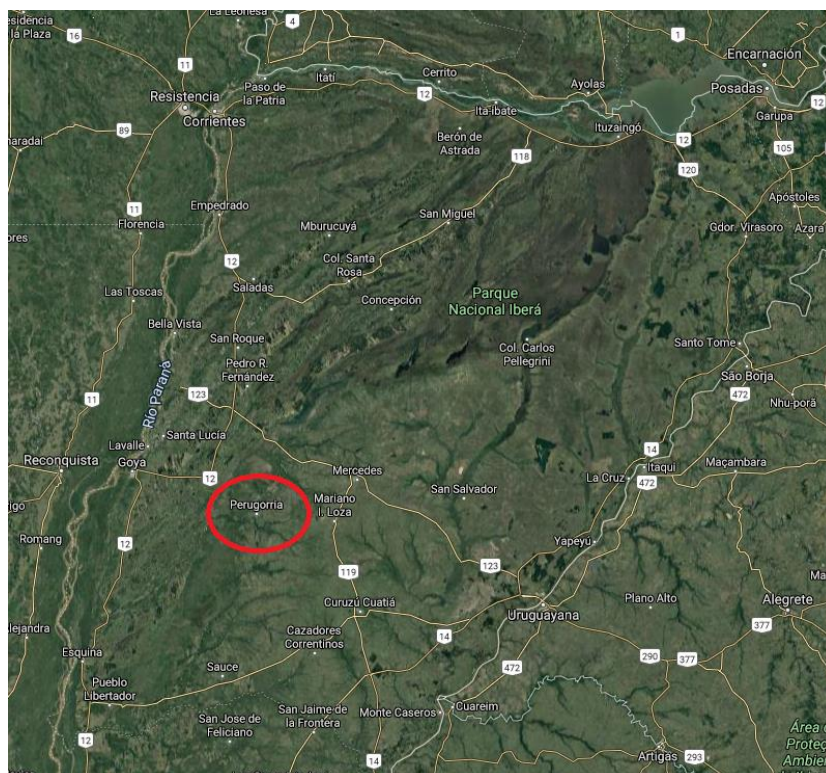


Figura 2.1. Ubicación en el mapa de corrientes la localidad de Perugorria El lote en estudio se encuentra ubicado en las coordenadas $29^{\circ}20'22.1''S$ y $58^{\circ}47'57.3''W$ como se mencionó anteriormente ubicado a 30 Km de la localidad de Perugorria.



Figura 2.2. Vista satelital del lote de donde se extrajo las muestras para los diferentes estudios de laboratorio.

Capítulo 2: Materiales y Método

En la Figura 2.2 vemos el lote en estudio desde una vista satelital, en el mismo se puede observar punto en rojo, son los lugares de donde se extrajo el suelo para los estudios. Las muestras se extrajeron con una pala y eliminando con un cuchillo de plástico todo aquel suelo que se encuentre por debajo de 10 cm, dado que el corte que realiza la rastra al suelo para luego invertir lo de abajo para que quede arriba, no va más que a esa profundidad, debido al sistema radicular alorrizo de la planta de Arroz no vas más que a esa profundidad sus raíces. Todas las muestras tomadas a una misma profundidad fueron colocadas en bolsas individuales de polietileno, para su traslado al laboratorio. Cada bolsa individual fue rotulada según el lugar de extracción de la muestra utilizando la nomenclatura del mapa de muestreo. La cantidad de suelo colectada por campaña fue de 1 kg por punto, de modo que en su totalidad las mismas sean representativas de todo el lote. Las muestras fueron trasladadas en conservadora con hielo a 4°C al laboratorio donde fueron conservadas a 4°C hasta su procesamiento.

2.4.2. Acondicionamiento de muestras

En el laboratorio se procedió a mezclar todas las muestras y elaborar una muestra compuesta para utilizarlo para el estudio.

La muestra compuesta se sometió al secado a temperatura ambiente, el secado se realizó en bandejas de plástico y en una habitación con aire acondicionado a una temperatura de 20°C de esta forma se garantiza el secado de la muestra en el ambiente seco y frío creado por el aire acondicionado. Una vez seca la muestra, se pasó por un tamiz de una apertura de 2 mm para proceder con los análisis físicos y químicos.

Capítulo 2: Materiales y Método

2.4.3. Análisis fisicoquímico del suelo

Los análisis físicos realizados fueron la textura y la conductividad eléctrica. Para el análisis de conductividad eléctrica se procedió a medir en solución acuosa con agua destilada, en una relación de suelo de 10 gramos de suelo y 25 mL de agua destilada. Para el análisis de textura se siguió el procedimiento según el método hidrométrico de Bouyoucos (Dewis y Freitas, 1970), que según la técnica seguida se obtiene la concentración porcentual de los componentes del suelo arena, limo y arcilla.

Reactivos.

Solución de calgon: Pesar 50 g de hexametáfosfato de sodio con 10 gramos de carbonato de sodio, y disolver en 1000 mL de agua destilada.

Procedimiento.

Pesar 50 g de suelo, y colocar en un vaso de precipitado de 1000 mL, agregar 200 mL de agua destilada y agitar hasta formar una suspensión, luego agregar 100 mL de solución de calgon al 5 % y agitar durante 20 minutos en agitador magnético. Transferir la suspensión a una probeta de 1000 mL y llevar a volumen con agua destilada, tratando de arrastrar todo el suelo del vaso y tomar la temperatura de la solución. Agitar el contenido de la probeta invirtiendo al menos 3 veces la probeta y con el extremo tapado con un tapón e inmediatamente que se deja d agitar colocar el hidrómetro y esperar 40 segundos antes de leer el nivel de suspensión (R_1) en este momento ya sedimentó la porción de arena. Luego sacar el hidrómetro hasta la próxima lectura, esperar dos horas y colocar cuidadosamente el hidrómetro tratando de no generar turbulencias en la suspensión, y registrar la lectura (R_2) y tomar la temperatura en el momento de esta lectura. Al mismo tiempo realizar un blanco, que el mismo se elabora agregando 100 mL de solución calgon

Capítulo 2: Materiales y Método

en 900 mL de agua destilada, introducir el densímetro y tomar la lectura, al mismo tiempo tomar lectura de temperatura.

$$S = \frac{(R - RL) - (0,36 * (20 - t))}{P} * 100$$

S = % del material en suspensión.

R= Lectura hidrométrica (g L⁻¹), R₁ y R₂.

R_L= Lectura del blanco calgon (g L⁻¹)

0,36 = factor de corrección por temperatura.

Cálculo de porcentaje de fracción mineral del suelo:

% Limo = (% de Limo + Arcilla) – (% de Arcilla)

% Arcilla = R₂ (% de arcilla)

% Arena = (100 – (% de arena + arcilla))

Tabla 2.1. Valores de porcentaje de arena, limo, arcilla y conductividad del suelo.

Conductividad	Arena	Limo	Arcilla
dS m ⁻¹	%	%	%
0,01 ± 0,007	67,30 ± 3,41	8,00 ± 3,02	24,70 ± 1,11

De lo descrito en la Tabla 2.1 vemos que la conductividad de suelo es baja y se asocia a un menor contenido de sales, con este valor de 0,01 dS m⁻¹ se puede afirmar que no representa riesgo para realizar el cultivo de arroz en este suelo. Los valores obtenidos del análisis textural se observa el alto contenido de arena 67,30 % con respecto al de arcilla 24,70 % que este último valor es el que define junto al porcentaje de limo la capacidad

Capítulo 2: Materiales y Método

de intercambio catiónicas de un suelo. Del valor de análisis textural se afirma que tenemos un suelo de textura franco arcillo arenoso (Day, 1965), la importancia de este análisis radica en conocer la fracción de suelo que se comporta como coloide como es la arcilla, importante para el proceso de adsorción-desorción.

2.4.3.1. pH y Conductividad Eléctrica

Se preparó una suspensión de suelo con agua en una proporción suelo: solución de suelo 1:2,5 y en el sobrenadante se determinó el valor de pH en solución acuosa.

Para realizar ambos ensayos, se suspendieron 10 g de cada suelo en 25 mL de agua destilada. De esta forma con una misma suspensión se pudieron realizar las dos mediciones.

Para la medición de pH, se utilizó un electrodo de vidrio: Hg/Hg₂Cl₂, KCl(sat)//solución de prueba/ vidrio/ 0,1 M HCl, AgCl/ Ag. La calibración del equipo se realizó con dos soluciones buffer, una a pH=4 y otra a pH=7 (ver sección de materiales).

2.4.3.2. Contenido total de Carbono

El carbono orgánico se define como los compuestos que contienen carbono que provienen de la descomposición de la materia orgánica.

Para el análisis de carbono orgánico se realizó por el método de Walkley y Black en el cual se tomó una masa de 0,1 gramos y se agregó 2,5 mL de dicromato de potasio 1 N y luego se agregó 5 mL de ácido sulfúrico concentrado al 98 %, luego se valoró el exceso de dicromato con sulfato ferroso amonio 0,5 N (Jackson, 1970).

Capítulo 2: Materiales y Método

2.4.3.3. Determinación de Fósforo Disponible

El método utilizado para la extracción es el propuesto por Bray y Kurtz (1945) el cual se extrae el fósforo fácilmente disponible por las plantas. Para la determinación de dicho elemento se utilizó el método de Murphy and Riley (1962) por reducción, origina un compuesto denominado azul de molibdeno que se puede medir espectrofotométricamente. Para llevar a cabo la experiencia, se pesaron 3 g de suelo previamente tamizado, se realizó una extracción ácida utilizando 21 mL de una mezcla de solución extractora de Bray I. La suspensión se agitó 5 min en un agitador orbital, y se filtraron los 21 mL del sobrenadante a través de un papel filtro. Del filtrado se tomó 1 mL y se agregó 2 mL de reactivo color y se completó con a volumen en matraces de 10 mL (molibdato de amonio 0,6 % $m v^{-1}$ de molibdato de amonio con 0,5 % $m v^{-1}$ en medio ácido con ácido sulfúrico 5 N). La reacción produce una coloración azul que es medida espectrofotométricamente a 880 nm.

En paralelo se realizó la curva de calibrado utilizando una solución madre de K_2HPO_4 50 ppm. En matraces de 10 mL se pipeteó la cantidad adecuada de disolución patrón de fosfato. A continuación, se añadieron 2 mL de reactivo color y se siguió el mismo procedimiento detallado anteriormente. En el caso de esta experiencia el rango de calibración fue de 0 a 5 ppm.

2.4.3.4. Capacidad de Intercambio Catiónico

Bases cambiables: Para la extracción de las bases cambiabile Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ con acetato de amonio a pH 7,0, se pesó 3 gramos de suelo y se agregó 10 mL de acetato de amonio pH 7 y se agito por 30 minutos, luego se centrifugo 3.500 r.p.m. por 5 minutos, y el

Capítulo 2: Materiales y Método

sobrenadante se recolecto en tubos falcon de 50 mL, la operación se repitió dos veces más hasta completar los 30 mL (Jackson, M. L., 1970).

Del extracto obtenido se determinó calcio, magnesio y potasio. Para el análisis de potasio, sobre el extracto se realizó la lectura de este mediante fotometría de llama. Para el análisis de calcio y magnesio se tomó una alícuota de dicho extracto y se realizó la cuantificación mediante titulometría por formación de complejos EDTA (Jackson, M. L., 1970). Para análisis de CIC (Capacidad de Intercambio Catiónico) se procedió del suelo anteriormente saturado con acetato de amonio pH 7 del que se realizó el análisis de bases cambiables, al lavado del suelo con alcohol etílico al 96 % en tres etapa, agregando a dicho suelo alícuotas de alcohol de 10 mL y luego se centrifuga y se elimina el sobrenadante, de este modo se elimina el exceso de amonio en el suelo, luego se agregó una alícuota de 10 mL sobre el mismo suelo lavado anteriormente con alcohol de cloruro de potasio KCl al 10 % m v⁻¹ acidificada con ácido clorhídrico a pH 2,5, esta operación se repitió dos veces más hasta completar 30 mL de extracto, de dicho extracto se tomó una alícuota de 5 mL y se realizó destilación por arrastre de vapor, recogiendo dicho destilado sobre ácido bórico y posterior titulación con ácido sulfúrico 0,01 N (Jackson, M. L., 1970).

Tabla 2.2. Valores de parámetros químicos del suelo en estudio

Profundidad	N	P	K	Ca	Mg	pH	CIC	C.O.
cm	%	ppm	meq 100 g ⁻¹	meq 100 g ⁻¹	meq 100 g ⁻¹	-	meq 100 g ⁻¹	%
0 - 10	0,15	5,12	0,30	8,5	3,1	6,53	21,05	2,78
	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,02	1,44	0,29	3,09	1,10	0,20	4,29	0,34

Los valores observados en la Tabla 2.2 demuestran que el suelo es carente de nitrógeno y fosforo dado sus bajos valores para la implantación de cultivo. Del mismo análisis

Capítulo 2: Materiales y Método

tenemos que la CIC (Capacidad de Intercambio Catiónico) es de 21,05 meq 100 g⁻¹ desde este valor podemos deducir que el suelo tiene un alto contenido de arcilla, puesto que el valor de la CIC se aumenta en la presencia de arcilla dado la carga en superficie que éstas presentan, la cantidad de arcilla. Esta propiedad se evalúa a través del Coeficiente de distribución (K_d). La determinación del K_d para cada plaguicida se realiza en experimentos denominados de batch, que se basan en la agitación de una disolución acuosa conteniendo el plaguicida, con una cantidad determinada de suelo. Luego, se calcula la relación entre la concentración del plaguicida en la fase acuosa y la concentración del plaguicida que ha sido adsorbido al suelo. Los valores de K_d determinados para cada plaguicida no son constantes y varían en función de las propiedades de los suelos. De esta manera, los K_d pueden ser normalizados en base al contenido de carbono orgánico del suelo, obteniéndose así la constante de adsorción al carbono orgánico K_{oc} , aplicable a todo tipo de suelo. Ambos se expresan en unidades de volumen por masa (cm³ g⁻¹) y, mientras mayor es el K_d , mayor es la adsorción del plaguicida al suelo. Para el cálculo del K_d se considera que la adsorción al suelo es proporcional a la concentración inicial del compuesto, sin embargo, cuando no se cumple esta relación lineal, se modifica el procedimiento para el cálculo de la adsorción, y el coeficiente se expresa como K_f . El K_{oc} y K_d , junto con el $t_{1/2}$ y solubilidad, son utilizados en la construcción de indicadores de potencial de disipación por flujo de agua. Los valores de K_d más bajos están relacionados a mayor potencial de pérdida por lixiviación o disuelto en el escurrimiento. Mientras que el potencial de pérdidas por erosión del suelo se asocia a valores altos de K_d . El K_{oc} es especialmente útil para plaguicidas no ionizables, que se adsorben directamente sobre la materia orgánica del suelo.

Capítulo 2: Materiales y Método

2.5. Validación de metodología para el análisis de los Agroquímicos utilizados.

Para realizar la validación de la metodología para el análisis de los pesticidas en general se tuvo en cuenta los siguientes parámetros analíticos efecto matriz, linealidad, repetibilidad, recuperación, exactitud (como ensayo de recuperación), límites de detección y cuantificación. Si bien existe análisis multiresiduo para estos tres agroquímicos, el mismo no se ha realizado por esta metodología dado en que en la institución no se contaba con el equipo con el detector adecuado para realizar dicha técnica.

A continuación, se detallan y comentan los resultados obtenidos para el estudio de validación realizado.

2.5.1. Validación de metodología por espectrofotometría UV para el análisis de Cyhalofop n-Butil

2.5.1.1. Preparación de las soluciones de cyhalofop n-butyl

Para el estudio del herbicida cyhalofop n-butyl (CyB) se disolvió 10 mg del estándar sólido en 50 mL de metanol obteniéndose una concentración final de la solución madre 200 mg L⁻¹. Se realizó un espectro de absorción UV mediante un barrido desde los 200 nm hasta los 400 nm con las concentraciones de 0,5, 1, 1,5 y 2 mg L⁻¹.

De la Figura 2.3 se desprende que El máximo de absorbancia se registra a los valores de 217 nm tomando como referencia para todos los análisis posteriores esta longitud de onda.

Capítulo 2: Materiales y Método

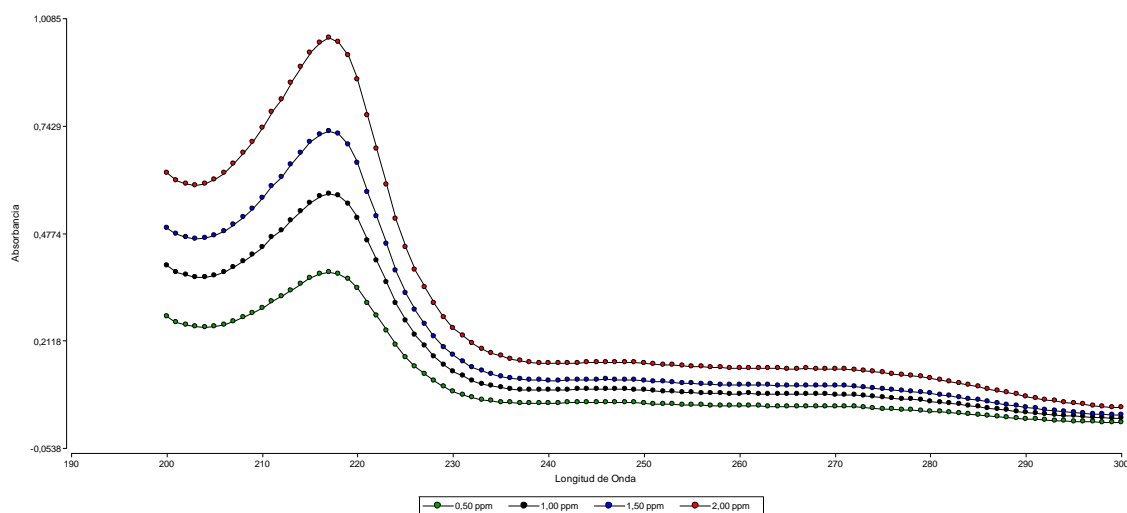


Figura 2.3. Valores de Absorbancia en función de longitud de onda para las diferentes concentraciones estudiadas del cyhalofop n-butyl en solución de metanol a 25°C.

2.5.1.2. Parámetros de validación para muestras de suelo y agua

2.5.1.2.2. Linealidad para el cyhalofop n-butyl

Se realizó una curva de calibración tanto para la matriz de suelo como para la muestra de agua. La misma se confeccionó con 5 puntos de concentración correspondientes al blanco y a 0,5, 1, 1,5 y 2 mg L⁻¹, para agua (pH=6,95 y 25°C) y suelo (pH=6,53 y 25°C) de dichas concentraciones se prepararon tres repeticiones de cada concentración para estudiar la repetibilidad del método. Las concentraciones a las que se trabajó son las que alcanzan las concentraciones de estudio al concentrarse 30 veces al pasar por el cartucho de extracción, siendo las mismas de 0,016, 0,033, 0,050 y 0,060 mg L⁻¹.

Capítulo 2: Materiales y Método

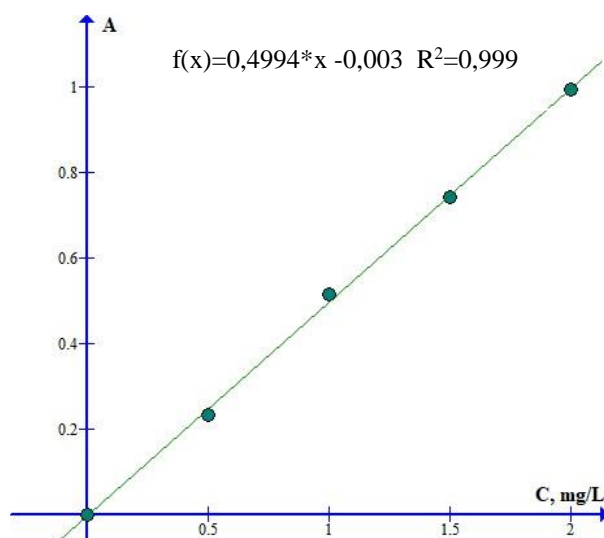
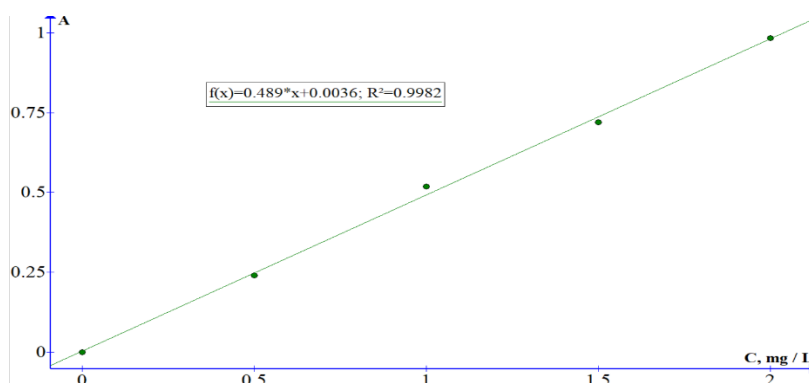


Figura 2.4. Curva de calibración para agua a pH=6.95 y 25°C, valores de absorbancia en función de la concentración cyhalofop n-butyl ($\epsilon=2,0$).

La Figura 2.4 muestra la linealidad de la respuesta de la absorbancia en función del rango estudiado a la longitud de onda de 217 nm, en el mismo la linealidad del modelo se ve reflejada en el R^2 de 0,999. No se observó variabilidad a los diferentes pH y temperaturas estudiados, obteniéndose respuesta lineal del equipo dentro del rango de trabajo de 0,5; 1; 1,5 y 2 mg L⁻¹.



Capítulo 2: Materiales y Método

Figura 2.5. Curva de calibración para suelo a pH=6,53 y 25°C, valores de absorbancia en función de la concentración cyhalofop n-butyl ($\epsilon=2,0$).

2.5.1.2.3. Repetibilidad para el cyhalofop n-butyl

La precisión de la metodología para cada éste compuesto se evaluó con estudios de repetibilidad, aplicando la determinación del coeficiente de variación (%CV).

$$\%CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \quad 2.2$$

Donde S es la desviación estándar y \bar{X} es el promedio estadístico.

Tabla 2.3. Valores de absorbancia y sus promedios, desvíos estándar y coeficientes de variación para cada una de las concentraciones estudiadas para el cyhalofop n-butyl a pH=6,95 y 25°C, en agua.

Concentración mg L ⁻¹	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia 3	Promedio	D.E.	C.V. (%)
0,50	0,230	0,232	0,235	0,232	0,003	1,08
1,00	0,516	0,510	0,520	0,515	0,005	0,98
1,50	0,740	0,742	0,741	0,741	0,001	0,13
2,00	0,995	0,996	0,995	0,994	0,001	0,06

En la Tabla 2.3 se puede apreciar que los valores de absorbancia aumentan en magnitud proporcional a medida que aumenta los valores de la concentración respondiendo a la ley de Lamber-Beer, también, los valores del coeficiente de variación responden a un aumento de los porcentajes del mismo, a medida que los valores de concentraciones son menores. Así también la variabilidad de los valores obtenidos es menor al 2 % indicando de esta manera que el método tiene buena repetibilidad.

Capítulo 2: Materiales y Método

Tabla 2.4. Valores de absorbancia con sus promedios, desvíos estándar y coeficientes de variación para cada una de las concentraciones estudiadas para el cyhalofop n-butyl a pH=6,53 y 25°C, en suelo.

Concentración mg L ⁻¹	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia 3	Promedio	D.E.	C.V. (%)
0,50	0,231	0,250	0,241	0,241	0,010	3,95
1,00	0,501	0,525	0,531	0,519	0,016	3,06
1,50	0,701	0,725	0,735	0,720	0,017	2,43
2,00	0,972	0,997	0,981	0,983	0,013	1,29

De la tabla 2.4 se ve que los valores de absorbancia aumentan a medida que aumenta la concentración como en las muestras de agua, en la misma vemos que cambia los valores de coeficiente de variación, siendo este mayor que en las muestras de agua, pero ninguno en todas las concentraciones estudiadas supero el 5 % de variabilidad.

2.5.1.2.4. Recuperación para el cyhalofop n-butyl

Este parámetro de validación se evaluó determinando el porcentaje de recuperación mediante la fortificación de muestras de agua y matriz de suelo a cuatro diferentes concentraciones, a las que se les aplicó el proceso de extracción.

$$\% \text{Recuperación} = \frac{\text{Área despues de la extracción}}{\text{Área antes de la extracción}} \cdot 100 \quad 2.3$$

Donde el área (o absorbancia) después de la extracción es la que se obtiene después de pasar la muestra fortificada por el cartucho de extracción y el área (o absorbancia) antes de la extracción es la que corresponde al blanco matriz (agua desionizada o blanco matiz para suelo). El pH y las temperaturas no se ven afectadas.

Capítulo 2: Materiales y Método

De la solución madre de 200 mg L⁻¹ se construyó una solución intermedia de 10 mg L⁻¹, de dicha solución intermedia se prepararon soluciones de trabajo en CaCl₂ 0,01 M el cloruro de calcio se agregó para mantener la fuerza iónica del medio, y las concentraciones de trabajo fueron de 0,016; 0,033; 0,050 y 0,060 mg L⁻¹.

Para las muestras de agua de la solución madre se diluyó en agua deionizada para obtener las soluciones intermedias a las mismas concentraciones que en suelo.

Para el análisis de cyhalofop n-butyl en extracción en fase sólida (SPE) se procedió a pasar 30 mL de las soluciones de concentración de 0,016, 0,033, 0,050 y 0,060 mg L⁻¹ por cartuchos de extracción en fase sólida C-18 de Marca Bond-Elut de 3 mL de capacidad de muestra y 200 mg de relleno, el mismo a la vez estaba conectado a una estación de muestreo que se conectaba a una bomba de vacío, y el pasaje de la muestra a través del cartucho fue a una razón de 1 mL min⁻¹. Para realizar dicha operación se procedió a la activación del cartucho con 2 mL de metanol (MeOH), seguido y sin dejar que se seque el cartucho se agregó 3 mL de agua acidulada a pH 3,5 con ácido fosfórico (H₃PO₄), luego y sin dejar que se seque el cartucho nuevamente se procedió a pasar los 30 mL de la muestra con concentraciones ya mencionadas, una vez finalizado el pasaje de la muestra por el cartucho, se volvió a pasar 3 mL de agua acidulada a pH 3,5 con ácido fosfórico (H₃PO₄), por último se eluyó con 1 mL de metanol, se recogió en un vial de color ámbar, teniendo un concentrado de 30 veces para cada concentración en 1 mL, las concentraciones estudiadas fueron de 0,016, 0,033, 0,050 y 0,060 mg L⁻¹ correspondiente a 0,5, 1, 1,5 y 2 mg L⁻¹ concentrado por 30 veces.

Tabla 2.5. Valores de porcentaje de recuperación para las muestras de agua con sus respectivas repeticiones y sus medidas de dispersión a pH=6.95 y 25°C.

Capítulo 2: Materiales y Método

mg L ⁻¹	R1	%	R2	%	R3	%	\bar{X}	D.E.	C.V. (%)
	mg L ⁻¹	Recuperación	mg L ⁻¹	Recuperación	mg L ⁻¹	Recuperación			
0,017	0,0166	99,52	0,0159	96,00	0,0163	97,93	97,82	1,76	1,80
0,033	0,0340	102,00	0,0345	98,11	0,0332	99,52	99,88	1,97	1,97
0,050	0,0490	98,00	0,0511	98,72	0,0504	100,85	99,19	1,48	1,49
0,067	0,0690	103,50	0,0698	102,63	0,0670	100,52	102,22	1,53	1,50

En la Tabla 2.5 tenemos los valores de recuperación con tres repeticiones cada uno de cada concentración en estudio, pudiendo constatar el bajo valor de variabilidad en todas las concentraciones dado el bajo valor de coeficiente de variación, así mismo se observa una alta recuperación para cada concentración oscilando en promedio entre el 97,82 y el 102,22 %.

Tabla 2.6. Valores de porcentaje de recuperación para las muestras de suelo con sus respectivas repeticiones y sus medidas de dispersión a pH=6,53 y 25°C.

mg L ⁻¹	R1	%	R2	% Recuperación	R3	% Recuperación	\bar{X}	D.E.	C.V. (%)
	mg L ⁻¹	Recuperación	mg L ⁻¹		mg L ⁻¹				
0,017	0,0162	95,29	0,0163	95,88	0,0155	91,18	94,12	2,56	2,72
0,033	0,0317	96,06	0,0301	91,21	0,0311	94,24	93,84	2,45	2,61
0,050	0,0489	97,80	0,0471	94,20	0,0495	99,00	97,00	2,50	2,58
0,067	0,0651	97,16	0,0655	97,76	0,0640	95,52	96,82	1,16	1,20

2.5.1.2.5. Límites de detección para el cyhalofop n-butyl

Para la determinación de la concentración mínima detectable se construyó una curva de calibración con al menos cuatro (4) niveles de concentración y cuatro (4) réplicas por cada nivel; y este se calculó con la curva de calibración empleando la fórmula $3,3 \sigma / m$.

Capítulo 2: Materiales y Método

Donde σ es el desvío estándar del blanco y m es la pendiente de la curva. Para el agua las condiciones de trabajo son pH=6,95 y 25°C y para suelo pH=6,53 y 25°C. El valor obtenido para el límite de detección concentrado de 30 veces fue de 0,013 mg L⁻¹ para agua y para suelo fue de 0,012 mg L⁻¹. Correspondiente a diluido 30 veces para agua 0.0004 mg L⁻¹ y 0,0004 para suelo mg L⁻¹.

2.5.1.2.6. Límites de cuantificación para el cyhalofop n-butyl

Para la determinación de la concentración mínima cuantificable se construyó una curva de calibración con al menos cuatro (4) niveles de concentración y cuatro (4) réplicas por cada nivel; y este se calculó con la curva de calibración empleando la fórmula $10 \sigma / m$. Donde σ es el desvío estándar del blanco para agua y blanco matriz para suelo y m es la pendiente de la curva. El valor obtenido para el límite de cuantificación concentrado de 30 veces fue de 0,0400 mg L⁻¹ para agua y para suelo fue de 0,0408 mg L⁻¹. Correspondiente a diluido 30 veces para agua 0.0013 mg L⁻¹ y 0,0013 para suelo mg L⁻¹.

2.5.1.2.1. Efecto Matriz para los tres agroquímicos en estudio

El efecto matriz consiste en una variación de la respuesta instrumental del analito debido a la presencia de otros componentes. La matriz de la muestra será el conjunto de todas aquellas especies químicas que acompañan al analito en la muestra.

Para analizar el efecto de la matriz en muestras de suelo se comparó los resultados de absorbancia obtenidos con el solvente puro y los valores de absorbancia en blanco matriz (un blanco de análisis simplemente es una muestra que no contiene el analito de interés, o un análisis sin la muestra, es decir, realizar todos los pasos del procedimiento solo con los reactivos).

Capítulo 2: Materiales y Método

Para las muestras de agua, el blanco matriz es el agua desionizada y para el suelo el blanco matriz consistió en la extracción de la muestra blanco utilizando el mismo método de análisis que las muestras reales. El extracto obtenido es luego retomado en una solución de los pesticidas de interés a una concentración conocida. Se realizó este procedimiento para cada uno de los puntos de la curva de calibración.

$$\% \text{ Efecto Matriz} = \frac{\text{Área matriz}}{\text{Área Solvente}} * 100 \quad 2.1$$

La Tabla 2.3 muestra los valores de porcentaje de efecto matriz y el p - valor del ANOVA con un nivel de significancia $\alpha = 0,05$; de esta forma indica que no existe diferencias estadísticas significativas entre los valores de respuesta de los equipos con el analito en solución acuosa y con el analito en presencia de la matriz dado que el p – valor es mayor a 0,05. Lo que representaría que la respuesta de los ensayos para cuantificar los diferentes agroquímicos estudiados no se ve afectado por la matriz como muestra la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Valores de porcentajes de porcentaje de efecto matriz y valores de significancia para el análisis de varianza.

	Promedio %	ANOVA	Promedio %	ANOVA
Agroquímico	Efecto Matriz	p – valor	Efecto Matriz	p – valor
	Suelo	Suelo	Agua	Agua
Cyhalofop – butil	30,75 ± 2,52	0,061	2,12 ± 0,31	0,478

Capítulo 2: Materiales y Método

2.5.2. Validación de metodología para el análisis de Lambdacialotrina

2.5.2.1. Preparación de las soluciones de Lambdacialotrina

Para el estudio de la lambdacialotrina (LB) se disolvió el estándar sólido en ciclohexano para tener una solución madre de 10 mg L^{-1} . De dicha solución madre de lambdacialotrina de 10 mg L^{-1} se prepararon soluciones intermedias de 0,5, 1, 1,5 y 2 mg L^{-1} para la construcción de la curva y las respectivas soluciones de trabajo de 0,016, 0,033, 0,050 y $0,066 \text{ mg L}^{-1}$. Para las muestras de agua el solvente es agua a pH 6.95 y la temperatura de trabajo es 25°C . Para las muestras de suelo el solvente es el blanco matriz a pH=6,53 y la temperatura es de 25°C . La LB es soluble en ambos solventes de dilución.

2.5.2.2. Condiciones del Equipo cromatógrafo gaseoso

Las soluciones de trabajo se procedieron a analizar en un cromatógrafo gaseoso de marca Agilent Technologies 7890A, con un inyector automático en modo splitless se inyectó 1 μL de las soluciones, dicho inyector se encontraba a 250°C , se utilizó gas nitrógeno como gas carrier a razón de $1,5 \text{ mL minutos}^{-1}$ de flujo y una columna capilar HP-5 de 30 m (metros) de largo por 0,32 mm de diámetro interno y $0,25 \mu\text{m}$ de espesor de película, se utilizó un detector de micro captura de electrones de Ni^{63} a una temperatura de 300°C . La rampa de temperatura que se utilizó para la separación fue de iniciar con 100°C manteniendo por 4 minutos luego se elevó la temperatura a 200°C a razón de $25^{\circ}\text{C min}^{-1}$ manteniendo esta temperatura por 10 minutos para luego finalmente elevar la temperatura a 280°C a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y mantenerlo a esa temperatura por 5 minutos con un total de 31 minutos de análisis por muestra. El tiempo de retención de la LB fue de 8,01 min. cómo se observa en la figura 2.6.

Capítulo 2: Materiales y Método

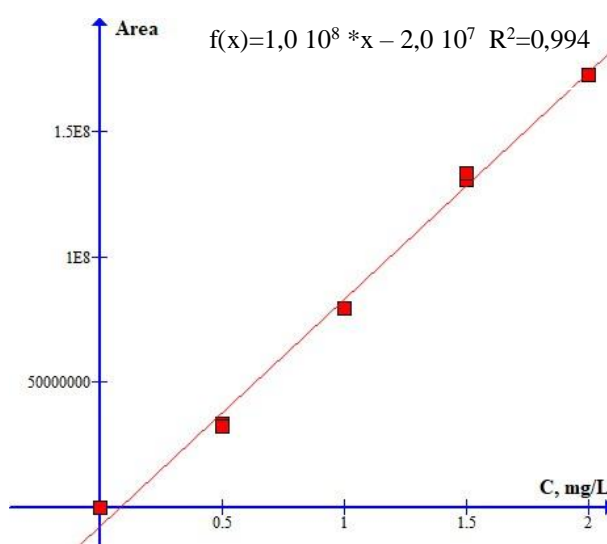


Figura 2.6. Cromatograma de Lambdacialotrina patrón puro de 2 mg L⁻¹ en ciclohexano.

2.5.1.3. Parámetros de validación

2.5.1.3.1 Linealidad

Se construyó la curva de calibrado del área en función de la concentración como se ve en la Figura 2.5, en la misma se observa la linealidad de la respuesta del área en función de la concentración con un coeficiente de determinación de 0,9981 indicando un alto ajuste al modelo de regresión, el cual muestra que la variable dependiente como es el área de respuesta del equipo en función de la variable independiente como la concentración se explica por la ecuación de regresión (Figura 2.5) de la cual se obtuvo el factor para el cálculo de las concentraciones.



Capítulo 2: Materiales y Método

Figura 2.7. Valores promedio de área en función de las concentraciones obtenidas por cromatografía gaseosa para las muestras de agua a pH=6,95 y 25°C.

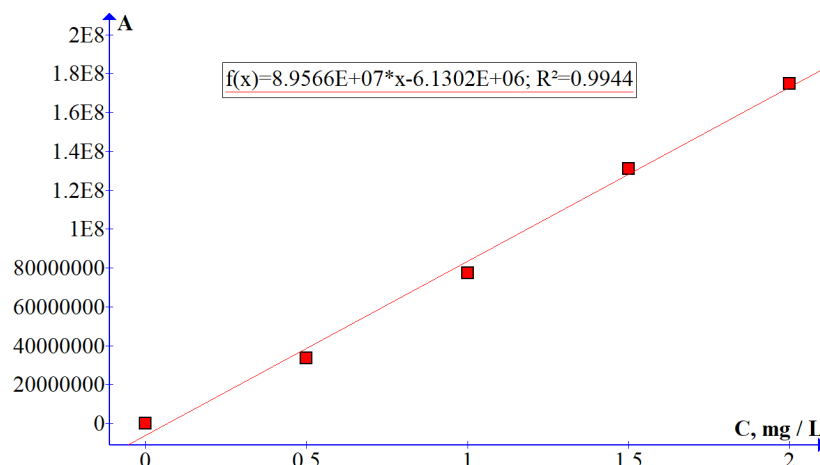


Figura 2.8. Valores promedio de área en función de las concentraciones obtenidas por cromatografía gaseosa para las muestras de suelo a pH=6,53 y 25°C.

2.5.1.3.2. Repetibilidad

En la Tabla 2.6 se observa los valores promedios de área obtenidos en función de la concentración con sus respectivos coeficientes de variación. De acuerdo a los valores obtenidos del coeficiente de variación de cada concentración que se realizó por triplicado las repeticiones, vemos que el mismo disminuye a medida que la concentración es mayor, dado que para los valores menores de concentración la exactitud disminuye invirtiéndose a medida que aumenta el valor de concentración, al mismo tiempo todos los valores no superaron el 1 % indicando de esta manera la exactitud y la precisión entre cada repetición de cada una de las concentraciones realizado con el inyector automático.

Capítulo 2: Materiales y Método

Tabla 2.8. Valores de Concentración, promedios de área y coeficiente de variación de LB obtenidos del análisis por cromatografía gaseosa las muestras de agua a pH=6,95 y 25°C.

Concentración LB	Promedio Área LB	C.V. (%)
0,5	33.726.563	0,98
1,0	77.683.312	0,81
1,5	131.889.141	0,73
2,0	175.485.355	0,48

Tabla 2.9. Valores de Concentración, promedios de área y coeficiente de variación de LB obtenidos del análisis por cromatografía gaseosa las muestras de suelo a pH=6,53 y 25°C.

Concentración LB	Promedio Área LB	C.V. (%)
0,5	33.502.026	1.85
1,0	77.400.874	1.11
1,5	131.221.888	0,98
2,0	175.055.885	0,81

La tabla 2.8. y la 2.9. muestra los valores de área de LB y su coeficiente de variación de las tres repeticiones de cada concentración, en la misma podemos observar que los valores de coeficiente de variación son menores a dos, pero en este caso se observa una mayor variabilidad con respecto a los valores obtenidos cuando el mismo ensayo se realizó en agua.

Capítulo 2: Materiales y Método

2.5.1.3.3. Recuperación

Para el análisis de cromatografía gaseosa se trabajó con SPE con cartuchos de 3 mL de volumen y 200 mg de relleno, el mismo se conectó a una estación de muestreo la cual, se encontraba conectada a una bomba de vacío. El cartucho se activó con 1 mL de metanol, luego se agregó 3 mL de agua acidulada con ácido fosfórico (H_3PO_4) a pH 3.5 y sin que se seque el cartucho se procedió a pasar a una velocidad de 1 mL min^{-1} los 30 mL de las muestras que contenían las diferentes concentraciones con que se iban a trabajar que eran de 0,016, 0,033, 0,050 y 0,060 mg L^{-1} (ver punto 2.5.2.1). Una vez finalizado el pase de las diferentes concentraciones se procedió a eluir el analito con 1 mL de tres diferentes solventes orgánicos que se probaron, como el metanol, n - hexano y acetonitrilo, lo eluido del cartucho se guardó en viales de color ámbar para luego ser analizados por cromatografía gaseosa.

En la Tabla 2.10 se muestra los valores obtenidos para el ensayo de recuperación para los diferentes solventes orgánicos utilizados.

Tabla 2.10. Valores de porcentaje de recuperación de LB en muestras de agua a pH=6,95 y 25°C, obtenidos para el metanol, n - hexano y acetonitrilo.

C	Metanol	Hexano	Acetonitrilo
mg L^{-1}	% de Recuperación	% de Recuperación	% de Recuperación
0,017	$81,87 \pm 1,25$	$100,72 \pm 0,85$	$78,86 \pm 1,56$
0,033	$80,65 \pm 0,95$	$99,72 \pm 0,70$	$71,94 \pm 1,10$
0,050	$84,99 \pm 0,86$	$102,92 \pm 0,55$	$77,40 \pm 0,98$
0,067	$86,03 \pm 0,72$	$99,97 \pm 0,49$	$80,60 \pm 0,90$

De la Tabla 2.10 vemos que los porcentajes de recuperación con metanol y acetonitrilo son bajas menores al 80 % valor mínimo requerido de recuperación de un analito para ser

Capítulo 2: Materiales y Método

utilizado como metodología de análisis, con respecto a los que se obtuvo con n - hexano se obtuvo valores que oscilaron 99,72 y 102,92 % indicando de esta manera que este solvente es el que mejores valores recuperación se obtiene para trabajar como técnica de análisis.

Tabla 2.11. Valores de porcentaje de recuperación de LB en muestras de suelo a pH=6,95 y 25°C, obtenidos para el metanol, n - hexano y acetonitrilo.

C	Metanol	Hexano	Acetonitrilo
mg L ⁻¹	% de Recuperación	% de Recuperación	% de Recuperación
0,017	78,25 ± 1,03	101,03 ± 1,11	70,87 ± 1,88
0,033	82,11 ± 0,74	97,12 ± 0,87	68,41 ± 1,61
0,050	80,01 ± 0,43	100,41 ± 0,62	70,98 ± 1,23
0,067	84,81 ± 0,25	97,02 ± 0,60	85,44 ± 0,99

2.5.1.3.4. Límites de detección

Para la determinación de la concentración mínima detectable se construyó una curva de calibración con al menos cuatro (4) niveles de concentración y cuatro (4) réplicas por cada nivel; y este se calculó con la curva de calibración empleando la fórmula $3,3 \sigma / s$. Donde σ es el desvío estándar del blanco, para el cálculo de desvío estándar se procedió a la inyección de 10 repeticiones de muestras blanco con agua o con muestras de suelo sin el agroquímico en estudio, se realizó la lectura del área correspondiente al tiempo de retención de cada agroquímico estudiado, y de esas 10 lecturas se calculó el desvío estándar del blanco (σ), y donde m es la pendiente de la curva. Donde σ es el desvío estándar del blanco y m es la pendiente de la curva. El valor obtenido para el límite de detección para agua diluido fue de 0,0005 mg L⁻¹ y concentrado por treinta veces de 0,015

Capítulo 2: Materiales y Método

mg L⁻¹. De la misma manera para suelo se calculó límite de detección para suelo que fue de 0,0010 mg L⁻¹ diluido, y de 0,030 mg L⁻¹ concentrado por 30 veces.

2.5.1.3.5. Límites de cuantificación

Para la determinación de la concentración mínima cuantificable se construyó una curva de calibración con al menos cuatro (4) niveles de concentración y cuatro (4) réplicas por cada nivel; y este se calculó con la curva de calibración empleando la fórmula $10\sigma / s$. Donde σ es el desvío estándar del blanco y m es la pendiente de la curva. El valor obtenido para el límite de cuantificación para agua fue de 0,0010 mg L⁻¹ diluido y 0,030 mg L⁻¹ concentrado 30 veces. Para suelo el límite de cuantificación para fue de 0,0014 mg L⁻¹ y de 0,042 mg L⁻¹.

Tabla 2.12. Valores de porcentajes de porcentaje de efecto matriz y valores de significancia para el análisis de varianza.

Agroquímico	Promedio %	ANOVA	Promedio %	ANOVA
	Efecto Matriz	p – valor	Efecto Matriz	p – valor
	Suelo	Suelo	Agua	Agua
Lambdacialotrina	15,67 ± 1,33	0,172	1,42 ± 0,22	0,510

La tabla 2.12 muestra valores de análisis de varianza mayores a al nivel de significancia de 0,05 indicando de esta manera que no hay diferencia significativas entre la curva con solvente y con matriz.

Capítulo 2: Materiales y Método

2.5.3. Validación de metodología para el análisis de Clorpirifós

2.5.3.1. Preparación de las soluciones de Clorpirifós

Para el estudio de Clorpirifós (CPL) se disolvió el estándar sólido en metanol para tener una solución madre de 10 mg L^{-1} . De la solución madre se prepararon soluciones intermedias para la construcción de la curva de calibrado de 0,5; 1; 1,5 y 2 mg L^{-1} en agua como disolvente para las muestras de agua y en blanco matriz para las muestras de suelo. Las soluciones de trabajo de 0,025; 0,050; 0,075 y $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, para las muestras de agua el solvente es agua a pH 6.95 y la temperatura de trabajo es 25°C y para las muestras de suelo el solvente es el blanco matriz a pH=6,53 y la temperatura es de 25°C . El CPL es soluble en ambos solventes de dilución.

En particular el volumen de trabajo fue de 20 mL por ende los valores de concentración fueron diluidos 20 veces de modo de lograr las concentraciones de 0,5, 1, 1,5 y 2 mg L^{-1} , a diferencia de los dos anteriores dado que para este caso se comprobó que 20 mL de solución trabajo pasados por el cartucho se lograron mejores valores de recuperación que si se utilizaba 30 mL de solución trabajo, dado que se utilizó para el estudio del Clorpirifós una marca, y relleno del cartucho diferente que para los anteriores dos agroquímicos.

2.5.3.2. Cromatografía Gaseosa, condiciones instrumentales

El análisis de Clorpirifós se realizó por cromatografía gaseosa con un equipo de marca DANI del cual la inyección fue manual con una jeringa Halminton de $10 \mu\text{L}$ de capacidad y el volumen inyectado fue de $1 \mu\text{L}$ con tres repeticiones de cada concentración, el inyector se encontraba a una temperatura de 250°C y el gas carrier que se utilizó fue helio a un flujo de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$, se utilizó una columna capilar Phenomenex Zebron ZB-CL Pesticides-1, de 30 m de longitud x 0,32 mm de diámetro interno, espesor de film 0,32

Capítulo 2: Materiales y Método

μm . Se utilizó un detector de Nitrógeno – Fósforo (NPD) a una temperatura de 30°C , con un flujo de hidrogeno de 3 mL min^{-1} y aire a 60 mL min^{-1} . La rampa de temperatura de la columna fue programada de la siguiente manera: la temperatura inicial fue de 80°C durante 1 min, luego aumento la temperatura a 200°C a razón de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y una vez alcanzado esa temperatura se incrementó a 250°C a razón de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y se mantuvo por 2 minutos a esa temperatura, para una duración final de 14 min por corrida.

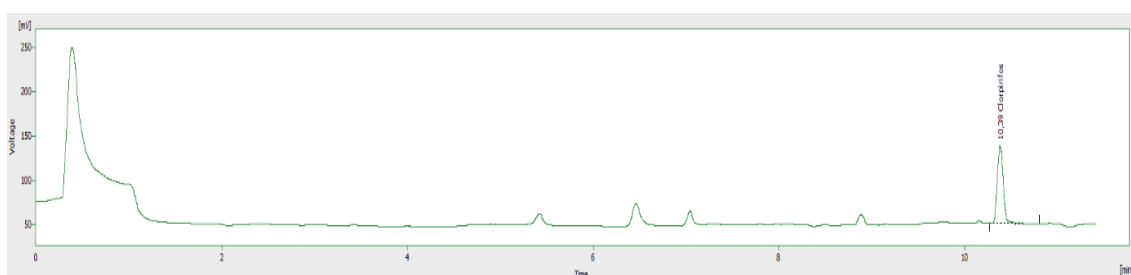


Figura 2.9. Cromatograma de patrón de 2 mg L^{-1} de Clorpirifós en metanol.

En la Figura 2.6 se observa el cromatograma del patrón de Clorpirifós de 2 mg L^{-1} , el tiempo de retención del mismo es de 10,39 min.

2.5.3.3. Parámetros de validación

2.5.3.3.1. Linealidad

Se procedió a inyectar las diferentes soluciones de distintas concentraciones para el armado de la curva, la cual se trabajó con $0,5$, 1 , $1,5$ y 2 mg L^{-1} .

Capítulo 2: Materiales y Método

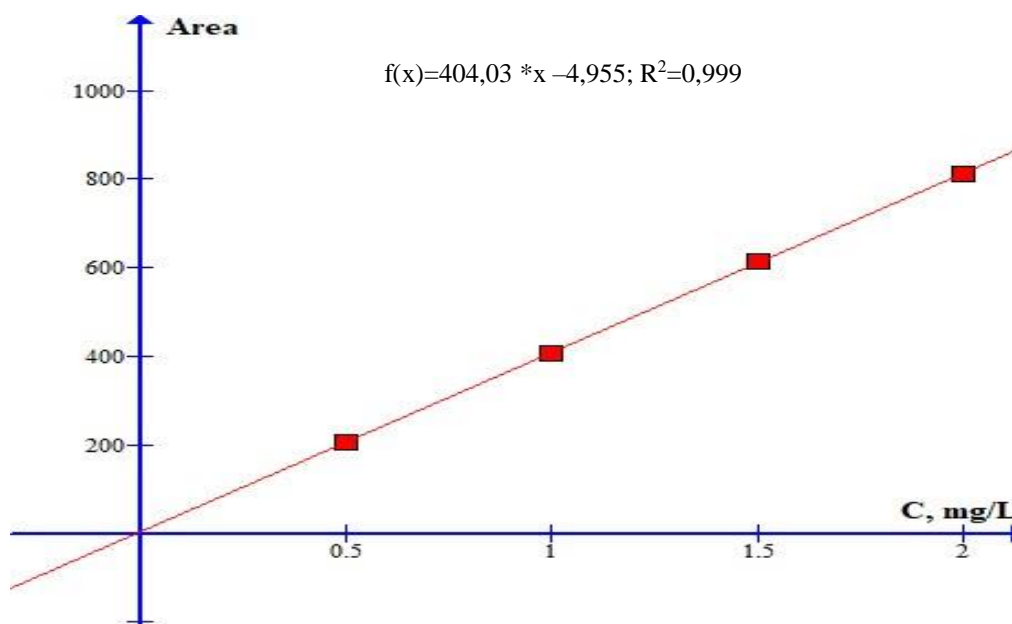
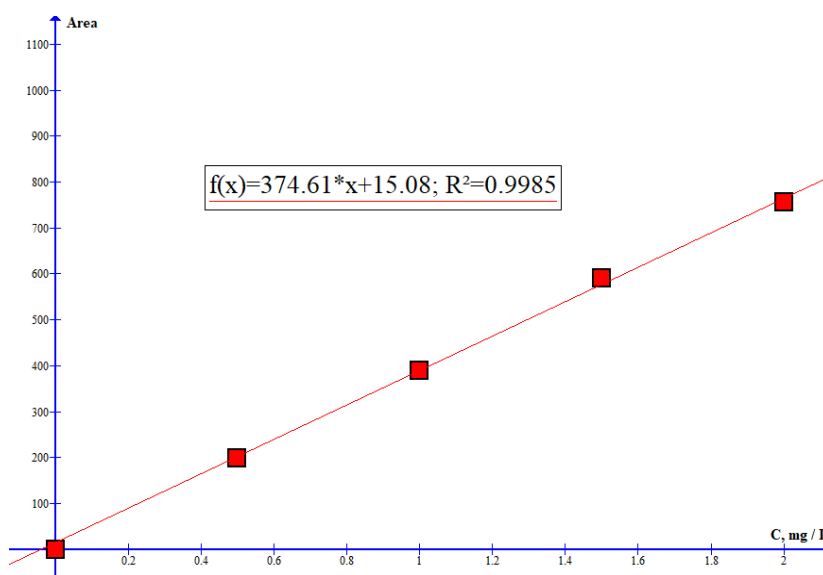


Figura 2.10. Curva de calibrado del Clorpirifós en agua a pH=6,95 y 25°C, de los valores de área con respecto a la concentración.



Capítulo 2: Materiales y Método

Figura 2.11. Curva de calibrado del Clorpirifós en agua a pH=6,53 y 25°C, de los valores de área con respecto a la concentración.

La Figura 2.10 y 2.11 muestra la respuesta lineal del detector en función del aumento de la concentración, con el coeficiente de determinación de 0,999 indicando una alta correlación y linealidad entre la variable independiente como la concentración y la variable dependiente como el área para ambas matrices agua y suelo.

2.5.3.3.2. Repetibilidad

Tabla 2.13. Valores promedio de área, desvío estándar (D.E.) y coeficiente de variación (C.V.) para cada concentración en estudio para matriz agua.

Concentración (mg L ⁻¹)	Promedio de Área	D.E.	C.V (%)
0,50	207,26	2,73	1,32
1,00	406,11	3,83	0,94
1,50	615,88	3,89	0,63
2,00	810,72	0,83	0,10

En la Tabla 2.13 se observa que los valores del área como función de respuesta del detector van en aumento a medida que aumenta la concentración, como así los valores del coeficiente de variación se mantiene por debajo del 2 %, como así también se observa la tendencia que a medida que aumenta la concentración disminuye el error entre repeticiones de la misma concentración, viéndose los menores valores del coeficiente de variación tenemos para 2 mg L⁻¹ y en aumento a medida que disminuye la concentración teniéndose le mayor valor de 1,32 % para 0,5 mg L⁻¹.

Capítulo 2: Materiales y Método

Tabla 2.14. Valores promedio de área, desvío estándar (D.E.) y coeficiente de variación (C.V.) para cada concentración en estudio para matriz suelo.

Concentración			
(mg L⁻¹)	Promedio de Área	D.E.	C.V (%)
0,50	198,44	3,45	2,77
1,00	389,05	3,11	1,44
1,50	590,11	2,77	0,82
2,00	755,77	1,12	0,33

En la matriz suelo muestra la tabla 2.14 que existe también linealidad como en la matriz agua, pero a diferencia del comportamiento del agua, en la matriz del suelo existe mayor variabilidad teniendo parámetros de dispersión mayores que respecto al agua.

2.5.3.3.3. Recuperación

Para la extracción del agroquímico se procedió a trabajar con extracción en fase sólida (SPE) con cartuchos de marca Waters de C-18 de 100 mg y 3 mL de capacidad, se trabajó con 30 mL de soluciones de diferentes concentraciones en CaCl₂ 0,01 M, pero se vio que la recuperación era baja, entonces se trabajó con soluciones 20 veces diluido, correspondientes a las concentraciones intermedia de 0,5, 1, 1,5 y 2 mg L⁻¹ y 20 mL de cada una de ellas como se ve en la Tabla 2.9.

La Tabla 2.9 muestra los valores de porcentaje de recuperación en el cual utilizando 30 mL de CaCl₂ los valores son bajos con respecto a utilizar 20 mL oscilando entre 97,57 % y el 99,03 % de recuperación. Esta baja en la recuperación para el mismo volumen estudiado para los otros agroquímicos se debe a que el relleno del cartucho es menor que

Capítulo 2: Materiales y Método

los anteriores utilizados pasando de 200 mg a 100 mg de relleno, debiendo cambiarse el volumen utilizado y la concentración de estos. También se probaron solventes diferentes para la elución del analito en estudio y se calcularon los porcentajes de recuperación.

Tabla 2.15. Valores de porcentaje de recuperación en función de la cantidad de CaCl_2 0,01 M utilizado como diluyente para la extracción en fase sólida diluido a 20 y 30 mL luego concentrado en un 1 mL de eluyente.

Concentración diluida 30 veces mg L^{-1}	Área	Porcentaje de Recuperación	Concentración diluida 20 veces mg L^{-1}	Área	Porcentaje de Recuperación
0,017	151,97	76,58	0,025	194,93	98,23
0,033	294,20	75,62	0,050	379,60	97,57
0,050	469,08	79,49	0,075	579,02	98,12
0,067	571,74	75,65	0,100	748,44	99,03

La tabla 2.15 muestra como al variar la masa del relleno varían los valores de dilución del analito a trabajar, estos valores de dilución de 30 y 20 veces corresponden a los valores de concentración de 0,5; 1; 1,5 y 2 mg L^{-1} diluido a 20 o 30 anteriormente mencionado.

La Tabla 2.16 y la 2.17 muestra la variabilidad en los porcentajes de recuperación en los tres solventes probados como eluyente, siendo el acetonitrilo el solvente que mayor porcentaje de recuperación logró oscilando los valores entre 99,82 % y 104,02 %.

Tabla 2.16. Valores de porcentaje de recuperación para los diferentes solventes en agua.

Concentración mg L^{-1}	Concentración Diluido 20 veces (mg L^{-1})	Área Metanol	Metanol % de Recuperación	Área Acetonitrilo	Acetonitrilo % de Recuperación	Área Hexano	Hexano % de Recuperación
0,5	0,025	154,60	74,59	215,59	104,02	180,65	87,16
1,0	0,050	287,77	70,86	405,38	99,82	359,12	88,43
1,5	0,075	479,34	77,83	621,92	100,98	509,39	82,71
2,0	0,100	604,80	74,60	816,48	100,71	699,81	86,32

Capítulo 2: Materiales y Método

Tabla 2.17. Valores de porcentaje de recuperación para los diferentes solventes en suelo.

Concentración mg L ⁻¹	Concentración Diluido 20 veces (mg L ⁻¹)	Área Metanol	Metanol % de Recuperación	Área Acetonitrilo	Acetonitrilo % de Recuperación	Área Hexano	Hexano % de Recuperación
0,5	0,025	139,15	70,12	178,87	90,14	168,89	85,11
1,0	0,050	254,59	65,44	371,31	95,44	311,78	80,14
1,5	0,075	358,61	60,77	555,35	94,11	534,82	90,63
2,0	0,100	514,75	68,11	741,71	98,14	721,68	95,49

2.5.3.3.4. Límites de detección

Para la determinación de la concentración mínima detectable se construyó una curva de calibración con al menos cuatro (4) niveles de concentración y cuatro (4) réplicas por cada nivel; y este se calculó con la curva de calibración empleando la fórmula $3,3 \sigma / s$. Donde σ es el desvío estándar del blanco y m es la pendiente de la curva. El valor obtenido para el límite de detección para agua diluido fue de 0,0005 mg L⁻¹ y concentrado por treinta veces de 0,010 mg L⁻¹. De la misma manera para suelo se calculó límite de detección para suelo que fue de 0,0012 mg L⁻¹ diluido, y de 0,024 mg L⁻¹ concentrado por 30 veces.

2.5.3.3.5. Límites de cuantificación

Para la determinación de la concentración mínima cuantificable se construyó una curva de calibración con al menos cuatro (4) niveles de concentración y cuatro (4) réplicas por cada nivel; y este se calculó con la curva de calibración empleando la fórmula $10 \sigma / s$. Donde σ es el desvío estándar del blanco y m es la pendiente de la curva. El valor obtenido para el límite de cuantificación para suelo fue de 0,0016 mg L⁻¹ diluido 20 veces y 0,032 mg L⁻¹ para volumen concentrado 20 veces, y el valor obtenido para el límite de

Capítulo 2: Materiales y Método

cuantificación para agua fue de 0,0010 mg L⁻¹ diluido 20 veces y 0,020 mg L⁻¹ para volumen concentrado 20 veces.

Tabla 2.18. Valores de porcentajes de porcentaje de efecto matriz para el clorpirifos.

Agroquímico	Promedio %	ANOVA	Promedio % Efecto	ANOVA
	Efecto Matriz	p – valor	Matriz	p – valor
	Suelo	Suelo	Agua	Agua
Clorpirifos	12,30 ± 0,95	0,188	1,29 ± 0,19	0,598

El efecto matriz no fue significativo para el clorpirifos en las matrices estudiadas como suelo y agua, del análisis de varianza en ambos casos el p – valor fue mayor a 0,05 como muestra la tabla 2.18.

2.6. Análisis de aguas de napas freáticas

Para el análisis de agua de napas freáticas, para evaluar el movimiento de los agroquímicos a través del perfil del suelo si ha llegado a los acuíferos, se procedió a tomar muestras de agua procedentes de las perforaciones subterráneas, ubicadas alrededor del lote en estudio, que se utilizan para consumo humano y animal. El lote tiene un historial de 40 años de producción arrocerá, los agroquímicos bajo estudio se empezaron a usar aproximadamente hace 10, dado que estos agroquímicos en estudio remplazaron a otros anteriores que se utilizaban, siendo estos que están bajo estudio más efectivos con respecto a la adversidad agrícola sobre la que van a actuar, de esta forma también requiriendo dosis menores del producto. Las muestras de agua se recolectaron en frascos de vidrio color ámbar y se transportaron en conservadoras con hielo a 4°C, hasta el laboratorio, conservándose en heladera hasta su análisis. Las mismas se encuentran a diferentes profundidades como se detallan en la Tabla 2.11 con sus respectivas

Capítulo 2: Materiales y Método

profundidades y ubicación geográfica tanto por coordenadas como así también por imagen satelital.



Figura 2.12. Ubicación de las perforaciones para la obtención de agua para consumo humano y de animales.

Tabla 2.19. Valores de coordenadas de cada punto de muestreo de agua de perforaciones

Puntos	Coordenadas	Profundidad (metros)
1	29°19'20.7"S 58°47'51.7"W	15
2	29°19'26.7"S 58°47'54.2"W	12
3	29°19'37.4"S 58°48'14.8"W	20

Capítulo 2: Materiales y Método

4	29°20'12.8"S 58°48'00.4"W	25
5	29°20'23.8"S 58°48'44.0"W	22
6	29°20'49.6"S 58°46'53.5"W	33

En las muestras de agua de perforaciones que se tomaron en los alrededores del lote en estudio, no se ha detectado presencia de agroquímicos estudiados en esta tesis a nivel de mg L^{-1} (ppm). Las muestra de agua se extraen directamente de a la profundidad que se encuentra cada bomba anteriormente mencionada, dado que las misma se encuentran a profundidades superiores a 12 metros, es poco factible que los agroquímicos lleguen hasta las napas freáticas dado la profundidad, y el proceso de retención que se produce por el alto contenido de arcilla del suelo además el largo trayecto que deben recorrer hasta llegar hasta donde se encuentra el agua, al mismo tiempo en el proceso de lixiviación en el caso de que se produzca además del suelo, sufriría degradación microbiana. Diferente es el escenario en los suelos netamente arenosos donde las napas freáticas de aguas se encuentran muchas veces a poca profundidad, y el mismo suelo al tener poco contenido de arcilla generalmente menor al 5 % se produce la migración del agroquímico utilizados en los cultivos en superficie dado que el mismo no presenta impedimento al tener en muy poca concentración la fracción coloidal (arcilla).

Capítulo 2: Materiales y Método

2.7. Conclusiones

- Los métodos propuestos para el análisis de los tres agroquímicos en estudios, para ser analizados en muestras de agua y suelo, presentan robustez, linealidad y reproducibilidad para los análisis.
- La extracción en fase sólida (SPE) ha permitidos aumentar la sensibilidad, y por consiguientes disminuir los valores de los límites de detección y cuantificación, llevando a poder trabajar con concentraciones a nivel traza de los analitos, como así también permitió obtener muestras más limpias y libres de interferencia propia de la matriz como el suelo y el agua, debido a la selectividad de la técnica.
- En las muestras de suelo recolectadas para los estudios durante todo un año, iniciando el muestreo en el mes de marzo de 2014 hasta marzo de 2015, tomándose una muestra de suelo una vez al mes, en todas las muestras tomadas no se ha detectado residuos de ninguno de los de los agroquímicos en estudio a nivel de mg L^{-1} .
- Las muestras de agua tomada durante la campaña del año de 2014 y el año 2015 en periodo de inundación del cultivo abarcando el mismo desde que la planta tiene cuatro hojas desde su emergencia a mitad del mes de octubre hasta su cosecha en el mes de febrero, se tomaron muestras una vez al mes, de la lámina de agua presente en el cultivo, del mismo se desprende que no ha se ha detectado presencia de los tres agroquímicos en estudios, así como en las muestras de suelo a nivel de mg L^{-1} .

Capítulo 2: Materiales y Método

- De las muestras de agua de perforaciones que se tomaron en los alrededores del lote en estudio, no se ha detectado presencia de agroquímicos estudiados en esta tesis a nivel de mg L^{-1} .

Capítulo 2: Materiales y Método

2.8. Bibliografía

- Ahumada, D. A.; Guerrero, J. A. (2010). Study of matrix effect in pesticide analysis by gas chromatography. *VITAE*, 17 (1), 51-58.
- Cuadros, L.; García, A.; Jiménez, C.; Román Ceba, M. 1993. Estimation of performance characteristics of an analytical method using the data set of the calibration experiment. *Anal. Lett.*, 26, 1243-1258.
- Day, R. P. 1965. Pipette method of particle size analysis. In: *Methods of soil analysis. Agronomy. ASA USA*, 9, 553-562.
- de León González, M. E., & Arribas, L. V. P. (2005) *Desarrollos metodológicos en cromatografía líquida capilar y quiral: aplicación a la determinación de herbicidas fenoxiácidos en muestras complejas.*
- Dewis, J.; Freitas, F. 1970. *Métodos Físicos y Químicos de análisis de suelos y aguas. Boletín sobre suelos N°10, FAO.* 252 p.
- Hadi, S.C. (2006) *Regression Analysis by Example.* 4th ed. New Jersey, John Wiley & Sons. p. 129.
- Jackson, M. L. 1970. *Análisis químicos de suelos.* Editorial Omega, Barcelona.
- Kleinbaum, L.L.K. (1989) *Applied regression analysis and multivariable methods.* 2nd ed. Pacific Grove, US, Brooks/Cole Publishers. p. 227.
- Ramos, A., & del Cristo, M. (2013). *Nuevos procedimientos de extracción y determinación de plaguicidas en muestras medioambientales.* Universidad de La Laguna, Servicio de Publicaciones.

Capítulo 2: Materiales y Método

- Taverniers, I., De Loose, M., & Van Bockstaele, E. (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(8), 535-552.
- Thurman, E. M. (1998). *Solid-phase extraction: principles and practice*. Chemical

**CAPITULO 3.
CINÉTICA DEGRADACIÓN DE
AGROQUÍMICOS EN AGUA**

Capítulo 3: Cinética de Degradación

3.1. Introducción

La contaminación de las aguas puede proceder de fuentes naturales o de actividades antropogénicas. La contaminación natural puede ser causada por erosión del suelo, incendios forestales, erupción de volcanes, etc. que generan que determinadas sustancias entren al agua sin que intervenga la acción humana. Pero la fuente de contaminación más importante es la provocada por la actividad del hombre. Existen diversos focos de contaminación antropogénica, siendo uno de los más problemáticos la contaminación proveniente de los efluentes domésticos e industriales. En América Latina alrededor del 90% de las aguas servidas y el 70% de los desechos industriales en los países en vías de desarrollo se descargan sin tratamiento alguno, provocando con frecuencia la contaminación del agua para consumo (Cirelli *et al.*, 2005). Los efluentes domésticos generan principalmente residuos orgánicos, provenientes de restos de alimentos, polvos de lavado, detergentes, etc., que junto con una inapropiada disposición final de residuos (plásticos, botellas y otros productos utilizados en el hogar) son arrojados a los recursos de agua ocasionando graves daños en el ecosistema acuático.

En las últimas décadas el gran crecimiento de la industria farmacéutica y cosmética ha dado lugar a la generación de sustancias que son introducidas continuamente al medio ambiente, causando efectos negativos sobre el mismo. Este tipo de sustancias recibe el nombre de contaminantes emergentes, y entre ellos se encuentran los antibióticos, analgésicos, hormonas anticonceptivas, fragancias, etc. (Satuf, 2008). Otra fuente importante de contaminación del agua proviene de la agricultura debido al uso de los agroquímicos. La contaminación por plaguicidas ha sido reconocida como el principal problema en muchos países, debido a la persistencia de este tipo de sustancias y su marcada incidencia ambiental. Los residuos de agroquímicos están ampliamente

Capítulo 3: Cinética de Degradación

distribuidos tanto en aguas superficiales como aguas subterráneas y su incidencia sigue los patrones geográficos y estacionales del uso de agroquímicos en cada área en particular. Entre los efectos no deseados que provoca su uso se encuentran: generación de organismos resistentes, persistencia ambiental de residuos tóxicos y la contaminación de recursos hídricos con degradación de la flora y fauna. Se sabe que solo el 2% de lo que se coloca llega a los cultivos, el resto termina contaminando la tierra, el aire y principalmente el agua (Malato *et al.*, 2000). El grado de contaminación depende de las condiciones climáticas, como las lluvias y los vientos, del tipo de suelo, de la presencia de corrientes de agua, de la presentación del producto y de la técnica de aplicación (área, terrestre, etc). Todos estos contaminantes pueden incorporarse en el medio ambiente, dispersarse y persistir en extensiones mucho más grandes que las esperadas ocasionando graves problemas ambientales e incluso daños a la salud de las personas. Debido a esto, es fundamental la prevención y control de la contaminación del agua, dado que la misma es un factor estratégico para el desarrollo y un factor decisivo de la calidad de vida de la población. Es por esto que es importante conocer como estos contaminantes se distribuyen en el medio ambiente y como se degradan tanto en el agua como en el suelo. En esta parte de la tesis expondré la cinética de degradación de los agroquímicos utilizados en el cultivo de arroz en el medio acuosos.

3.2. Hidrolisis química

La hidrólisis química de los plaguicidas está relacionada con el pH y ocurre mediante ataques nucleofílicos o electrofílicos (Liu *et al.*, 2001). Ver Figura 3.1.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

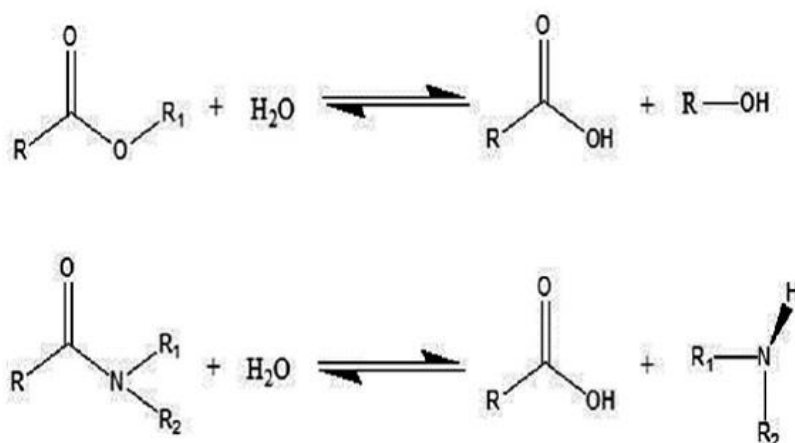


Figura 3.1. Reacciones de hidrolisis en moléculas orgánicas.

Los ácidos y bases actúan como catalizadores homogéneos al activar grupos funcionales para un ataque de nucleófilos y de electrófilos del entorno. Es indiscutible que el pH del medio es un factor determinante de la vida media de muchas sustancias hidrolizables. Por ejemplo, el Clorpirifós tiene una vida media de 53 días a pH 5,90, 141,6 días a pH 6,11 y 10 días a pH 9,77 a 25°C (Macalady y Wolfe, 1983). Las sustancias estudiadas en esta tesis no tienen pKa, en todos los pH estudiados se encuentran sin disociación.

La hidrólisis química de plaguicidas, potencia el efecto de otros procesos de transformación, debido a que los metabolitos de la hidrólisis pueden ser más fotosensibles o menos tóxicos para los microorganismos que los compuestos parentales. En el caso de los algunos organofosforados, una hidrólisis inicial conduce a la formación de p-nitrofenoles, los cuales son fácilmente degradados a hidroquinonas por bacterias como *Pseudomona putida* (Rani y Lalithakumari, 1994). Consecuentemente, estos productos de degradación representan una menor toxicidad para los organismos acuáticos. La investigación en este capítulo define las velocidades de hidrólisis a diferentes valores de

Capítulo 3: Cinética de Degradación

pH y temperatura, proporciona la energía de activación observada para la reacción y describe los productos de hidrólisis.

3.3. Cinética de degradación. Ecuación de velocidad

Las reacciones de degradación de los plaguicidas de forma general siguen una cinética de primer orden, es decir la velocidad de desaparición del herbicida es proporcional a la concentración del mismo elevado a un exponente (Daley & O'Malley, 1974).

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \quad 3.1$$

Separando variables, considerando $n=1$ e integrando la ecuación 1, se obtiene:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t \quad 3.2$$

donde C (mg L^{-1}) es la concentración del agroquímico a tiempo t (días), C_0 (mg L^{-1}) es la concentración inicial y k (días^{-1}) es la constante de degradación.

Una gráfica de logaritmo natural de la concentración en función del tiempo da una recta, cuya pendiente, da la constante de velocidad de degradación (k) y esta se puede relacionar con el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) que indica la estabilidad del compuesto a través del tiempo, según la ecuación:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad 3.3$$

Se entiende por vida media ($t_{1/2}$) de un herbicida el tiempo que transcurre hasta que la concentración del mismo se reduce a la mitad de la inicial, es decir $C_0/2$.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

3.4. Variación del pH

Este es un tema de mucha importancia en la agricultura y que poco llama la atención, esto se refiere al uso del agua como medio para aplicar una gran cantidad de productos químicos la preocupación del agricultor se centra en escoger el mejor insecticida, su dosificación y momento de aplicación. Poca o ninguna atención se le da al agua que servirá como medio de transporte para aplicar el mencionado producto (Montes y Martínez, 1991). Es por eso que, hay momentos donde los productores hacen comentarios cuando un pesticida en particular ha dado resultados no satisfactorios. Muchas veces se le atribuye a una deficiente aplicación, a un grupo químico malo, resistencia de la plaga, condiciones de tiempo, etc. Pero por lo general no se tiene en cuenta de verificar el pH del agua antes de mezclar el producto químico (Hock, 1998).

Los agricultores están usualmente acostumbrados a medir el pH del suelo, pero no son conscientes de medir el pH específico de sus varias fuentes de agua (Montes y Martinez, 1991).

El agua se compone de hidrogeno (H) y oxígeno (O), dos partes de H y una parte de O= H_2O . También se encuentran partículas o iones en el agua: ambos H^+ y OH^- , y dependiendo de dónde viene el agua, puede haber una abundancia de H^+ en el agua o una abundancia de iones de OH^- . A más iones H^+ en el agua, es mayor la acidez y cuanto mayor es el número de iones OH^- , es más alcalina el agua (Hock, 1998).

La mayoría de las formulaciones de los pesticidas son diseñadas para ser aplicados usando agua (H_2O) como medio transportador o diluyente. El agua dependiendo de las zonas o lugares varia su pH. La dureza, el contenido mineral y los niveles de pH fluctúan

Capítulo 3: Cinética de Degradación

extensamente. Algunas condiciones tales como el pH alto del agua afectan adversamente el funcionamiento de los pesticidas. (Custom Chemicides).

En los fungicidas, insecticidas, bactericidas y herbicidas el efecto del pH es la causa principal de las aplicaciones sucesivas sin lograr el grado de control o efecto requerido; de esta manera se incrementan los costos de manera desmedida. De acuerdo con muchos trabajos realizados se estima que se pueden ahorrar un 20 hasta un 30% de los costos de esas aplicaciones, si se adecua el pH de la solución al nivel requerido para una actividad biológica óptima (Intrakam-Agrosol).

La calidad del agua es determinante en el efecto del producto sobre las plantas, especialmente las aguas alcalinas. La calidad del agua es determinante en el efecto del producto sobre las plantas especialmente las aguas alcalinas.

Algunos materiales tienen en la etiqueta alguna advertencia contra mezclas de pesticidas con materiales alcalinos, (Hock, 1998) con un pH alcalino, la mayoría de los productos químicos pierden su efectividad en mayor o menor grado, principalmente en los productos organofosforados y carbamatos. Esto se puede remediar bajando el pH del agua con agentes Buffer. Para la mayoría de los productos, el pH óptimo está entre 4 y 6: ya que a este pH la solución aplicada sufre poca hidrólisis alcalina, por lo que la mezcla contendrá la máxima cantidad de ingrediente activo para un buen control de las plagas. El efecto de la calidad del agua sobre los plaguicidas puede ocasionar en el peor de los casos, la degradación del ingrediente activo en corto tiempo y consecuentemente, un control ineficiente de la plaga en cuestión. El agua que se usa para las aspersiones, es generalmente alcalina y los plaguicidas generalmente requieren de agua con algún grado

Capítulo 3: Cinética de Degradación

de acidez, dependiendo del producto o del grupo químico al que pertenecen (Montes y Martínez, 1991).

3.5. Efecto de la temperatura

La temperatura actúa de manera tal que un aumento de la misma acelera las reacciones, es decir aumentan los procesos de degradación de cualquier plaguicida. El efecto de la temperatura está descrito por la ecuación de Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad 3.4$$

donde k es la constante de degradación del herbicida, E_a es la energía de activación (kJ mol^{-1}), R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura absoluta (K) y A es el factor preexponencial.

Si se linealiza queda:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad 3.5$$

De la pendiente se obtiene la energía de activación y de la ordenada el factor preexponencial. Se dice que cuanto mayor es la energía de activación, mayor es la dependencia de la temperatura en la degradación de un agroquímico.

Otra ecuación que mide el efecto de la temperatura es la ecuación de Eyring, que da los parámetros cinéticos de entalpía de activación y entropía de activación.

$$k = \frac{k_B}{h} \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right) \quad 3.6$$

Capítulo 3: Cinética de Degradación

Linealizando:

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad 3.7$$

Donde R es la constante universal de los gases (8,314 J mol⁻¹K⁻¹), T (K) la temperatura absoluta, k_B la constante de Boltzman (1,381 10⁻²³ J K⁻¹), h la constante de Planck (6,628 10⁻³⁴ J s), ΔH[‡] la entalpía de activación (kJ mol⁻¹) y ΔS[‡] la entropía de activación (J mol⁻¹ K⁻¹). Al igual que un aumento de la energía de activación, un aumento de la entalpía de activación, dirá la dependencia de la degradación del herbicida con la temperatura.

3.6. Experimentos de degradación

Influencia de la temperatura. El estudio de la influencia de la temperatura en la degradación de los compuestos investigados se realizó en tubos de centrifuga de 50 mL, donde se colocaron 30 mL de la solución del agroquímico a diferentes concentraciones, se colocaron en la oscuridad para evitar tener descomposición por fotólisis. Se trabajó a 3 (tres) temperaturas (25°C, 35°C y 45°C), el criterio de selección de estas temperaturas de trabajo, es porque la variación térmica entre los meses de septiembre hasta marzo, que comprende el desarrollo del cultivo varia en este rango. El Agroquímico remanente se determinó por espectrofotometría o cromatografía gaseosa dependiendo de que agroquímico se trate. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

Influencia del pH. El estudio de la influencia del pH en la degradación de los compuestos investigados se realizó en tubos de centrifuga de 50 mL donde se colocaron 30 mL de la solución del agroquímico a diferentes concentraciones, que se colocaron en la oscuridad para evitar tener descomposición por fotólisis. Se trabajó a 3 (tres) valores de pH (5,5; 6,5; 7,5) y a la temperatura de 25°C, se seleccionó el rango de pH porque son los valores

Capítulo 3: Cinética de Degradación

en que oscilan los diferentes tipos de agua de riego y pulverización de la zona de estudio. El Agroquímico remanente se determinó por espectrofotometría o cromatografía gaseosa dependiendo de que agroquímico se trate. Las determinaciones se realizaron por triplicado. Para el trabajo a los diferentes pH se prepararon las soluciones con buffers, para evitar la variación de pH por descomposición de los agroquímicos en estudio.

3.7. Resultados y discusión

3.7.1. Degradación del cyhalopof n-butyl

3.7.1.1. Influencia del pH

Soluciones a utilizar

Para el armado de los diferentes buffers se procedió de la siguiente manera en la preparación de las soluciones madres:

Solución A: Se pesó 13,61 g de KH_2PO_4 y se diluyó a 1 litro de agua destilada.

Solución B: Se pesó 17,80 de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ y se diluyó en 1 litro de agua

Buffer pH 5,50: Para preparar el buffer se procedió a tomar 78 mL de la solución A y 100 mL de la solución B y se lleva a 1 L con agua destilada.

Buffer pH 6,50: Para preparar el buffer se procedió a tomar 53,20 mL de la solución A y 100 mL de la solución B y se lleva a 1 L con agua destilada.

Buffer pH 7,50: Para preparar el buffer se procedió a tomar 19,70 mL de la solución A y 100 mL de la solución B y se lleva a 1 L con agua destilada.

Se realizaron tres experimentos, se usaron a las concentraciones de 1, 1,5 y 2 mg L^{-1} . Para cada dosis del cyhalopof n-butyl (**CyB**) fue diluido en agua con pH de 5,5, 6,5 y 7,5.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

En la Figura 3.2., se puede observar para una misma concentración como varía la disminución de la concentración del herbicida, en función del pH, en consecuencia, la tasa de degradación hidrolítica en el agua está afectada por el pH del medio. La transformación del CyB presenta un decaimiento de tipo exponencial. Al aumentar por encima de 6,5 el pH, se observa que hay una disminución de la hidrólisis del CyB, como se observa en la figura 3.2, a pH 7,5 cuya curva se encuentra entre el pH 5,5 y 6,5.

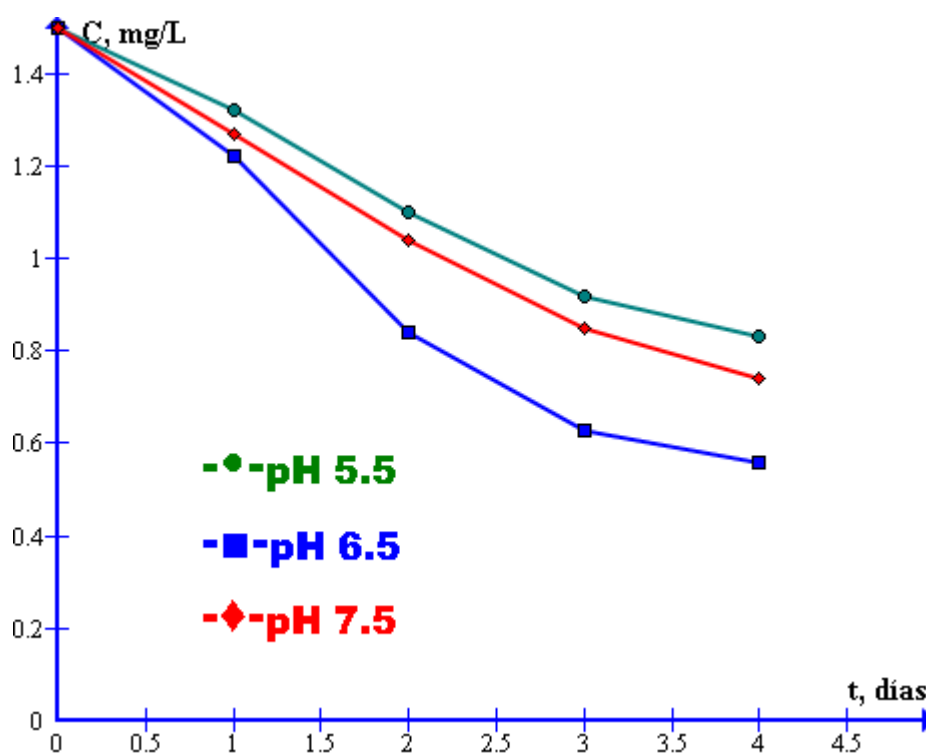


Figura 3.2. Variación de la Concentración $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ del **CyB** a diferentes pH y a 25°C en función del tiempo.

De acuerdo con el análisis gráfico de la figura 3.2, la reacción hidrolítica del CyB presentó una cinética de primer orden, tal como ha sido reportado por otros autores (Romero, 2014). En todos los procesos hidrolíticos se encontró el metabolito ácido cyhalopof en modo barrido y se determinó de forma cualitativa la presencia de dicho compuesto

Capítulo 3: Cinética de Degradación

(Fig.1), de esta forma, la identificación de CyB en las muestras, indica una ruptura del enlace éster del CyB de forma similar a la propuesta por algunos autores. (Romero, 2014). Los resultados de vida media indican la degradación del 50% del CyB en 72 horas a la mayor concentración del agroquímico y a pH 6,5 lo que muestra una baja estabilidad del ingrediente activo en soluciones acuosas aún en condiciones neutras, como se muestra en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Vida media del CyB a las diferentes concentraciones en los tres pH de 25°C

Concentración (mg L ⁻¹)	t _{1/2} (días)		
	5,5	6,5	7,5
1	4,07	3,93	4,07
1,5	4,33	4,22	4,02
2,0	3,74	3,25	3,87

3.7.1.2. Influencia de la temperatura

La Tabla 3.2 se muestra los datos de hidrólisis que representan la desaparición de **CyB** de la solución acuosa a tres temperaturas de 25, 35 y 45°C, y tres valores de pH. Se obtuvieron cinéticas simples de primer orden en todos los casos, siendo la concentración de ácido o base efectivamente constante durante cada ejecución, y también se enumeran las constantes de velocidad de pseudo primer orden obtenidas en la Tabla 3.2. Puede verse a partir de estos resultados que a cada temperatura el pH tuvo un efecto significativo ($p = 0,05$) en la velocidad de reacción: la constante de velocidad, k , disminuyó a medida que

Capítulo 3: Cinética de Degradación

disminuyó el pH. Por lo tanto, el **CyB** es más estable frente a la hidrólisis en solución ácida que en solución alcalina en el rango de pH, 7,5 a 5,5. (Figura 3.3.)

Tabla 3.2. Hidrólisis del **CyB**, concentración de remanente en función del tiempo

pH=5.5									
t(d)	298 K			308 K			318 K		
0	1,00	1,50	2,00	1,00	1,50	2,00	1,00	1,50	2,00
1	0,90	1,40	1,71	0,69	0,51	0,61	0,85	1,24	1,77
2	0,80	1,20	1,45	0,42	0,28	0,35	0,65	0,93	1,40
3	0,68	0,92	1,16	0,32	0,25	0,28	0,63	0,84	1,23
4	0,58	0,83	0,97	0,27	0,22	0,25	0,53	0,61	0,90
pH=6.5									
t(d)	298 K			308 K			318 K		
0	1,00	1,50	2,00	1,00	1,50	2,00	1,00	1,50	2,00
1	0,83	1,24	1,80	0,90	1,18	1,61	0,69	1,04	1,32
2	0,70	1,34	1,78	0,67	0,83	1,17	0,49	0,80	0,97
3	0,61	0,63	0,79	0,53	0,57	0,86	0,38	0,67	0,78
4	0,58	0,56	0,66	0,32	0,41	0,62	0,35	0,60	0,67
pH=7.5									
t(d)	298 K			308 K			318 K		
0	1	1,5	2	1	1,5	2	1	1,5	2
1	0,85	1,15	1,55	0,84	1,11	1,57	0,75	1,07	1,43
2	0,65	1,04	1,30	0,57	0,84	1,00	0,56	0,84	1,05
3	0,63	0,95	1,14	0,33	0,52	0,46	0,47	0,68	0,86
4	0,53	0,74	1,10	0,24	0,36	0,26	0,42	0,54	0,74

De la Tabla 3.2 se observa que la hidrólisis a la Temperatura de 25°C y pH 5,5, es más efectiva.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

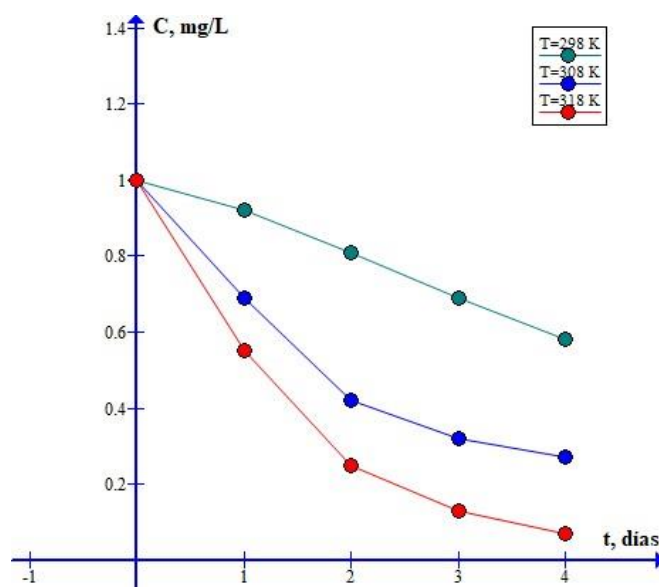


Figura 3.3. Variación de la Concentración de **CyB** en función del tiempo a diferentes temperaturas y pH=5.5, la C=1 mg L⁻¹.

En la Figura 3.3, se puede observar cómo varía la concentración del herbicida en función del tiempo de incubación a las diferentes temperaturas estudiadas y al mismo pH, la constante de velocidad aumenta con la temperatura. El mismo comportamiento se observa con las otras concentraciones estudiadas.

Tabla 3.3. Constantes de velocidad de pseudo primer orden de la hidrólisis del CyB a los diferentes pH y temperatura.

T (K)	C	pH 5,5		pH 6,5		pH7,5	
		k	R ²	k	R ²	k	R ²
298	1	0.170	0.983	0.176	0.963	0.170	0.978
	1,5	0.160	0.963	0.164	0.987	0.172	0.981
	2	0.185	0.995	0.213	0.973	0.179	0.987
308	1	0.339	0.987	0.217	0.998	0.281	0.999
	1,5	0.345	0.992	0.334	0.995	0.293	0.999
	2	0.335	0.992	0.298	0.995	0.259	0.989
318	1	0.499	0.995	0.334	0.995	0.353	0.996
	1,5	0.497	0.992	0.399	0.987	0.355	0.991
	2	0.494	0.996	0.356	0.998	0.437	0.989

Capítulo 3: Cinética de Degradación

En la Tabla 3.3 se observa cómo va aumentando la constante de velocidad con la temperatura, también se observa que la velocidad de la reacción es más alta cuando se trabaja a pH 5,5 pH más ácido. De la misma tabla se observa que no hay influencia de la concentración inicial, a los diferentes pH.

Se muestra la variación de la temperatura con la ecuación de Arrhenius que son las siguientes: (Figura 3.4)

$$\text{pH}= 5,5 \quad \ln k(s^{-1}) = (2,7849 \pm 0,7) - \frac{(4711,2 \pm 1,2)}{T}$$

$$\text{pH}= 6,5 \quad \ln k(s^{-1}) = (1,1301 \pm 0,8) - \frac{(4238,6 \pm 1,0)}{T}$$

$$\text{pH}= 7,5 \quad \ln k(s^{-1}) = (2,0501 \pm 0,7) - \frac{(4523,2 \pm 1,2)}{T}$$

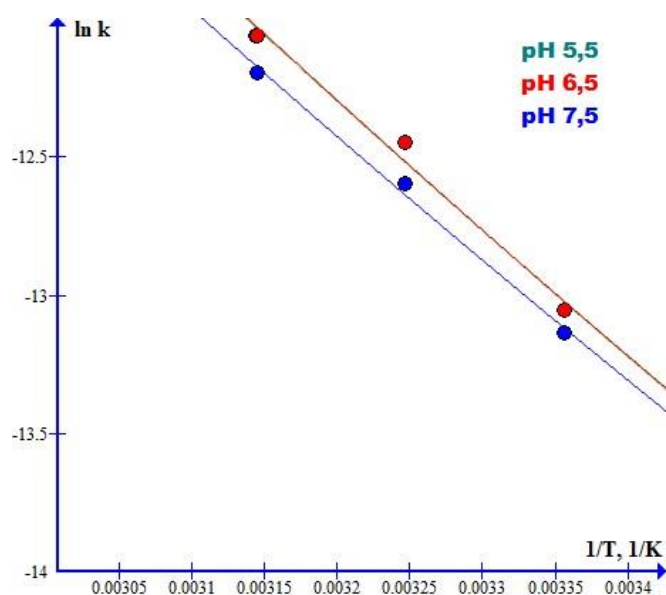


Figura 3.4. Representación de la ecuación de Arrhenius del CyB a los diferentes pH y temperatura estudiados.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

La energía de activación resulta similar para los 3 (tres) pH estudiados: 39,17 kJ mol⁻¹ para pH= 5,5, 35,23 kJ mol⁻¹ para pH= 6,5 y 37,60 kJ mol⁻¹ para pH=7,5.

Los parámetros de activación para la reacción de hidrólisis del CyB se observa en la Tabla 3.4. De los mismos podemos decir que los valores negativos de la entropía indicarían que el agua juega un papel muy importante en el mecanismo de reacción y al tener el valor de la energía libre los mismos valores, indicaría a la vez que, a los diferentes pH, el CyB presenta el mismo mecanismo de reacción. (Figura 3.5)

Tabla 3.4. Parámetros de activación de la reacción de hidrólisis del CyB

Parámetro	E_a	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
pH	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)
5,5	39,1 ±1,0	36,6 ±0,7	-230,3±0,6	107,4±0,7
6,5	35,2 ±1,3	32,7±0,8	-243,9±0,9	107,8±0,8
7,5	37,6 ±1,0	35,1 ±0,9	-236,4±0,7	107,8±0,9

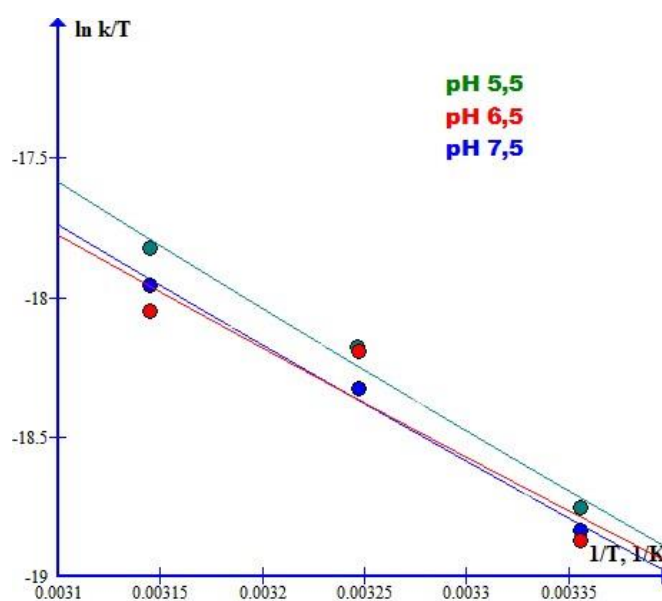
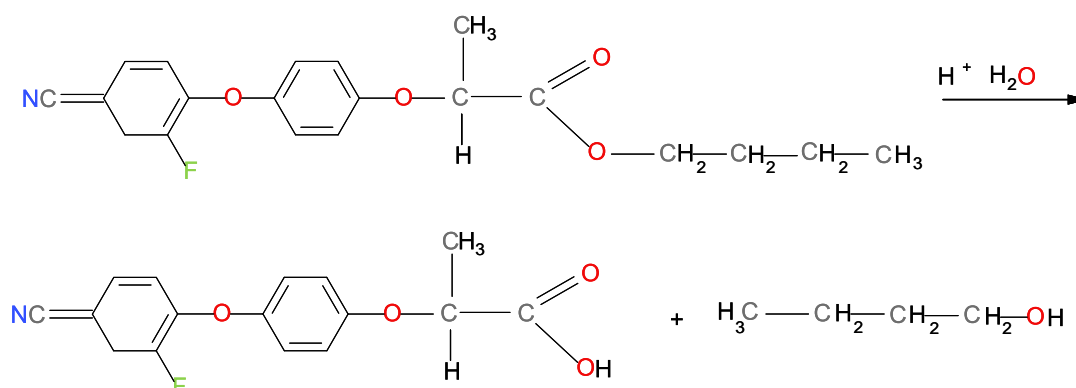


Figura 3.5. Representación de la ecuación de Eyring del CyB a los diferentes pH y temperatura estudiados.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

En este estudio se puede decir el **CyB** es más estable frente a la hidrólisis en solución ácida que en solución alcalina en el rango de pH, 5.5 a 7.5. La constante de velocidad para la hidrólisis de es de primer orden con respecto a la concentración del herbicida. El efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de hidrólisis del **CyB** se determinó mediante la ecuación de Arrhenius, y esta, a su vez, condujo al cálculo de las energías de activación observadas, E_a , para las reacciones de hidrólisis.

Cualitativamente, el producto principal de la hidrólisis del cyalofop-n-butil fue el ácido cyhalofop, lo que nos permite postular el siguiente mecanismo de la reacción de hidrólisis del herbicida éster de cyhalofop n-butil:

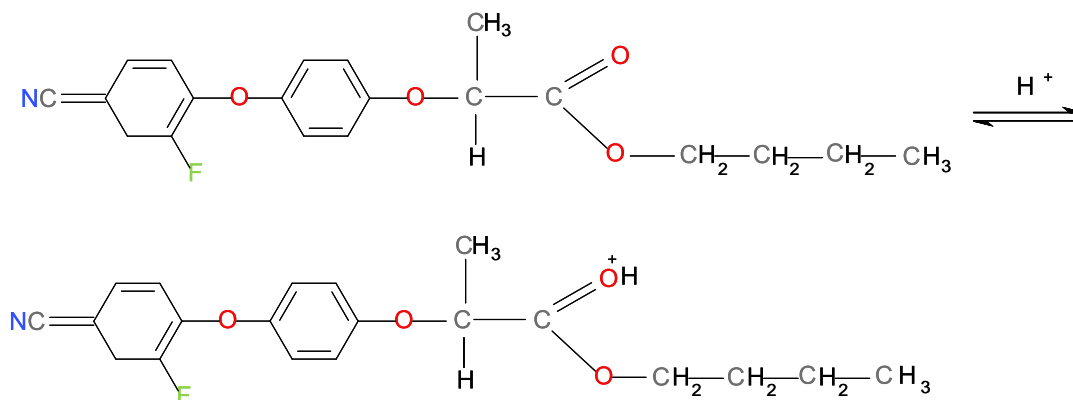


La hidrólisis es una reacción de sustitución nucleofílica donde los protones del medio que actúan como catalizador, primero protonan el oxígeno del carbonilo y posteriormente se produce el ataque nucleofílico del agua para formar el intermediario tetraédrico, etapa determinante de la velocidad de reacción. El H⁺ aumenta la velocidad de formación del intermediario tetraédrico al protonar el oxígeno del carbonilo, porque un grupo carbonilo protonado es más susceptible de ser atacado por un nucleófilo que un grupo carbonilo no protonado.

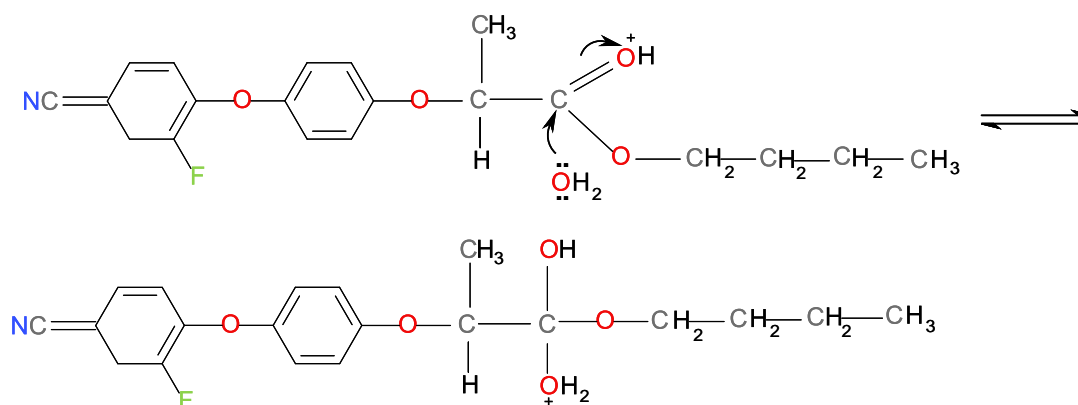
Capítulo 3: Cinética de Degradación

El mecanismo de la hidrólisis del **CyB** en medio acuoso transcurre en las etapas siguientes:

Etapla 1. Protonación del éster.

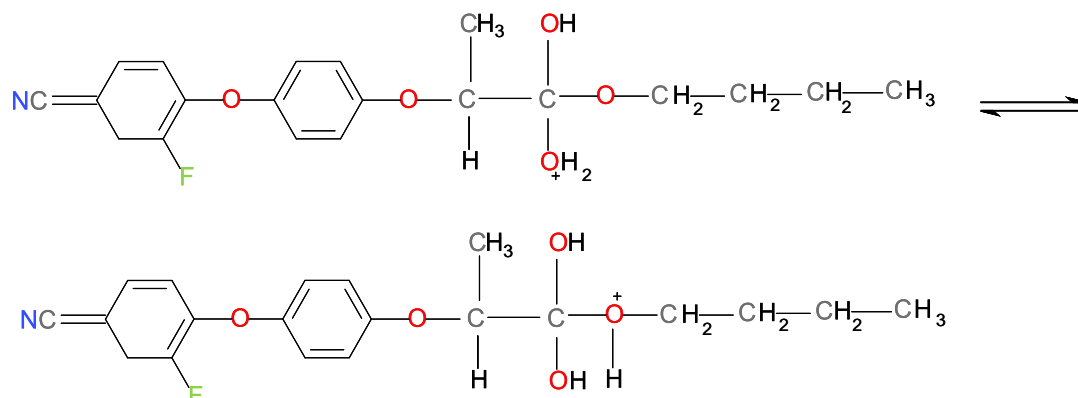


Etapla 2. Adición nucleófila del agua al carbonilo.

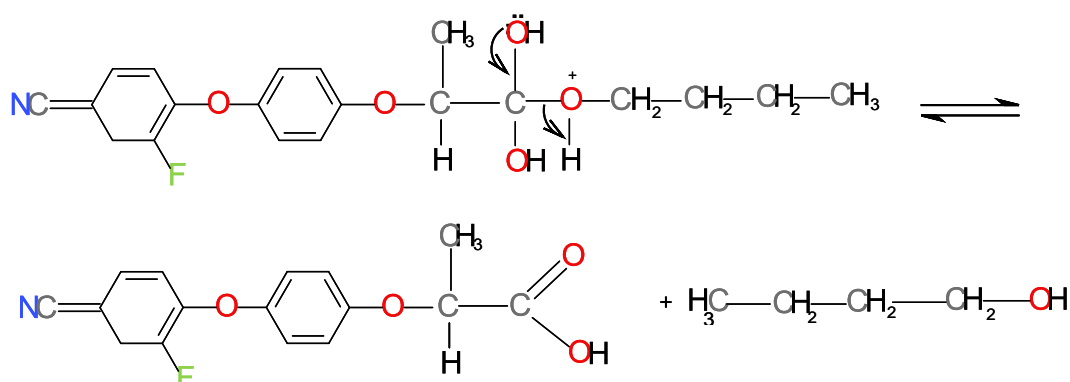


Etapla 3. Equilibrio ácido-base, que transforma el metóxido en un buen grupo saliente (butanol).

Capítulo 3: Cinética de Degradación



Etapa 4. Eliminación de butanol.



La relativamente alta velocidad de reacción que presenta la descomposición del grupo éster del **CyB** se debe a que la estabilización por resonancia es baja ya que el grupo éster presenta solo dos estructuras resonantes correspondientes al grupo carbonilo, permitiendo que los pares libres del oxígeno se encuentren más localizados para ser atacados por el H^+ y facilitar así la adición nucleofílica del H_2O . El ácido cyhalofop se determinó experimentalmente por espectrofotometría a una longitud de onda de 280 nm. (Figura 3.6)

Capítulo 3: Cinética de Degradación

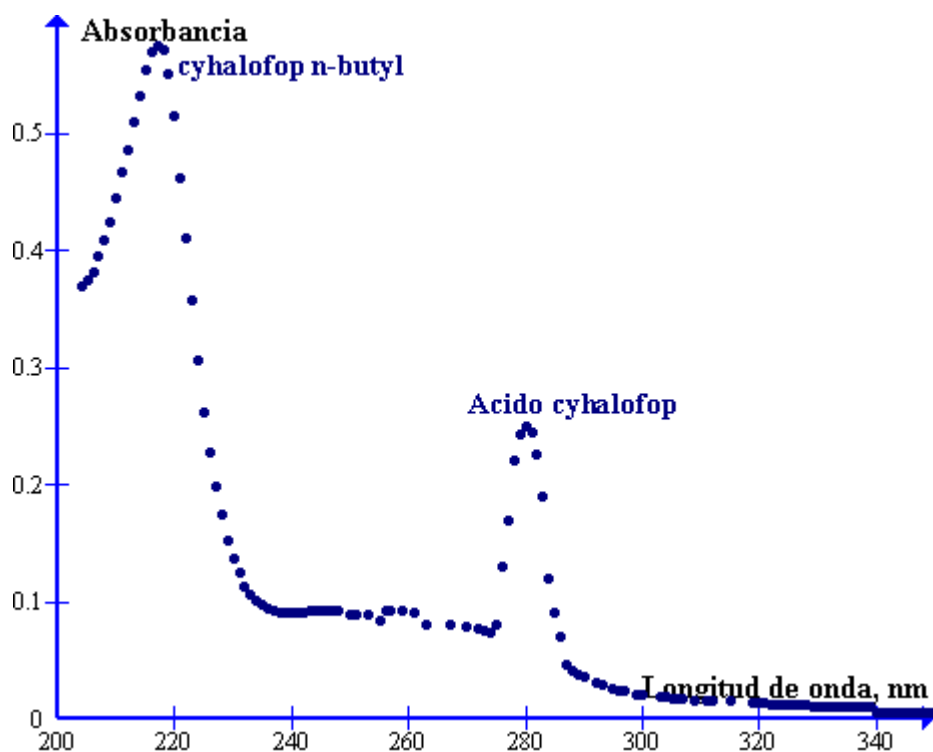


Figura 3.6. Barrido del espectro del CyB a la concentración de 2 mg L^{-1} , a la temperatura de 25°C , $\text{pH}=5,5$ y tiempo de reacción de 16 horas.

3.7.2. Degradación del Lambdacialotrina

3.7.2.1. Influencia del pH

Se realizaron tres experimentos, se usó la lambdacialotrina (**L**) solo una concentración la de 1 mg L^{-1} , se trabajó así ya que no se observó influencia de la concentración inicial. Para el armado de los diferentes buffers se procedió de la siguiente manera en la preparación de la solución madre:

Solución A: Se pesó 13,61 g de KH_2PO_4 y se diluyó a 1 litro de agua destilada.

Solución B: Se pesó 17,80 de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ y se diluyó en 1 litro de agua

Buffer pH 5,50: Para preparar el buffer se procedió a tomar 78 mL de la solución A y 100 mL de la solución B y se lleva a 1 L con agua destilada.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

Buffer pH 6,50: Para preparar el buffer se procedió a tomar 53,20 mL de la solución A y 100 mL de la solución B y se lleva a 1 L con agua destilada.

Buffer pH 7,50: Para preparar el buffer se procedió a tomar 19,70 mL de la solución A y 100 mL de la solución B y se lleva a 1 L con agua destilada.

En la Figura 3.7, se puede observar cómo varía la disminución de la concentración del herbicida en función del pH, a diferencia del CyB, la **L** varía de forma diferente a los diferentes pH, aumenta la disminución a medida que aumenta el pH, indicando que a pH 7,5 reacciona más, lo que indicaría que a pH un poco por encima del neutro, el herbicida aun actúa.

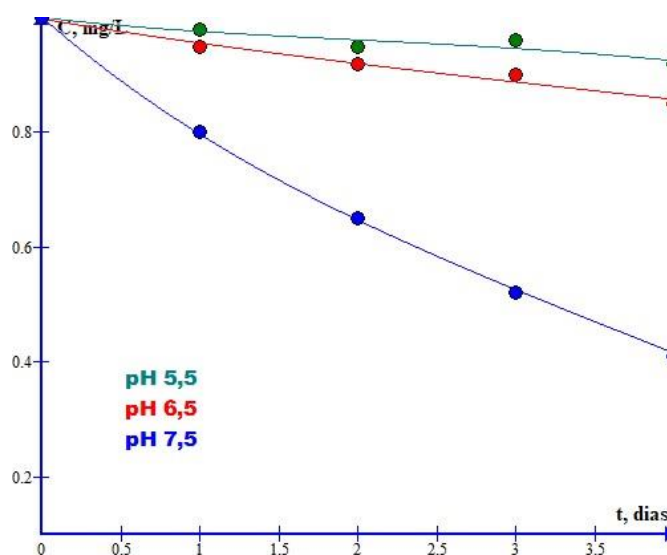


Figura 3.7. Variación de la concentración de **L** en función del tiempo a diferentes pH y a la temperatura de 25°C, y concentración de 1 mg L⁻¹.

3.7.2.2. Influencia de la temperatura

La Tabla 3.5 se muestra los datos de hidrólisis que representan la desaparición de **L** de la solución acuosa a tres temperaturas y tres valores de pH. (Figura 3.8) Se obtuvieron

Capítulo 3: Cinética de Degradación

cinéticas simples de primer orden en todos los casos, siendo la concentración de ácido o base efectivamente constante durante cada ejecución, y también se enumeran las constantes de velocidad de pseudo primer orden obtenidas en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Hidrolisis de **L**, concentración remanente en función del tiempo.

t (d)	pH=5,5		
	298 K	308 K	318 K
0	1	1	1,00
1	0,95	0,90	0,80
2	0,90	0,87	0,71
3	0,84	0,79	0,58
4	0,80	0,70	0,51
5	0,74	0,62	0,43
6	0,70	0,55	0,39
7	0,65	0,49	0,32
t (d)	pH=6,5		
	298 K	308 K	318 K
0	1,00	1,00	1,00
1	0,90	0,88	0,80
2	0,85	0,75	0,71
3	0,80	0,70	0,65
4	0,75	0,68	0,59
5	0,68	0,58	0,42
6	0,65	0,53	0,31
7	0,55	0,50	0,21
t (d)	pH=7,5		
	298 K	308 K	318 K
0	1,00	1,00	1,00
1	0,80	0,65	0,45
2	0,65	0,42	0,25
3	0,52	0,23	0,15
4	0,41	0,17	0,02
5	0,33	0,10	0,00
6	0,19	0,09	0,00
7	0,12	0,01	0,00

Capítulo 3: Cinética de Degradación

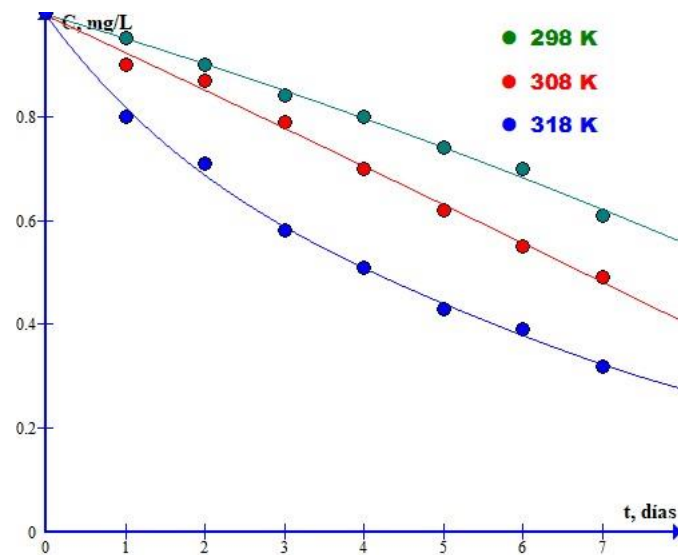


Figura 3.8. Variación de la Concentración de la L en función del tiempo a diferentes temperaturas, pH=5,5 y 1 mg L⁻¹.

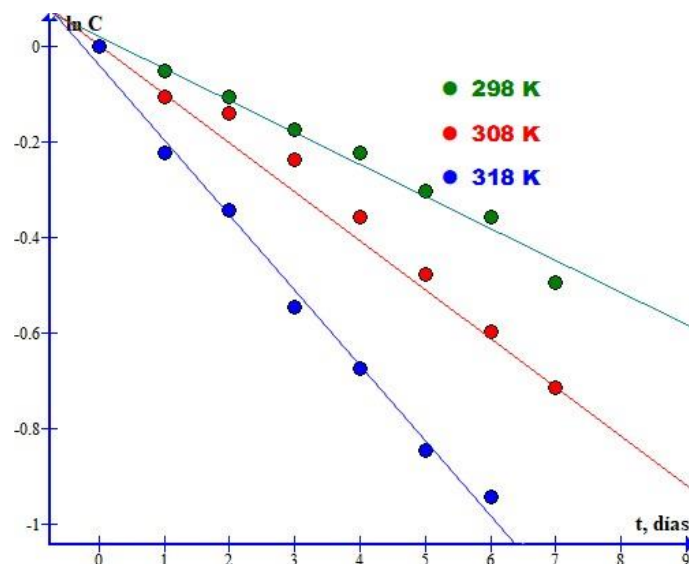


Figura 3.9. Relación de primer orden de la hidrólisis de la L, a diferentes de temperaturas y el pH 5,5.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

En la Figura 3.9 se puede observar la relación entre el $\ln C$ y el tiempo teniendo en cuenta la reacción de primer orden, que se ajustan a una recta, a diferentes temperaturas y a un pH 5,5. El mismo comportamiento tiene a los otros pH.

Tabla 3.6. Constantes de velocidad de pseudo primer orden de la hidrólisis de **L** a los diferentes pH y temperatura.

T (K)	C (mg L ⁻¹)	pH 5,5		pH 6,5		pH7,5	
		k	R ²	k	R ²	k	R ²
298	1	0,067	0,979	0,077	0,986	0,157	0,995
308	1	0,078	0,979	0,127	0,980	0,206	0,969
318	1	0,222	0,999	0,215	0,984	0,428	0,989

Se puede observar en la tabla 3.6 como varía mucho la constante de velocidad cuando el pH es 7,5, a diferencia que el **CyB** en el que en el pH 5,5 la velocidad es más alta.

Puede verse a partir de estos resultados que a cada temperatura el pH tuvo un efecto significativo ($P = 0,05$) en la velocidad de reacción: la constante de velocidad, k , disminuyó a medida que disminuyó el pH. Por lo tanto, el **L** es más estable frente a la hidrólisis en solución ácida que en solución alcalina en el rango de pH, 7,7 a 5,5.

El efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de hidrólisis de la lambda-cialotrina se determinó mediante la ecuación de Arrhenius, y esto, a su vez, condujo al cálculo de las energías de activación observadas, E_a , para las reacciones de hidrólisis: (Figura 3.9)

$$\text{pH}= 5,5 \quad \ln k(s^{-1}) = (2,3798 \pm 0,9) - \frac{(5628,5 \pm 1,0)}{T}$$

$$\text{pH}= 6,5 \quad \ln k(s^{-1}) = (4,5561 \pm 0,9) - \frac{(4804,6 \pm 1,3)}{T}$$

$$\text{pH}= 7,5 \quad \ln k(s^{-1}) = (6,9042 \pm 0,6) - \frac{(4638,5 \pm 1,0)}{T}$$

Capítulo 3: Cinética de Degradación

La energía de activación a los 3 pH estudiados son diferentes y la mayor energía de activación que es a pH 5,5 indicaría que a ese pH permanece inalterado ante la hidrólisis: $46,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

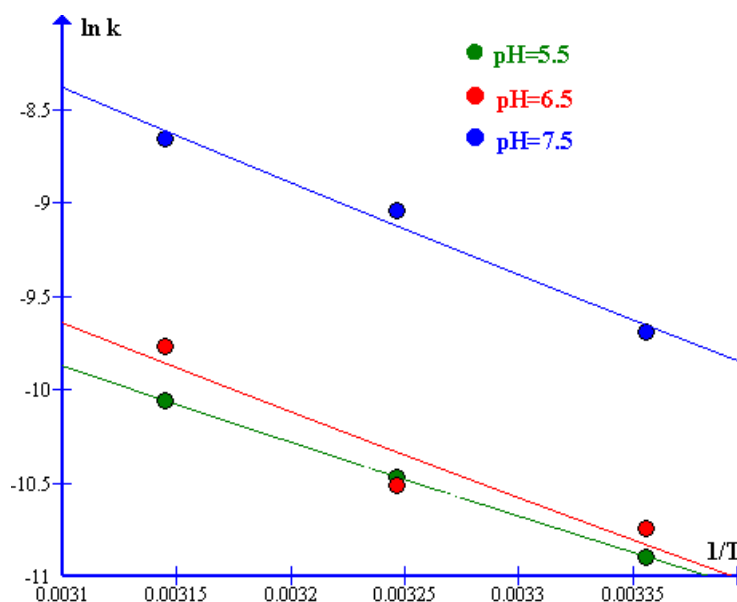


Figura 3.10. Representación de la ecuación de Arrhenius para la **L** a diferentes pH.

Los parámetros de activación para la reacción de hidrólisis de **L** se observan en la Tabla 3.6 y Figura 3.11. De los mismos podemos decir que los valores negativos de la entropía indicarían que el agua juega un papel muy importante en el mecanismo de reacción y al tener el valor de la energía libre los mismos valores, indicaría a la vez que, a los diferentes pH, la **L** presenta el mismo mecanismo de reacción.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

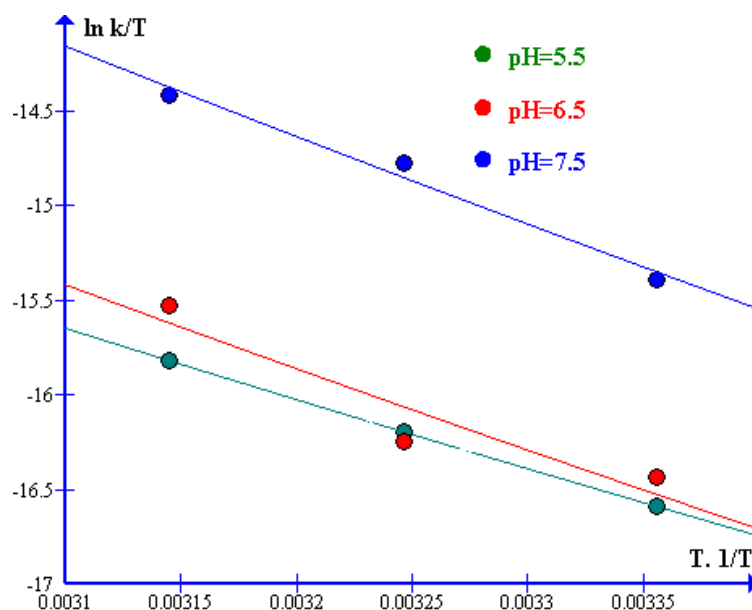


Figura 3.11. Representación de la ecuación de Eyring L a diferentes pH.

Tabla 3.6. Parámetros de activación de la reacción de hidrólisis de L a los diferentes pH.

Parámetro	E_a	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
pH	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)
5,5	46,8±1,0	44,2 ±1,0	-206,6±0,9	107,1±1,0
6,5	39,9±1.3	37,6±1.3	-202,5±0,9	100,4±1.3
7,5	38,5±1,0	35,9 ±1,0	-186,2±0,6	100,8±1,0

En la Figura 3.12 se postula el mecanismo de hidrólisis de la L (tiempo de retención 8,10 min), dando como productos de la hidrólisis, el aldehído 3-fenoxibencilo (tiempo de retención 9,21 min) y el ácido carboxílico (Z) -3- (2-cloro-3,3,3-trifluoropropenil) -2,2-dimetilciclopropano cuyo tiempo de retención sería de 10,09 min. Se postula también el cianuro de 3-fenoxibencilo que podría ser el de tiempo de retención de 11,29 min. Los productos de reacción se identificaron de acuerdo con publicaciones de piretroides (Gonzalez Audino, et al, 2001)

Capítulo 3: Cinética de Degradación

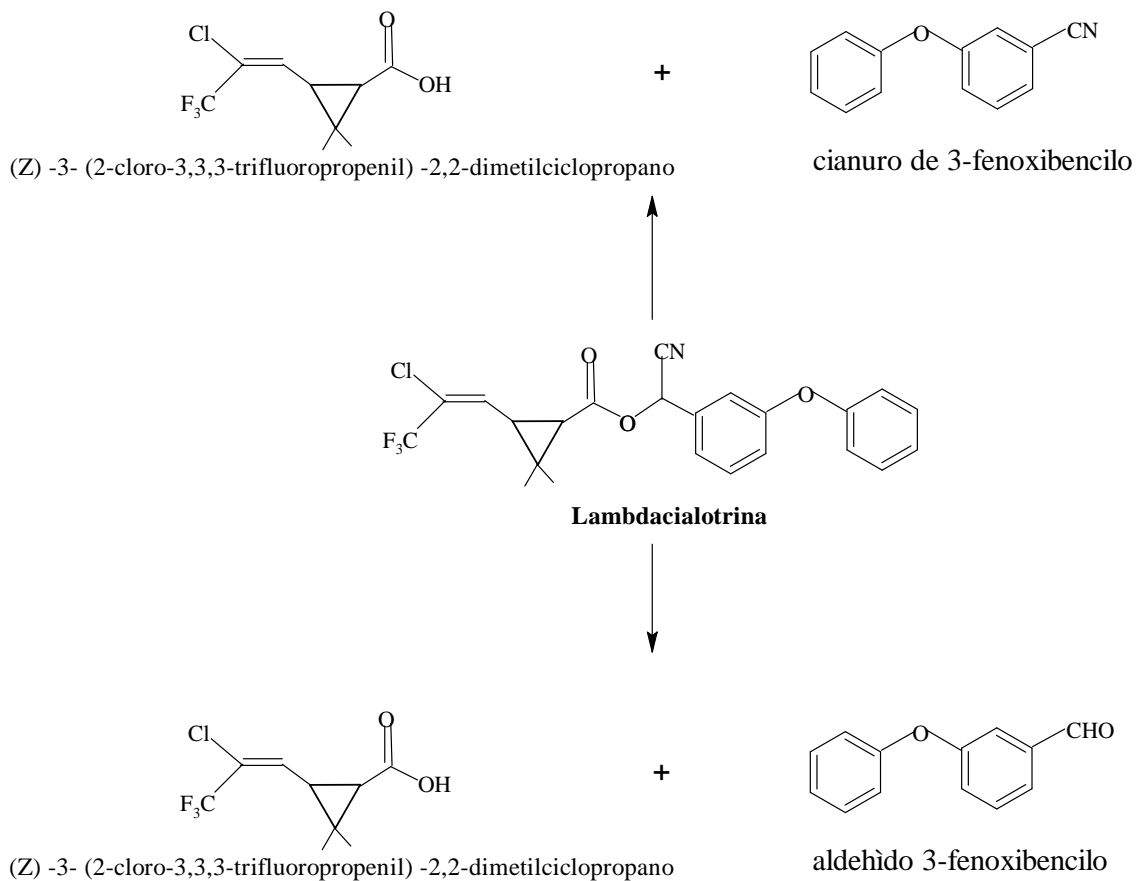


Figura 3.12. Producto de hidrólisis de L.

En la Figura 3.12 se muestra un cromatograma con los productos de reacción postulados.

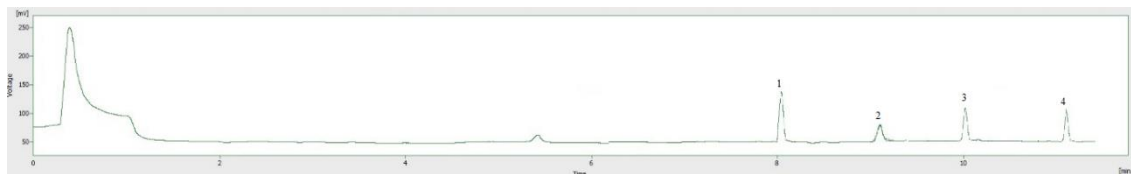


Figura 3.13. Cromatograma de L y sus productos, pico 1: Lambdacialotrina; pico 2: aldehído 3-fenoxibencilo; pico 3: ácido carboxílico (Z) -3- (2-cloro-3,3,3-trifluoropropenil) -2,2-dimetilciclopropano; pico 4: cianuro de 3-fenoxibencilo.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

3.7.3. Degradación del Clorpirifós

3.7.3.1. Influencia del pH

Se realizaron tres experimentos, se usó el Clorpirifós (**CPL**) a una sola concentración al igual que la **L**, de 1 mg L^{-1} . El CPL se preparó en concentración de 1 mg L^{-1} buffer de pH 5,5, 6,5 y 7,5.

Solución A: Se pesó 13,61 g de KH_2PO_4 y se diluyó a 1 litro de agua destilada.

Solución B: Se pesó 17,80 de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ y se diluyó en 1 litro de agua

Buffer pH 5,50: Para preparar el buffer se procedió a tomar 78 mL de la solución A y 100 mL de la solución B y se lleva a 1 L con agua destilada.

Buffer pH 6,50: Para preparar el buffer se procedió a tomar 53,20 mL de la solución A y 100 mL de la solución B y se lleva a 1 L con agua destilada.

Buffer pH 7,50: Para preparar el buffer se procedió a tomar 19,70 mL de la solución A y 100 mL de la solución B y se lleva a 1 L con agua destilada.

En la Figura 3.13, se puede observar cómo varía la disminución de la concentración del **CPL** en función del pH, tiene el mismo comportamiento que la **L**, aumenta la disminución de la concentración a medida que aumenta el pH, indicando que a pH 7,5 reacciona más, lo que indicaría que a pH un poco por encima del neutro, el **CPL** aun actúa.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

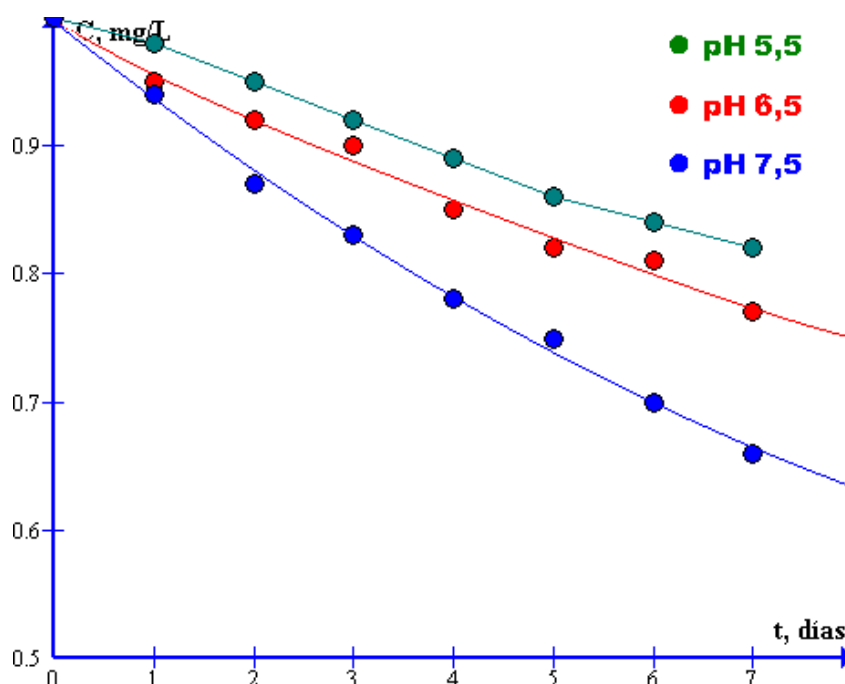


Figura 3.14. Variación de la concentración de CPL en función del tiempo a diferentes pH y a la temperatura de 25°C, y con una concentración de 1 mg L⁻¹.

3.7.3.2. Influencia de la temperatura

Se puede observar en la Tabla 3.7 los datos de hidrólisis que representan la desaparición de CPL de la solución acuosa a tres temperaturas y tres valores de pH (Figura 3.14) Se obtuvieron cinéticas simples de primer orden en todos los casos, siendo la concentración de ácido o base efectivamente constante durante cada ejecución, y también se enumeran las constantes de velocidad de pseudo primer orden obtenidas en la Tabla 3.8. (Figura 3.15)

Capítulo 3: Cinética de Degradación

Tabla 3.7. Hidrólisis del CPL, concentración remanente en función del tiempo.

t(d)	pH=5,5		
	298 K	308 K	318 K
0	1	1	1,00
1	0,98	0,97	0,92
2	0,96	0,92	0,88
3	0,94	0,86	0,82
4	0,92	0,82	0,76
5	0,89	0,80	0,67
6	0,87	0,78	0,62
7	0,85	0,74	0,58
	pH=6,5		
	298 K	308 K	318 K
0	1,00	1,00	1,00
1	0,95	0,90	0,86
2	0,92	0,87	0,70
3	0,90	0,82	0,65
4	0,85	0,79	0,60
5	0,82	0,75	0,55
6	0,81	0,72	0,52
7	0,77	0,70	0,49
	pH=7,5		
	298 K	308 K	318 K
0	1,00	1,00	1,00
1	0,97	0,88	0,80
2	0,92	0,82	0,71
3	0,87	0,75	0,58
4	0,83	0,72	0,51
5	0,75	0,67	0,43
6	0,71	0,62	0,39
7	0,69	0,60	0,32

Capítulo 3: Cinética de Degradación

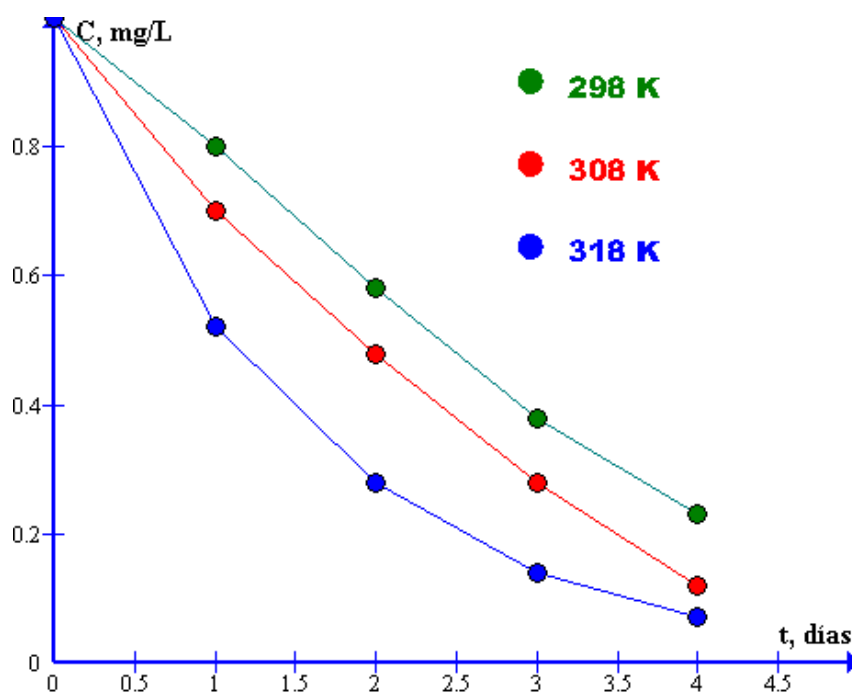


Figura 3.15. Variación de la Concentración de **CPL** en función del tiempo a diferentes temperaturas y pH=6,5 y una concentración de 1 mg L⁻¹.

Tabla 3.8. Constantes de velocidad de pseudo primer orden de la hidrólisis del **CPL** a los diferentes pH y temperatura.

T (K)	C (mg L ⁻¹)	pH 5,5		pH 6,5		pH7,5	
		k (días)	R ²	k (días)	R ²	k (días)	R ²
298	1	0,028	0,960	0,036	0,988	0,057	0,985
308	1	0,044	0,983	0,049	0,975	0,071	0,981
318	1	0,079	0,989	0,099	0,959	0,157	0,995

Capítulo 3: Cinética de Degradación

Puede verse a partir de la Tabla 3.8, que a cada temperatura el pH tuvo un efecto significativo ($P = 0,05$) sobre la velocidad de reacción: La constante de velocidad, k , disminuyó a medida que disminuyó el pH. Por lo tanto, el clorpirifos es más estable a la hidrólisis en solución ácida que alcalina en el rango de pH de 7,5 a 5,5.

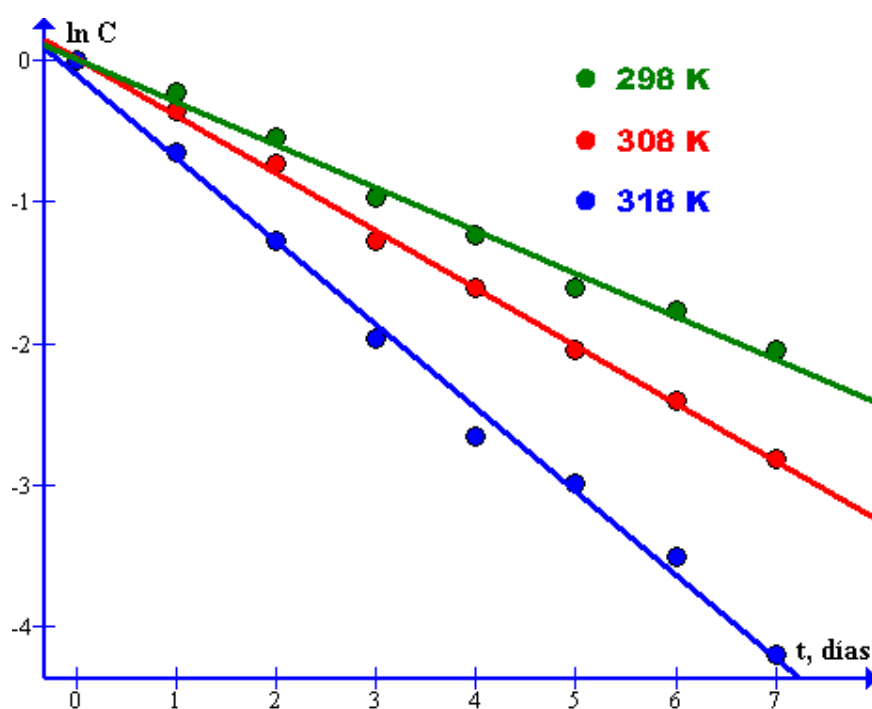


Figura 3.16. Relación de primer orden de la hidrólisis de **CPL** a diferentes de temperaturas y el pH 6,5.

El efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad de hidrólisis del Clorpirifos se determinó mediante la ecuación de Arrhenius, y esto, a su vez, condujo al cálculo de las energías de activación observadas, E_a , para las reacciones de hidrólisis. Los valores de E_a se registran en la Tabla 3.9 y la linealidad se observa en la Figura 3.17. Los valores

Capítulo 3: Cinética de Degradación

para las tres muestras de agua destilada tamponada no son significativamente diferentes ($P = 0.05$) (Snedecor y Cochran 1967).

Las ecuaciones de Arrhenius son las siguientes:

$$\text{pH}= 5,5 \quad \ln k(s^{-1}) = (5,0321 \pm 0,8) - \frac{(5020,50 \pm 1,1)}{T}$$

$$\text{pH}= 6,5 \quad \ln k(s^{-1}) = (4,6119 \pm 0,9) - \frac{(4792,6 \pm 1,3)}{T}$$

$$\text{pH}= 7,5 \quad \ln k(s^{-1}) = (4,9139 \pm 0,7) - \frac{(4761,7 \pm 1,0)}{T}$$

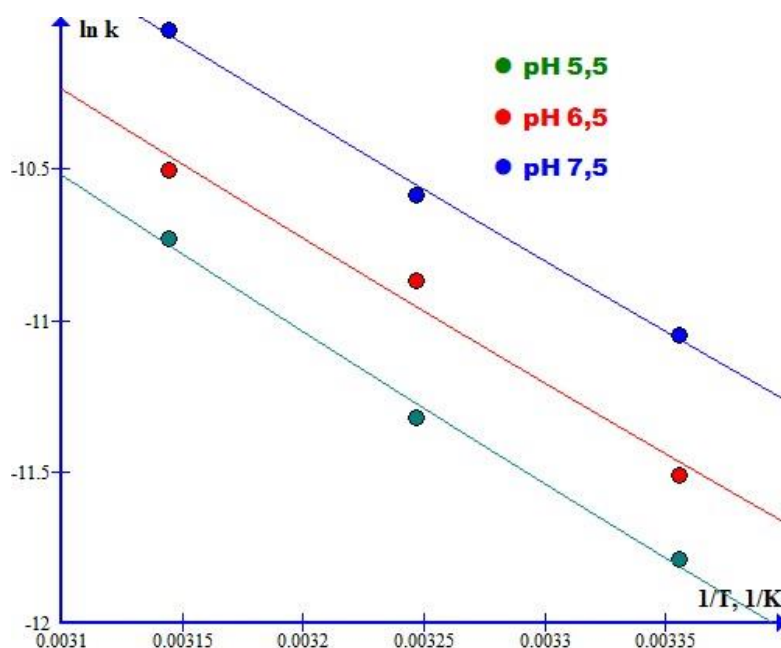


Figura 3.17. Representación de la ecuación de Arrhenius de la hidrólisis de **CPL**.

A diferencia con los otros agroquímicos el **CPL** muestra separación entre las rectas a diferentes pH y presentan prácticamente la misma pendiente, lo que representa una energía de activaciones similares, ya que en el gráfico se traduce en rectas que tienen la misma inclinación. Los parámetros cinéticos que se calcularon con la ecuación de Eyring se muestran en la Tabla 3.9 y la misma observación que en la gráfica de Arrhenius se da en la Figura 3.18.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

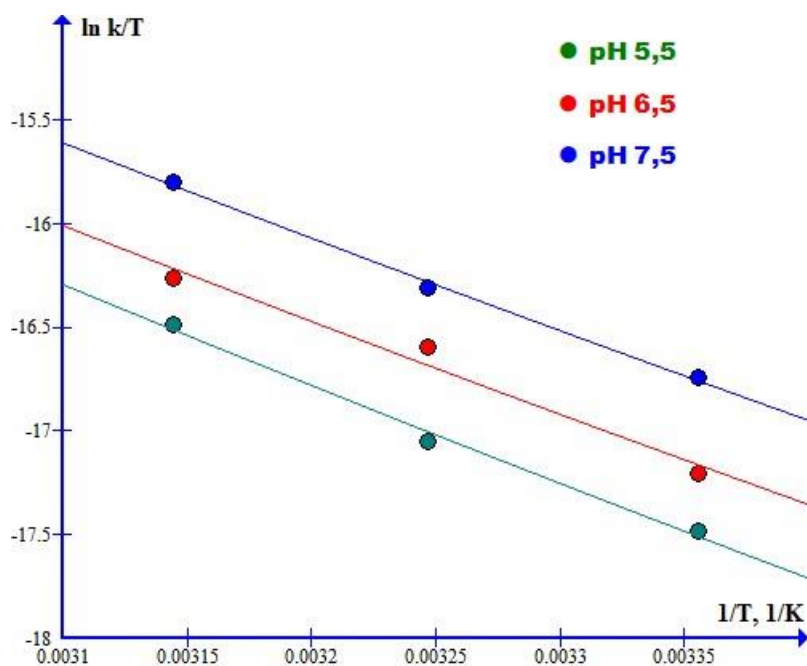


Figura 3.18. Representación de la ecuación de Eyring de la hidrólisis de CPL.

Tabla 3.9. Parámetros de activación de la reacción de hidrólisis del CPL.

Parámetro	E_a	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
pH	(kJ mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)
5,5	41,7 ±1,1	39,2 ±1,1	-183,3±0,8	95,6±1,1
6,5	39,8±1.3	37,3±1.3	-179,8±0,9	92,8±1.3
7,5	39,6 ±1,0	37,0 ±1,0	-182,3±0,7	93,3±1,0

En la Tabla 3.9 se observa que las energías libres son iguales lo que indica que a todas las temperaturas y pH el mecanismo de la reacción de hidrólisis es el mismo.

Sobre la base de informes bibliográficos, se anticipó que el Clorpirifós reaccionaría mediante una reacción de hidrólisis neutra a pH inferiores a 8 (Meikle y Youngson, 1978;

Capítulo 3: Cinética de Degradación

1978; Weber, 1976). Las constantes de velocidad de hidrólisis neutras como lo denominan estudios anteriores, dadas en la Tabla 3.8 junto con el perfil de velocidad a diferentes pH en la Figura 3.12, apoyan que la hidrólisis es independiente del pH en el rango de pH de 5,5-7,5 estudiado. La reacción general para la hidrólisis independiente del pH se muestra en la figura 3.19. Se cree que el mecanismo involucra a un ataque nucleofílico de la molécula de agua en el carbono de los grupos etoxi del Clorpirifós, para dar etanol y ácido 0- (3,5,6-piridil) O-etilfosforotioico como productos (Meikle y Youngson, 1978). La energía de activación, E_a de $40,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ es similar a los valores encontrados por Meikle y Youngson (1978). El valor promedio de la constante de velocidad $3,47 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ da una vida media hidrolítica de 14 días a 25°C .

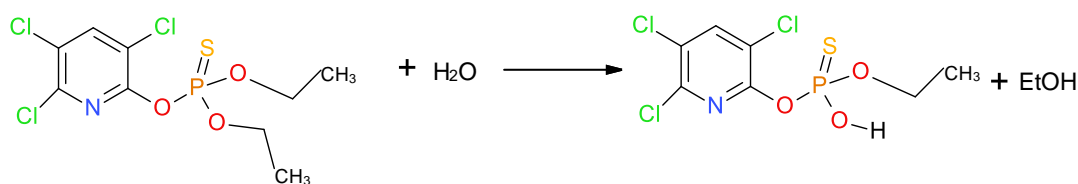


Figura 3.19. Esquema de la hidrólisis del Clorpirifós.

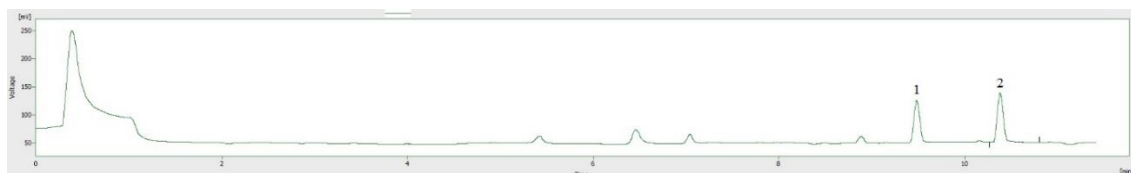


Figura 3.20. Cromatograma con producto de hidrólisis del clorpirifós en el punto 1 el ácido 0- (3,5,6-piridil) O-etilfosforotioico y el clorpirifós respectivamente en el punto 2. En la figura 3.19. se puede observar en el cromatograma el clorpirifós con un tiempo de

Capítulo 3: Cinética de Degradación

retención de 10,31 minutos y el producto de hidrolisis el ácido O- (3,5,6-piridil) O-etilfosforotioico con un tiempo de retención de 9,65 minutos.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

3.8. Conclusiones

- La velocidad de hidrólisis de los tres agroquímicos estudiados en agua siguió una cinética simple de primer orden en el rango de concentración, 0,5 a 2 mg L⁻¹ para el CyB y de 1 mg/L para el CPL y L. En agua destilada tamponada a 25°C y pH 5,5 la vida útil fue de 24,5 días para el clorpirifos, 15,9 días para lambdacialotrina y 8,9 días para el cyhalofop.
- La energía de activación de la reacción es baja para los tres agroquímicos, indicando que se trata de una reacción sencilla y fácil de producirse, y coincide con los bajos tiempos de vida media de estos agroquímicos. También indica que el estado de transición estaría solvatado disminuyendo así la barrera de activación. De acuerdo con la energía de activación el orden de reactividad a pH ácido es **CyB > L > CPL**.
- Como estamos en solución la entalpia nos da una idea de la barrera de activación, y llegamos a la misma conclusión cuando analizamos Arrhenius, que es una reacción que ocurre fácilmente. Pero lo más importante es el gran valor negativo de la entropía que nos indica que el estado de transición se encuentra ordenado y solvatado, facilitando así la reacción. Esto nos permite postular que el solvente es relevante en la reacción.
- Existen diferencias significativas en la persistencia de agroquímicos entre los diferentes compuestos estudiados (Figura 3.18).

Capítulo 3: Cinética de Degradación

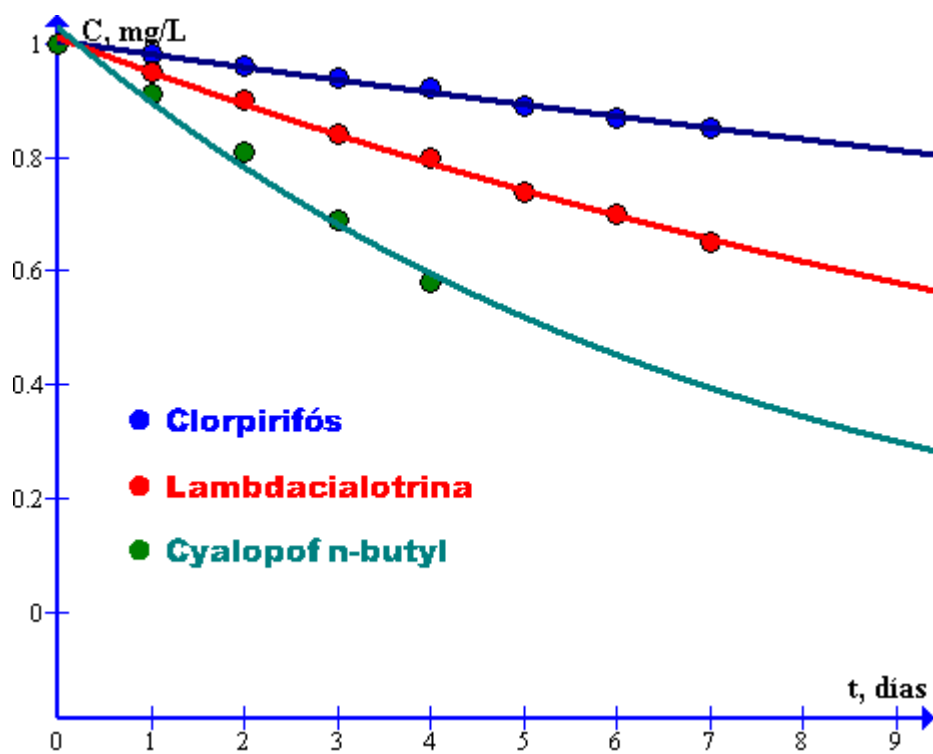


Figura 3.21. Degradación de cyalopof-n-butyl, Clorpirifós, y lambdacialotrina en aguas a la concentración de 1 mg L^{-1} , 25°C y pH 5,5.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

3. 9. Bibliografía

- Cirelli, A.; du Mortier, C. 2005. Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica. M. Blesa, J. Blanco Gálvez (Eds.), Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Proyecto FP6-510603 del Sexto Programa Marco de la Unión Europea, ISBN en trámite, Argentina, 11 - 26.
- Custom Chemicides. (1989). Quick Guide to buffering. Fresno, California.
- Daley, H. O.; O'Malley, R. F. (1974). Problems in chemistry, Volumen 3. M. Dekker.
- George, Hamilton; Mark, Robson. 2001. pH effects of pesticide stability and efficacy. Rutgers NJAES Cooperative Extension. New Jersey Agricultural Experiment Station. Pest. Manang. Sci.,58, 183-189.
- Gonzalez Audino, P., Licastro S. A. and Zerba, E. 2001. Thermal decomposition and isomerization of cis-permethrin and β -cypermethrin in the solid phase.
- Hock, K. W. 1998. Effect of pH on pesticide stability and efficacy. Penn State University.
- Liu, B.; McConnell, L. L.; Torrents, A. 2001. Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of the Chesapeake Bay. Chemosphere, 44 (6), 315-323.
- Macalady, D.; Wolfe, N. 1983. New perspectives on the hydrolytic degradation of the organophorothioate insecticide chlorpyrifos. Journal of agricultural and food chemistry, 1 (6), 1139-47.
- Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M. I.; Fernandez-Ibañez, P.; Campos, A. (2000). Optimising solar photocatalytic mineralization of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers. Appl. Catal. B: Environmental, 28, 163 - 174.

Capítulo 3: Cinética de Degradación

- Meikle, R.W.; Youngson, C.R. 1978. The hydrolysis rate of chlorpyrifos, O-O-diethylO-(3,5,6-trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate, and its dimethyl analog, chlorpyrifos-methyl, in dilute aqueous solution. *Arch. Environ. Contam. Toxicology*, 7, 13–22.
- Montes, C.; Martínez, F. J. 1991. El efecto del pH en pesticidas. *Horti-Notas FAUANL. Programa De Hortalizas*. Pag. 14.
- Rani, N; Lalithakumari, D. 1994. Degradation of methyl parathion by *Pseudomonas putida*. *Canadian Journal of Microbiology*, 40 (12), 1000-1006.
- Satuf, M. L. (2008). Nuevas Tecnologías para la descontaminación del agua. *ECO Ciencia y Naturaleza*, 6, 12 - 15.
- Snedecor, G. W.; Cochran W. C. (1967). *Statistical Methods*, 6th ed., p. 432. Ames, Iowa: The Iowa State University Press.
- Weber, K. 1976. Degradation of parathion in seawater. *Water Research*, 10 (3), 237-241.

CAPITULO 4. ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

4.1. Interacciones entre plaguicidas y componentes del suelo

Los suelos y sedimentos están constituidos por partículas minerales, agua, gases y materia orgánica. En la Figura 4.1 se muestra la composición porcentual de un suelo típico franco limoso ideal para el crecimiento vegetal. Dichos porcentajes pueden presentar leves variaciones en función del clima y de la vegetación. En general, las partículas de minerales (silicatos, óxidos metálicos, arcillas, etc.) constituyen la mayor parte de la materia inorgánica en estos sistemas, mientras que las sustancias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, etc.) conforman la mayor parte de la materia orgánica refractaria. Las sustancias húmicas, a su vez, pueden encontrarse en fase sólida, adsorbidas a minerales o disueltas en la fase acuosa (Davies *et al.*, 2001).

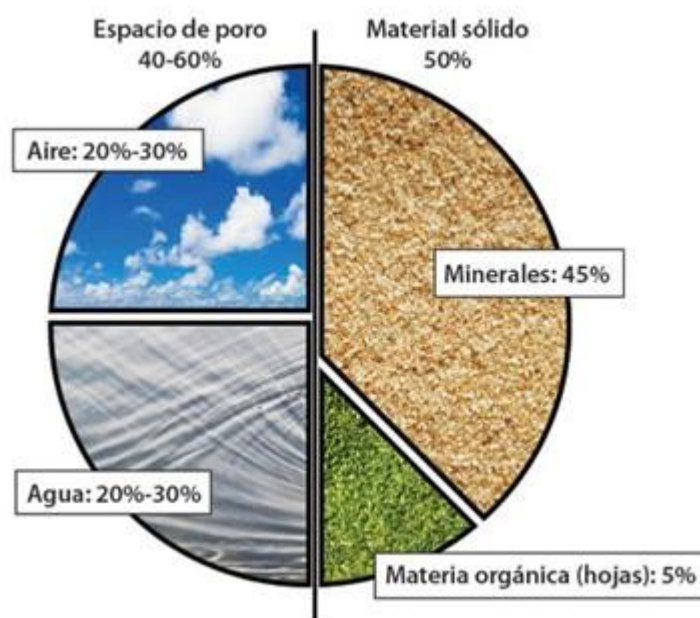


Figura 4.1. Composición porcentual del suelo.

La movilidad de un plaguicida en el ambiente es altamente dependiente de su capacidad para interactuar con los componentes orgánicos e inorgánicos del medio natural. Los

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

principales factores que regulan esta interacción son las características fisicoquímicas del plaguicida y las propiedades reactivas de los componentes del suelo. Así, interacciones débiles favorecen la movilidad del plaguicida mientras que interacciones fuertes conducen a una considerable adsorción, a una gran retención y por lo tanto a una menor movilidad.

Otro aspecto importante a tener en cuenta en la movilidad ambiental de un plaguicida es la presencia de otras sustancias capaces de afectar la interacción plaguicida – componente del suelo. De hecho, hay una alta probabilidad de que en un medio natural existan especies químicas capaces de competir con los plaguicidas por la superficie de los componentes del suelo. Esas sustancias pueden ser: iones que existen naturalmente en el suelo, fertilizantes, sustancias húmicas, coadyuvantes de las formulaciones comerciales (por ejemplo, surfactantes) y otros plaguicidas, ya sea remanentes en los suelos o producto de la aplicación combinada de los mismos.

4.2. Adsorción

La adsorción es un fenómeno de superficie que puede ser definido como el incremento en la concentración del adsorbato (gas o líquido) en la superficie del adsorbente sólido (región interfacial), en el que queda retenido. Se produce la adsorción (o retención) cuando el adsorbato y el adsorbente entran en contacto e interaccionan las fuerzas superficiales. Dichas fuerzas son de atracción, existentes en la superficie del sólido, originadas por la falta de compensación de atracciones o enlaces de los átomos superficiales. La adsorción se produce con desprendimiento de energía y la energía liberada por mol del gas adsorbido es el calor de adsorción. (Sparks, 2003)

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

La adsorción en el sistema sólido-líquido va a depender de la naturaleza del adsorbato y del adsorbente sólido, la reactividad de la superficie, el área superficial del adsorbente, y de las condiciones de presión y temperatura a las cuales se lleva a cabo la adsorción (Chand, R. *et al.*, 2005; Rouquerol, F. *et al.*, 1999).

En sistemas naturales, la adsorción de plaguicidas sobre los componentes de la fase sólida del suelo es el proceso que más afecta la movilidad de dichas sustancias.

4.3. El proceso de adsorción

Este proceso obedece a las leyes de equilibrio entre la concentración del fluido (gas o líquido) que constituye el adsorbato y la concentración del mismo sobre la superficie del material adsorbente. Cuando una superficie sólida entra en contacto con un fluido, hay una interacción entre los campos de fuerzas de la superficie y del fluido. La superficie sólida tiende a satisfacer estas fuerzas residuales mediante la atracción y retención en su superficie de las moléculas, átomos o iones del fluido. De esta manera ocurre una transferencia por difusión de los adsorbatos desde el seno del fluido hasta la superficie del adsorbente, seguido de una transferencia de los adsorbatos en la superficie del adsorbente, finalmente se tiene la difusión de los adsorbatos en los poros del adsorbente, de esta forma se da la adsorción propiamente dicha. Como resultado de este proceso hay una mayor concentración de los adsorbatos en la zona cerca de la superficie sólida en relación con lo que se encuentra presente en la fase fluida (Chand, R *et al.*, 2005). De las etapas descritas del proceso de adsorción, la etapa más lenta será la que determine el mecanismo de adsorción para lo cual se requiere de un estudio cinético donde se correlacionen los datos experimentales obtenidos con los diferentes modelos cinéticos.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Para comprender el proceso de adsorción, es necesario conocer las propiedades físicas y químicas del adsorbato, del adsorbente y del solvente (Westall, 1987). Los tipos de interacciones que resultan en la adsorción de un adsorbato sobre una superficie sólida pueden ser fuerzas de van der Waals, interacciones electrostáticas, enlaces de coordinación, puente de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas (Stumm, 1992). La reactividad superficial de los componentes de la fase sólida del suelo depende del número y del tipo de grupos funcionales expuestos en la superficie (Cheng, 1990). Los grupos funcionales pueden ser orgánicos (por ejemplo: carboxilo, carbonilo, fenólico) o inorgánicos. Los grupos inorgánicos más reactivos son los grupos siloxano asociados al plano de átomos de oxígeno de la lámina tetraédrica de los filosilicatos y los grupos hidroxilo ubicados en los sitios de borde de los minerales inorgánicos como caolinita, materiales amorfos y óxidos metálicos, oxohidróxidos e hidróxidos (Sparks, 2003). De los componentes de la fase sólida del suelo, los óxidos y oxohidróxidos metálicos son los minerales más reactivos ya que presentan áreas superficiales grandes, exponen muchos grupos superficiales y muchos de ellos son termodinámicamente estables (Sposito, 1984). En este tipo de materiales, los iones metálicos se comportan como ácidos de Lewis con un número de coordinación determinado dependiendo del metal en cuestión (Al, Fe, Mn, Ti), mientras que los aniones (O^{2-} ; OH^-) se comportan como bases de Lewis. Varios investigadores han sugerido mecanismos por el cual los óxidos metálicos exponen grupos OH^- superficiales. La teoría más comúnmente encontrada en bibliografía es aplicable a óxidos completamente deshidratados que se ponen en contacto con agua, mientras que estudios más recientes han propuesto mecanismos para óxidos u oxohidróxidos sintetizados en medios acuosos.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

En el caso de óxidos deshidratados que entran en contacto con agua, los iones metálicos de la superficie muestran un número de coordinación reducido (ver figura 4.2a), esto genera sitios superficiales con acidez de Lewis, por tal motivo tienden a coordinar moléculas de agua del medio que los rodea (ver Figura 4.2b). Las moléculas de agua que se coordinan a estos iones metálicos superficiales lo hacen mediante un mecanismo de quimisorción disociativa dando lugar a una superficie hidroxilada (ver figura 4.2c) (Stumm, 1987, 1992)

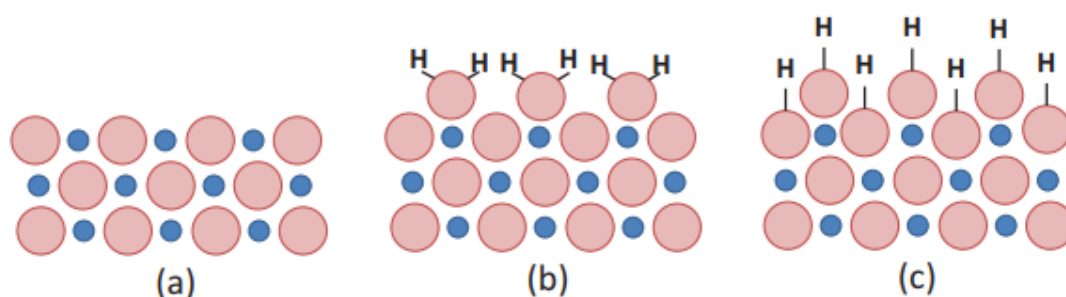


Figura 4.2. Sección transversal de un óxido metálico (●) iones metálicos, (◉) iones óxido.

Los iones metálicos de la superficie tienen su esfera de coordinación incompleta por tal motivo se comportan como ácidos de Lewis. (b) ante la presencia de agua, los iones metálicos superficiales coordinan moléculas de agua, (c) La quimisorción disociativa da lugar a la exposición de grupos OH en la superficie (Schlinder y Stumm, 1987).

En cambio, si el óxido, hidróxido u oxohidróxido es sintetizado en medio acuoso, los OH superficiales no necesitan ser generados porque ya son parte de la esfera de coordinación del metal y son los responsables de las reacciones de condensación que dan lugar a la formación del sólido.

El estudio de los procesos de adsorción se puede llevar a cabo mediante técnicas químicas y espectroscópicas. Los estudios químicos dan información macroscópica que permiten

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

conocer los equilibrios de las especies entre la fase acuosa y las fases sólidas y cuantificar la cinética de los procesos. Estos estudios pueden ser interpretados con modelos conceptuales de complejación superficial, que permiten simular la adsorción en sistemas geoquímicos complejos. En cambio, las técnicas espectroscópicas pueden dar información a nivel molecular de los procesos que están ocurriendo sobre las superficies de sólidos. De acuerdo con Cheng (1990), las espectroscopias más utilizadas para estudiar estos mecanismos son la infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) fundamentalmente en su modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y la espectroscopia de absorción de rayos X, principalmente cuando se analiza la estructura fina de absorción de rayos X (XAFS). Si bien, los estudios de interacción entre plaguicidas y componentes de suelos y sedimentos están bastante documentados en la literatura (Khoury *et al.*, 2010; Torres Sánchez *et al.*, 2011; Rytwo, 2002; Li *et al.*, 2003; Kah y Brown, 2006), casi únicamente los aspectos termodinámicos (isotermas de adsorción) han sido tenidos en cuenta. La cinética de adsorción, y principalmente la cinética de desorción han sido muy poco estudiadas y están lejos de ser comprendidas en detalle (Celis *et al.*, 1999), siendo en muchos casos este tipo de procesos los que realmente regulan la distribución de contaminantes en el ambiente (Lasaga, 1998). De la misma manera, hay muy poca información acerca de los efectos producidos por la presencia de otras especies existentes en los medios naturales sobre la interacción de plaguicidas con componentes de la fase sólida del suelo (Gimsing *et al.*, 2004).

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

4.4. Equilibrio de adsorción

El equilibrio de adsorción se expresa a través de la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente, denotada generalmente q_e (también denominada capacidad de equilibrio de adsorción) y la concentración remanente de soluto en solución.

La representación gráfica de la misma se puede llevar a cabo bajo diferentes condiciones:

- a presión del sistema constante (isobara de adsorción)
- a grado de adsorción constante (isostara de adsorción)
- a temperatura constante (isoterma de adsorción).

Esta última representación es la más usual y la que se utiliza en éste y en la mayoría de los trabajos. El análisis de las isoterma de adsorción, junto con las variaciones de los factores externos que pueden influir en el proceso, permite comprender las interacciones que se producen entre adsorbato y adsorbente. La información de equilibrio de adsorción es la más importante en la comprensión de un proceso de adsorción. La capacidad de adsorción de un contaminante se puede expresar a partir de la Ecuación 4.1.

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{m} \quad 4.1$$

Donde C_i = concentración inicial de adsorbato en contacto con el material adsorbente (mg L^{-1}); C_t = concentración de en equilibrio o remanente (mg L^{-1}); V = volumen de la solución (L); m = masa de adsorbente utilizada para cada punto de una isoterma.

El porcentaje de eliminación se obtuvo usando:

$$\% \text{ remoción} = \frac{(C_i - C_t) \cdot V}{C_i} \cdot 100 \quad 4.2$$

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Dónde: C_i = concentración inicial de adsorbato en la fase fluida (mg L^{-1}); C_t = concentración de en equilibrio o remanente (mg L^{-1});

La isoterma obtenida al graficar q_e vs C_e , puede presentar diferentes formas, dependiendo de los factores mencionados. Brunauer, Deming y Teller en 1938 (Brunauer et al, 1938) propusieron para la adsorción de gases una clasificación en seis tipos de isothermas, las cuales se encuentran representadas en la Figura 4.3. Actualmente la IUPAC recomienda esta clasificación. La forma de la isoterma de adsorción permite extraer información cualitativa del proceso y de la superficie cubierta por el adsorbato.

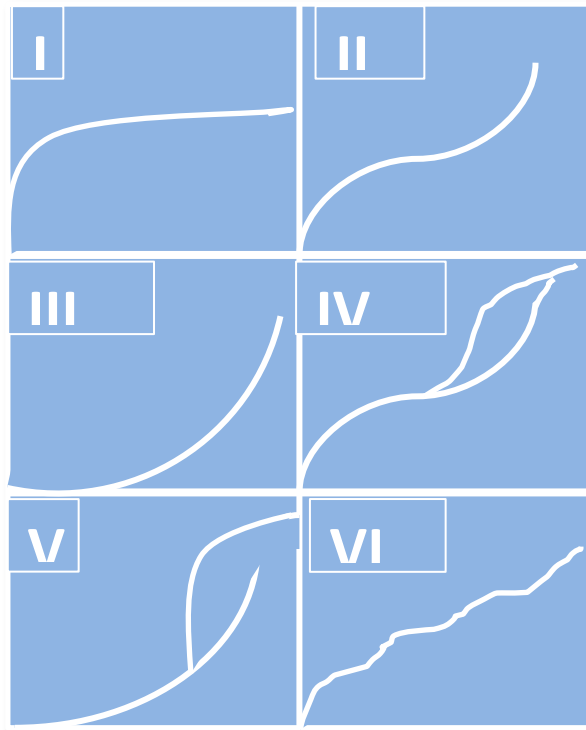


Figura 4.3. Tipos de isothermas según la IUPAC

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

La isoterma **tipo I** es reversible, característica de las isothermas del tipo Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. Es propia de los sólidos microporosos con baja superficie específica, por ejemplo, ciertos carbones activados, zeolitas y determinados óxidos.

La isoterma **tipo II** es característica de una adsorción física en multicapas. El punto de inflexión determina el llenado de la monocapa superficial y el comienzo de formación de multicapas producto de interacciones adsorbato-adsorbato. Esta isoterma es característica de ciertos sólidos adsorbentes poco porosos, con meso y macroporosidad.

La isoterma **tipo III** también es característica de una adsorción física en multicapas, pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes. Es típica de sólidos no porosos o macroporosos.

Las isothermas **IV y V** son similares a II y III respectivamente, difieren en la presencia de una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción son distintas). Ambas corresponden a adsorción en multicapas sobre materiales porosos.

La isoterma tipo **IV** es característica para determinados adsorbentes mesoporosos, presentando procesos de llenado en monocapa-multicapa.

La isoterma tipo **V** es característica en el caso que se produzcan interacciones débiles entre adsorbato-adsorbente.

La isoterma tipo **VI** representa una adsorción en multicapas de forma escalonada sobre una superficie uniforme no porosa. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

En general, el estudio del comportamiento del equilibrio de adsorción puede realizarse mediante la identificación de la forma y curvatura de las isothermas de adsorción y su descripción matemática. (Tan, 1998) Es así como Giles y colaboradores (Giles *et al.*, 1960) establecieron una clasificación de isothermas de acuerdo con su forma y curvatura, distinguiendo cuatro tipos: C, L, H y S, que a su vez se subdividen en otros cuatro subgrupos para equilibrios en solución. La representación gráfica de los distintos tipos de isothermas se muestra en la Figura 4.4.

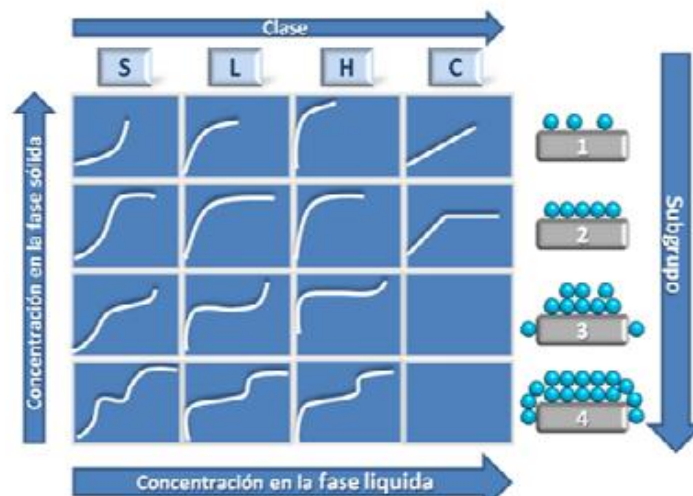


Figura 4.4. Clasificación de isothermas según Giles y colaboradores.

Este tipo de clasificación es de carácter fenomenológico, basado en la observación pura, no revela los procesos que conducen a los distintos tipos de isothermas y carece de fundamento matemático. En ella se pueden distinguir los siguientes tipos isothermas:

Isothermas **tipo S**, donde el aumento en la concentración de adsorbato favorece la adsorción, debido principalmente a interacciones colaterales entre moléculas sobre la superficie del material. Es característica en moléculas monofuncionales, por lo que presenta una moderada atracción intermolecular, depositándose de forma vertical sobre

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

el sólido y compitiendo por los sitios activos con las moléculas del solvente o de otra especie adsorbida. En ocasiones, una alta concentración de sal promueve la formación de la curva S.

Isotermas **tipo L**, de Langmuir, son cóncavas con respecto al eje de las abscisas, al aumentar la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta lentamente, disminuyendo la cantidad de sitios activos en el adsorbente y resultando cada vez más difícil para el adsorbato que se acerca al adsorbente encontrar un sitio vacante disponible. Por lo tanto, el adsorbato no se orienta verticalmente como lo hace en el caso de la isoterma tipo S, no existiendo una fuerte competencia con el solvente. Al llegar al plateau, el adsorbente no tiene la capacidad de retener más soluto, pero existe fuerte interacción adsorbatoadsorbente.

Isotermas **tipo H**, la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente es muy fuerte, existiendo poco material en solución. Este es un caso especial de las isotermas tipo L, en la que el soluto tiene una afinidad tan alta que en soluciones diluidas es totalmente adsorbido. La parte inicial de la isoterma es por tanto vertical.

Isotermas **tipo C**, se observa en el caso de un sistema formado por un adsorbente muy poroso y moléculas con capacidad de ingresar en poros donde el solvente no puede hacerlo

Dentro de estas isotermas, existen distintos subgrupos. Los subgrupos indican el grado de avance en la adsorción y se disponen de acuerdo con la forma que presenten las zonas de las isotermas más alejadas del origen y la importancia que presentan los plateau y los cambios de pendiente. Si las moléculas de soluto adsorbidas en la monocapa se orientan de tal manera que la nueva superficie que presentan tiene baja atracción para otras moléculas de soluto, la curva tiene una meseta larga; si se orientan de tal manera que la

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

nueva superficie tenga gran atracción por más soluto, la curva se eleva de forma constante y no tiene meseta.

La segunda clasificación en subgrupos hace referencia al mecanismo de adsorción:

Las curvas del **subgrupo 1** representan sistemas en los que la monocapa no ha sido completada, probablemente como consecuencia de dificultades experimentales.

En el **subgrupo 2** y **subgrupo 3** se puede identificar una meseta de adsorción o “punto B”, que se corresponde con el llenado de la monocapa. El aumento posterior representa el desarrollo de la segunda capa.

En el **subgrupo 4** se completa el llenado de esta segunda capa. El llenado de la segunda capa puede ser tratado como la primera, con la diferencia de que el adsorbato se deposita sobre la monocapa formada por sus propias moléculas, mientras que en la primera capa se adsorbe sobre la superficie del adsorbente. Las fuerzas que generan la segunda capa y subsiguientes son generalmente más débiles que las de la monocapa.

En el **subgrupo max**, se alcanza un punto en el cual las interacciones tipo van der Waals adsorbato-adsorbato sobrepasan las interacciones de tipo adsorbato-adsorbente, de manera que parte del adsorbato retenido se desorbe de la superficie.

A diferencia de lo que ocurre en fase gaseosa, las isothermas obtenidas a partir de adsorciones en fase acuosa pueden no ser ideales, es decir, no asimilarse totalmente a las formas presentadas. Esto es fundamental al momento del análisis de estas, dado que se debe considerar por un lado la existencia de interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y, por el otro, que la solución inicial no es ideal. En fase acuosa, la adsorción se favorece cuando disminuye la afinidad del adsorbato por el disolvente y aumenta la afinidad por el adsorbente. Las isothermas tipo II a VI, donde se establece la formación de multicapas, no suelen ser usuales en fase acuosa, aunque pueden darse para ciertos

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

sistemas (Escobar, M *et al.*, 2009). Cuando se analizan las curvas de adsorción de gases sobre sólidos para su caracterización textural, empleando generalmente N₂, los análisis muestran no sólo las curvas de adsorción que pueden tener alguna de las formas ya mencionadas, sino también las curvas de desorción. Las dos curvas juntas, forman un ciclo de histéresis del cual se puede extraer información acerca de la superficie de los sólidos. En la Figura 4.5 se muestran los distintos ciclos de histéresis.

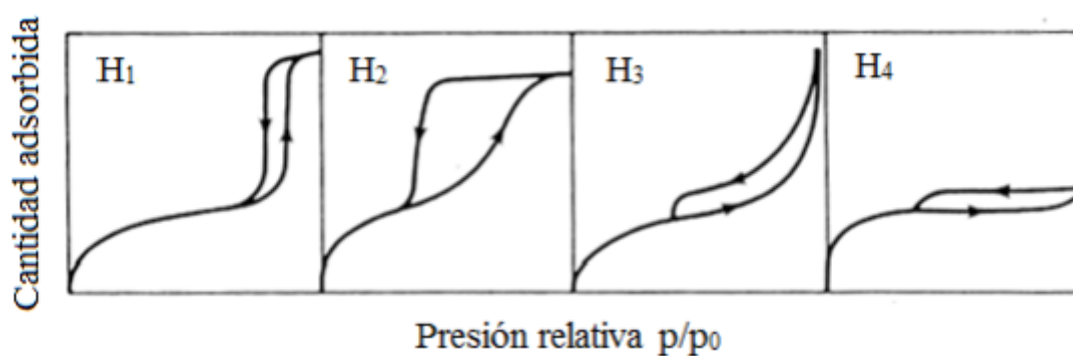


Figura 4.5. Ciclos de histéresis de los sólidos.

La IUPAC clasifica a estos ciclos de histéresis en H₁, H₂, H₃ y H₄. Los ciclos tipo H₁ son característicos de materiales porosos que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas uniformes y ordenadas, característico de sólidos con una distribución estrecha de tamaño de poro. Suelen producirse en los casos en los que se presentan poros geoméricamente cilíndricos. Los ciclos tipo H₂ son, en general, característicos en aquellos que tienen poros tipo cuello de botella o en los que ocurre la percolación debido a efectos de interconexión en la red de poros, aunque también puede tener lugar en el caso de materiales con tamaños y forma no uniformes. (Escobar, M *et al.*, 2009) Los ciclos tipo H₃ y H₄ son característicos de sistemas porosos que consisten en

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

aglomerados de partículas en forma de placas, dando lugar a rendijas en forma laminar, con una distribución de tamaño de poro no uniforme.

4.5. Modelado de los sistemas de adsorción discontinua

Casi la totalidad de las ecuaciones de modelado de las isothermas de adsorción que actualmente se utilizan para poder describir el proceso superficial están basadas en sistemas constituidos por fases gas-sólido. Los procesos en solución presentan la desventaja que el solvente actúa como competidor del adsorbato. No obstante, para soluciones diluidas se pueden utilizar todas las ecuaciones derivadas de la adsorción en fase gaseosa reemplazando la presión por concentración y modificando los parámetros y las unidades correspondientes sin incurrir en un error. Se han desarrollado variados modelos matemáticos que permiten describir el equilibrio del sistema de adsorción, siendo los más utilizados los modelos de Langmuir (Langmuir, 1918, Dada et al, 2012), Freundlich (Ho *et al*, 2005), Dubinin-Radushkevich (Chen *et al*, 1994) , Brunauer-Emmet-Teller (BET) (Ebad *et al*, 2009), Redlich-Peterson (Padmesh *et al*, 2006), y Temkin (Eriksson *et al*, 1997).

En esta tesis se utilizarán los modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin.

4.5.1. Modelo de Langmuir (L)

Uno de los pioneros en investigación de los principios de la química de superficie fue Irving Langmuir (1881-1957), quien recibió el Premio Nobel en Química en 1932 por sus trabajos referidos a la química superficial. Los fundamentos de esta teoría se basan en la teoría cinética de los gases. Así, se supone que el adsorbente dispone de un número finito

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

de sitios de adsorción, estando parte de ellos ocupados por moléculas de adsorbato y otra parte libres. Esta teoría asume ciertos principios, como los que se detallan a continuación:

- Todos los sitios activos sobre la superficie del adsorbente tienen la misma energía y afinidad por el/los adsorbatos/s.
- El proceso de adsorción está limitado a la formación de una monocapa. En este caso se considera, por lo tanto, que la adsorción se produce mediante enlaces químicos (quimisorción), siendo específica.
- El número de sitios activos en la superficie del adsorbente se considera limitado. Cada uno de estos sitios puede ser ocupado por una única molécula de adsorbato, la que se presume que no interacciona lateralmente con otras moléculas vecinas adsorbidas.
- El número de especies sobre la superficie del adsorbente no puede exceder al número de sitios activos, por lo que la estequiometría del proceso es 1:1.

Siendo el primer modelo que intentó explicar el proceso de adsorción, es ampliamente reconocido y utilizado, aunque claro está que no todos los sistemas se adaptan a este marco teórico. La isoterma de Langmuir presenta una dependencia hiperbólica dada por la Ecuación 4.3

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad 4.3$$

Donde q_m es la capacidad máxima de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y K_L es la constante de Langmuir, relacionada directamente con la afinidad y la fuerza con la que una molécula de adsorbato es retenida sobre la superficie del sólido. Se pueden obtener varias formas

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

linealizadas de este modelo de adsorción, siendo una de ellas representada en la Ecuación 4.4

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m^2} + \frac{c_e}{q_m} \quad 4.4$$

A partir de esta forma linealizada, se puede obtener la capacidad de adsorción máxima desde la pendiente de la recta obtenida y constante de equilibrio K_L a partir de la ordenada al origen. El modelo de adsorción de Langmuir puede ser aplicado frecuentemente en diversos sistemas de moléculas orgánicas en diferentes materiales adsorbentes, pese a que muchas de las premisas de la cuales se basa el modelo no se cumplen. (Sudhakar *et al*, 2002, Al-Qodah *et al*, 2007)

Una vez obtenida K_L es una herramienta importante en el cálculo de los parámetros de equilibrio adimensional (R_L) que explica la favorabilidad del proceso de adsorción; R_L se calcula utilizando la ecuación 4.5:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad 4.5$$

donde C_0 (mg / L) es la concentración inicial de adsorbato. El valor de R_L indica que la forma de las isothermas es desfavorable ($R_L > 1$), lineal ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) o irreversible ($R_L = 0$).

4.5.2. Modelo de Freundlich (F)

Es un modelo empírico, no limitado a la formación de una monocapa, sino que alude a la posible formación de multicapas de adsorción. La superficie del adsorbente se considera heterogénea, a diferencia de lo que ocurre con la isoterma de Langmuir. El modelo de

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Freundlich supone que la energía de adsorción varía exponencialmente, asumiendo que los sitios con mayor afinidad por el adsorbato son los primeros en ser ocupados y posteriormente se ocupan los demás. Se puede representar matemáticamente a través de la Ecuación 4.6

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad 4.6$$

Donde K_F es la constante de equilibrio y $1/n$ es un parámetro relacionado con la intensidad de la adsorción. Por ejemplo, $1/n = 0,8$ significa que un 80 % de los sitios activos tienen igual energía donde la adsorción puede ocurrir, denominado también factor de heterogeneidad (Dada A.O, 2012, Srivastava *et al.*, 2006) valores de $0 < 1/n < 1$ indican una adsorción favorable y las fuerzas entre las moléculas de adsorbato adsorbidas son atractivas, si los valores de $1/n$ son >1 dichas fuerzas son repulsivas, (Smith J.M., 1991). En general mientras K_F aumenta, la capacidad de adsorción de un adsorbente para un adsorbato dado también aumenta. La magnitud del exponente $1/n$ es un indicador de la favorabilidad de la adsorción. También se puede aplicar una forma lineal de este modelo dado en la ecuación 4.7.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad 4.7$$

El modelo de Freundlich es el que mejor se adapta a numerosos sistemas heterogéneos. (Njoku *et al*, 2014, Yanget al, 2003, Rojas *et al*, 2014, Umpleby *et al*, 2001). La histéresis puede ser definida como la no coincidencia de las isothermas de adsorción y desorción, y es un factor clave para la dispersión de agroquímicos en el ambiente y la eficacia en la agricultura. Este parámetro normalmente está relacionado con diferentes mecanismos de unión de los agroquímicos a las partículas de suelo durante los procesos de adsorción y

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

desorción. El grado de histéresis puede ser evaluado a partir del índice de histéresis:

(Ecuación 4.8)

$$H = \frac{\frac{1}{n_{fa}}}{\frac{1}{n_{fd}}} \quad 4.8$$

Donde:

$\frac{1}{n_{fa}}$ = Parámetro de Freundlich de la Adsorción

$\frac{1}{n_{fd}}$ = Parámetro de Freundlich de la Desorción

Cuando $H=1$, no hay histéresis, aunque en la práctica se considera que valores de H comprendidos entre 0,7 y 1 muestran procesos reversibles (Stipičević S, Sekovanić L, Drevenkar V.2014).

4.5.3. Modelo de Dubinin – Radushkevich (DR)

Este modelo empírico expresa el mecanismo de adsorción asumiendo una distribución gaussiana de energía sobre superficies heterogéneas. La isoterma asume la existencia de un potencial de adsorción que viene dado por la ecuación de Polanyi (Ecuación 4.9), dependiente de la temperatura, en donde existe un volumen fijo de adsorción sobre la superficie del adsorbente.

$$\varepsilon = R.T. \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad 4.9$$

El modelo D-R se expresa matemáticamente por la ecuación siguiente: (ecuación 4.10)

$$q_e = q_m \cdot e^{-K_{DR} \cdot \varepsilon^2} \quad 4.10$$

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Donde R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), q_m es la capacidad de adsorción máxima teórica, K_{DR} es la constante de equilibrio del modelo, ε es el potencial de Polanyi. La forma lineal de la isoterma está expresada en la Ecuación 4.11:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad 4.11$$

Una de las características del modelo de **DR** radica en el hecho que permite estimar la energía de adsorción a partir de los datos experimentales, empleando la Ecuación 4.12, que está relacionada con la constante K_{DR} :

$$E = \sqrt{\frac{1}{2K_{DR}}} \quad 4.12$$

El valor del parámetro E predice la naturaleza del proceso de adsorción, de modo que se considera fisisorción si la energía de adsorción presenta valores inferiores a 8 kJ.mol^{-1} , mientras que si el valor se encuentra en el intervalo de $8\text{-}16 \text{ kJ.mol}^{-1}$, se puede inferir que se están produciendo interacciones de carácter químico. (Ozcan *et al*, 2005, Unlu *et al*, 2006)

4.5.4. Modelo de Temkin (T)

La isoterma de Temkin corresponde a una desviación de la isoterma de Langmuir, la cual se atribuye a las heterogeneidades de la superficie. La ecuación de Temkin supone que el calor de la adsorción de todas las moléculas en la capa, disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta en alguna energía de unión máxima. La adsorción también es heterogénea según este modelo, que se puede expresar matemáticamente mediante la Ecuación 4.13.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad 4.13$$

Donde R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), b_T es una constante relacionada con la entalpía de adsorción (J mol^{-1}) y K_T es la constante de equilibrio de isoterma de Temkin (L mg^{-1}).

También se la puede escribir del siguiente modo:

$$q_e = \beta \ln K_T + \beta \cdot \ln C_e \quad 4.14$$

Donde q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en equilibrio (mg g^{-1}); C_e es la concentración de adsorbato en solución en equilibrio (mg L^{-1}). β es una constante relacionada con el calor de adsorción (mg g^{-1}) y se define por la expresión $\beta = RT / b$, b es la constante relacionada con el calor de adsorción (J mol^{-1}), T es la temperatura absoluta (K), R es la constante de gas ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), y K_T es la constante de isoterma de Temkin (L mg^{-1}). A partir de la gráfica de q_e vs. $\ln C_e$, β y K_T pueden calcularse a partir de las pendientes (β) y las intersecciones ($\beta \ln K_T$) respectivamente.

4.6. Parámetros termodinámicos.

Los parámetros termodinámicos reflejan la factibilidad y la naturaleza espontánea del proceso; así, el cambio de energía libre, el cambio de entalpía y el cambio de entropía de superficie pueden ser estimados usando el cambio de la constante de equilibrio con la temperatura absoluta, (Aksu Z., Tatlı A., Tunç Ö., 2008). El equilibrio heterogéneo que se alcanza puede ser representado con la constante aparente de equilibrio K_d definida mediante la ecuación 4.15

$$K_d = \frac{C_{ad,e}}{C_e} \quad 4.15$$

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Donde $C_{ad,e}$ es la concentración del plaguicida adsorbido sobre el suelo, y al considerar la dosis de adsorbente en $mg\ g^{-1}$, el valor de $C_{ad,e}$ será el valor de q_e .

Con el valor de K_d se calcula el cambio en la energía libre de adsorción ΔG^0 ($kJ\ mol^{-1}$) en la respectiva temperatura. Donde R es la constante universal de los gases ($8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) y T (K) la temperatura absoluta.

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_d \quad 4.16$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad 4.17$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad 4.18$$

El cambio en la energía libre indica el grado de espontaneidad del proceso; valores más negativos reflejan una mayor favorabilidad de la adsorción y su variación puede expresarse en función del cambio en la entalpía ΔH^0 ($kJ\ mol^{-1}$) y la entropía ΔS^0 ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) de adsorción con la temperatura. Si se grafica $\ln K_d$ en función de $1/T$, obteniéndose una recta la pendiente dará ΔH^0 y el intercepto ΔS^0 , tal como muestra la ecuación 4.18, (Aksu Z., Tatlı A., Tunç Ö., 2008).

4.7. Materiales y Métodos

4.7.1. Determinación del tiempo de equilibrio

Los experimentos cinéticos se han realizado siguiendo la técnica "batch" propuesta por la guía N° 106 para el control de químicos, de la Organización por el Desarrollo Económico (OECD, 2000). En cada experimento, se han tomado 30 mL (CyB y L) y 20 mL para CLP de solución de pesticidas, se pusieron en contacto con 1 g de suelo (cuyas características están dadas en el capítulo 2) y se agitaron a 150 rpm en un agitador orbital y a temperatura constante y a diferentes tiempos. Tras la agitación, la solución se ha centrifugado a 4500 rpm durante 10 minutos y se ha recuperado el sobrenadante, que se

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

somete a la extracción de los pesticidas que contenía mediante SMP y se analiza por Cromatografía Gaseosa (con excepción del **CYB** que se analiza por espectrofotometría, sin necesidad de SMP)). Se han determinado las concentraciones de los pesticidas en solución a diferentes intervalos de tiempo: 0, 2, 6, 10, 12, 18, 20, 22, 24 horas. Se ha calculado la cantidad de analito adsorbido, q_t (mg adsorbato/g adsorbente) a un tiempo t , mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \quad 4.19$$

Donde C_i y C_t (mg L^{-1}) son las concentraciones, iniciales y en a un tiempo t , en fase líquida del adsorbato, V es el volumen de solución de pesticida en litros y m es la masa de adsorbente (g).

Todos los experimentos se han realizado por triplicado.

4.7.2. Preparación de las soluciones stock y de trabajo

Para el estudio del herbicida cyhalofop n-butyl (**CyB**) se utilizó el analito de marca Sigma Aldrich en una presentación de 50 mg con una pureza de 99 %, el mismo se disolvió 10 mg en 50 mL metanol con una concentración final de la solución madre 200 mg L^{-1} . De la solución madre de 200 mg L^{-1} se construyó una solución intermedia de 10 mg L^{-1} , de dicha solución intermedia se prepararon soluciones de trabajo en CaCl_2 0,01 M de 0,016, 0,033, 0,050 y $0,066 \text{ mg L}^{-1}$. Para lambdacialotrina (**L**) sólida de 99 % de pureza, de marca Sigma Aldrich, de la cual de la misma se realizó una solución madre de 10 mg L^{-1} en ciclo hexano. De dicha solución madre de lambdacialotrina de 10 mg L^{-1} se prepararon soluciones intermedias de 0,5, 1, 1,5 y 2 mg L^{-1} para la construcción de la curva y las respectivas soluciones de trabajo de 0,016; 0,033; 0,050 y $0,066 \text{ mg L}^{-1}$ en cloruro de

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

calcio 0,01 M para luego proceder a la extracción en fase sólida (SPE). El análisis de Clorpirifós (CLP) fue realizado con un estándar sólido de marca Sigma Aldrich con 98 % de pureza, de dicho estándar se realizó las diferentes soluciones intermedias. Se preparó una solución madre de 10 mg L⁻¹ a partir del estándar sólido disuelto en metanol, de la solución madre se prepararon soluciones intermedias para la construcción de la curva de calibrado de 0,5; 1; 1,5 y 2 mg L⁻¹ en metanol y soluciones de trabajo de 0,025; 0,050; 0,075 y 0,10 mg L⁻¹ disueltos en CaCl₂ 0,01 M.

4.7.3. Ensayos de adsorción

La adsorción de los agroquímicos se realizó utilizando el método de equilibrio en lote o “batch”. El mismo consiste en poner en contacto 1 gramo de suelo con 30 mL de solución de distintas concentraciones. Se utilizaron 0,016; 0,033; 0,050 y 0,066 mg L⁻¹ para el cyhalofop y lambdacialotrina, 0,025; 0,050; 0,075 y 0,10 mg L⁻¹ para el Clorpirifós. En todas las soluciones se utilizó CaCl₂ 0,01M como electrolito, las experiencias se realizaron por triplicado. Las suspensiones se agitaron durante 24 horas, tiempo en el cual se alcanza el equilibrio, en un baño termostático a 25°C, con agitación de 80 rpm. Posteriormente, se centrifugó 15 minutos a 3000 rpm, se filtró con Kitasato y embudo de Buchner con papel de filtro. Se tomaron 30 mL del sobrenadante para cyhalofop y lambdacialotrina, y 20 mL para el Clorpirifós, y se procedió a realizar una SPE con el objetivo de extraer y pre concentrar la muestra como ya se describió en materiales y métodos. Las cantidades en el equilibrio se determinaron por cromatografía gaseosa con detector de microcaptura electrónica para lambdacialotrina, con detector de nitrógeno fósforo para el Clorpirifós, y por espectrofotometría UV para el cyhalofop.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

En la Figura 4.6. se representa un esquema del proceso de adsorción. El proceso de adsorción se realizó a otras tres temperaturas, 298 K, 308 K y 318 K. (las temperaturas elegidas están dentro del rango de temperaturas durante el periodo de cultivo)

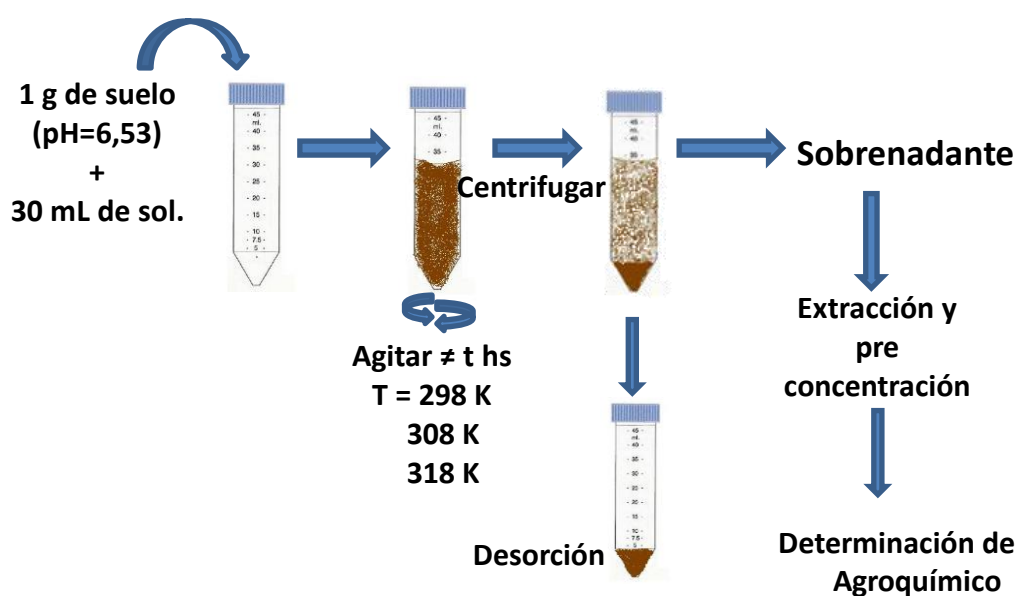


Figura 4.6. Proceso de adsorción.

4.7.4. Ensayos de desorción

Inmediatamente después de ocurrida la adsorción, se removieron los 30 mL del sobrenadante y se remplazaron con 30 mL de CaCl_2 0,01M para el cyhalofop y lambdacialotrina, y 20 mL para el caso del Clorpirifós, agitándose a 25°C por 24 horas. Posteriormente, se centrifugó 15 minutos a 3000 rpm, filtró y se tomaron 30 mL del sobrenadante, se realizó el pasaje por el cartucho SPE con el objetivo de extraer y pre concentrar la muestra. Las cantidades en el equilibrio se determinaron por cromatografía o espectrometría de absorción molecular según corresponda.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

4.7.5. Espontaneidad del proceso

Cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo por la interacción de una solución con un adsorbente sólido, se puede definir el cambio en el potencial químico del sistema si se conocen las concentraciones iniciales, C_0 , y de equilibrio, C_e ; de tal forma se tiene:

$$\Delta\mu = R \cdot T \ln \frac{C_e}{C_0} \quad 4.20$$

Donde el potencial químico corresponde a la variación de la energía libre molar del proceso de adsorción, (Singh K. *et al.*, 2006).

La adsorción de los agroquímicos desde soluciones acuosas sobre el suelo está influida por las interacciones entre los agroquímicos en solución y los grupos funcionales presentes en la superficie del suelo, y a su vez la carga de los grupos en la superficie depende del pH de la solución, (Macías-García, A *et al.*, 2004).

4.8. Resultados y discusión

4.8.1. Determinación del tiempo de equilibrio de los 3 agroquímicos estudiados

Previo al estudio de adsorción de pesticidas en el suelo es necesario establecer el tiempo de contacto, es decir el tiempo requerido para que la interacción adsorbato-adsorbente llegue a una estabilidad con la cual se saturan los sitios disponibles del adsorbente con moléculas del adsorbato, llamado tiempo de equilibrio. El tiempo de contacto se determinó graficando la concentración de plaguicida adsorbido en el suelo, en función del tiempo

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Para determinar el tiempo de equilibrio se ha representado la capacidad de adsorción (q_t : mg de pesticida adsorbidos por gramo de adsorbente) a 3 concentraciones de **CyB**, **L** y **CLP** en función del tiempo de contacto (Figura 4.7, 4.8 y 4.9).

Es posible observar en las Figuras que, para todos los plaguicidas en el suelo, el tiempo de equilibrio ocurre a las 24 horas de agitación, esto corresponde al punto máximo de adsorción, se utilizará el tiempo de equilibrio a 24 horas para poder normalizar el tiempo para todos los plaguicidas

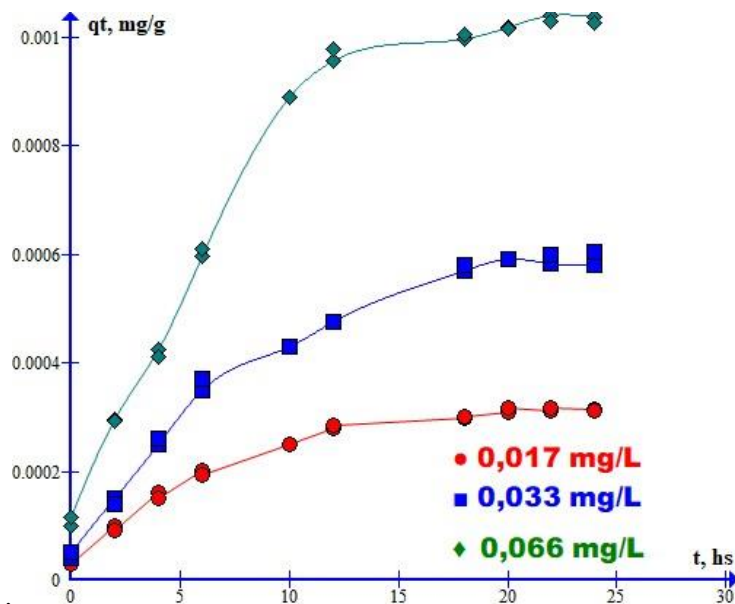


Figura 4.7. Capacidad de adsorción del **CyB** en el suelo en función del tiempo.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

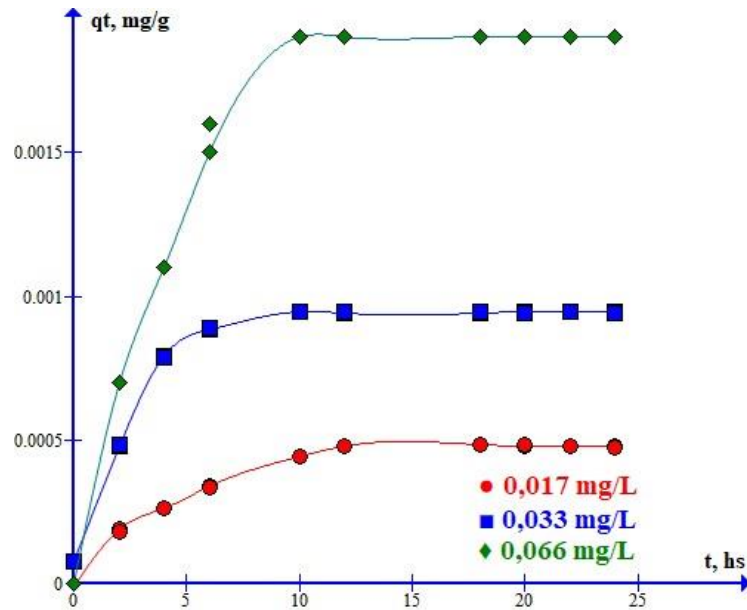


Figura 4.8. Capacidad de adsorción de la L en el suelo en función del tiempo.

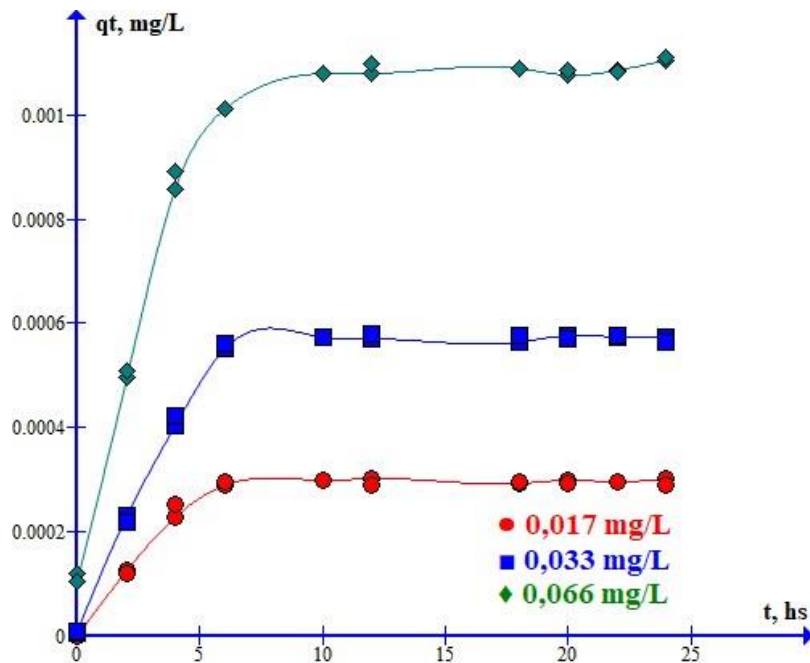


Figura 4.9. Capacidad de adsorción del CLP en el suelo en función del tiempo.

En general, el equilibrio en el proceso de adsorción se alcanza en torno a las 24 h para todas las concentraciones de plaguicida.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Se puede observar en la Figura 4.7 que la adsorción es rápida, produciéndose en su mayor parte en las primeras 5 horas. El **CyB** se adsorbe en el suelo en un proceso en tres etapas. En la primera, durante las primeras 5 horas de contacto con el adsorbente, entre el 36 y el 67% del agroquímico se transportan a los macroporos. Esta adsorción rápida inicial es un fenómeno superficial (Kumar y Philip, 2006). Durante la segunda etapa, se produce una ligera disminución en la adsorción, probablemente debido a una difusión lenta del pesticida en los poros de menor tamaño y a irregularidades en la superficie adsorbente (El Bakouri *et al.*, 2008, 2010). La etapa final tiene lugar después de 15 horas de contacto y permanece incluso después de 30 horas. La figura 4.7 también muestra que la cinética de adsorción se corresponde con curvas de adsorción de tipo L, según la clasificación propuesta por Giles *et al.*, 1960. Lo que significa que el equilibrio entre el plaguicida en solución y el suelo no ocurre instantáneamente, sino que conforme se ocupan los sitios de adsorción, resulta más difícil la adsorción de las moléculas de plaguicida. Lo mismo ocurre en las Figuras 4.8 y 4.9.

4.8.2. Agroquímico cyalofop n-butyl (CyB)

4.8.2.1. Cinética de adsorción

Se trabajó con tres profundidades 0-10 cm, 10-20 cm y de 20-30 cm. Se preparó una solución acuosa de **CyB** 0,016; 0,033; 0,050 y 0,066 ppm en CaCl₂ 0,01 M para los experimentos de cinética de adsorción. Muestras de 1 g de suelo fueron colocadas en tubos de centrifuga de 50 mL con tapones de teflón se trataron por triplicado con 30 mL de la solución acuosa que contenía el **CyB**. Después de agitar durante 1, 3, 6, 24, 48 y 72 horas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, las suspensiones se centrifugaron a 4.500 rpm durante 10 min. La

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

concentración del herbicida en el sobrenadante se midió mediante espectrofotometría UV, que permitió determinar la concentración de herbicida en solución después del equilibrio, C_e (mg L^{-1}). La cantidad de herbicida absorbido en el suelo, q_e (mg g^{-1}), se calculó a partir de la ecuación 4.1.:

Varios autores demostraron que la adsorción de solutos en un suelo se puede describir mediante cinéticas de segundo orden, porque para que ocurra la adsorción, una molécula de pesticida debe encontrar un sitio activo desocupado, mientras que el proceso de desorción se describe inherentemente por cinética de primer orden (una molécula tiene que disociarse en una molécula libre y queda un sitio de adsorción desocupado). (Gamble and Kahn, 1992, Gilchrist *et al.*, 1993) Suponiendo que el número de sitios de adsorción no sea limitado y constante durante el proceso de adsorción, la cinética de segundo orden se convierte en cinética de pseudo primer orden:

$$C_e = C_i \cdot e^{-kt} \quad 4.21$$

Donde C_e es la concentración de la solución de equilibrio, C_i la concentración de la solución inicial, k la constante cinética y t el tiempo. La adsorción de plaguicidas generalmente se produce en dos etapas de cinética de primer orden: adsorción inicial rápida seguida de una segunda etapa lenta (Barriuso *et al.*, 1994). Esto puede explicarse por una doble distribución de los sitios de adsorción: los que son fácilmente accesibles al compuesto y los acondicionados por difusión, responsable del segundo paso de velocidad más baja.

En esta parte de la tesis se encontró que la cinética de sorción no es casi instantánea en las primeras horas de contacto, y luego aumenta progresiva y rápidamente. Esta falta de

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

equilibrio puede explicarse por la existencia de una primera etapa de adsorción de **CyB** en sitios accesibles, seguida de difusión molecular en sitios de adsorción menos accesibles como microporos del suelo o dentro de la materia orgánica del suelo. Los perfiles cinéticos de todos los suelos de diferentes profundidades sugieren que **CyB** absorbió a través de tres etapas: una adsorción rápida inicial hasta las primeras horas seguida de una adsorción lenta y luego permanece constante.

Se utilizó la forma linealizada de la ecuación 4.21 para ajustar los datos experimentales. La Tabla 4.1 muestra los parámetros ajustados. Los resultados experimentales a 25°C y las curvas ajustadas obtenidas se muestran en la Figura 4.10

Tabla 4.1. Constantes cinéticas de adsorción del **CyB** ajustadas a dos etapas de primer orden a la temperature de 25°C.

Profundidad del suelo (cm)	Primer etapa $k \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	Segunda etapa $k \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
0-10	7.42	1.34
10-20	7.35	1.16
20-30	7.06	0.98

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

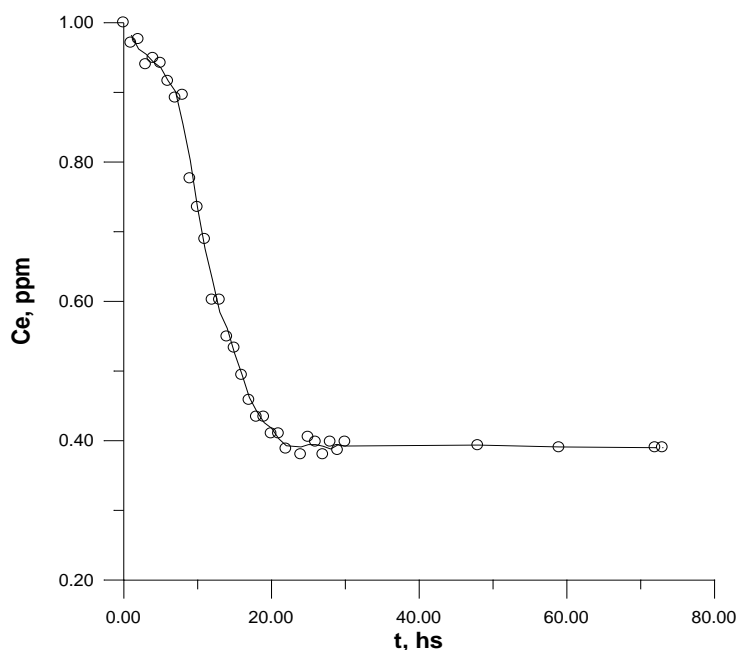


Figura 4.10. Cinética de adsorción de Cyhalofop butyl a una profundidad de 0-10 cm (pH=6,53) a 25°C, que muestra el ajuste cinético de primer orden en dos pasos.

Entre el plaguicida en solución y el suelo no ocurre instantáneamente, sino que, conforme se ocupan los sitios de adsorción, resulta más difícil la adsorción de las moléculas de plaguicida.

4.8.2.2. Espontaneidad del proceso

En los estudios realizados de la adsorción a las diferentes temperaturas se obtuvieron valores de potencial químico negativos como puede observarse en la Tabla 4.2, lo que indica que el proceso de adsorción es espontáneo.

Tabla 4.2. Valores de potencial químico a las diferentes temperaturas y concentraciones.

Tiempo de adsorción 24 hs.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Co (mg L ⁻¹)	T=298 K		T=308 K		T=318 K	
	Ce	Δμ	Ce	Δμ	Ce	Δμ
	(mg L ⁻¹)	(j mol ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(j mol ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(j mol ⁻¹)
0,0166	0,0064	-2344,51	0,0090	-1577,11	0,0113	-987,09
0,0166	0,0064	-2370,17	0,0073	-2101,28	0,0123	-770,67
0,0166	0,0063	-2396,10	0,0083	-1774,09	0,0126	-702,41
0,0333	0,0133	-2269,08	0,0180	-1577,11	0,0234	-905,60
0,0333	0,0134	-2244,44	0,0170	-1723,41	0,0216	-1102,58
0,0333	0,0134	-2256,73	0,0175	-1644,34	0,0207	-1215,27
0,0500	0,0220	-2033,05	0,0286	-1429,76	0,0332	-1048,03
0,0500	0,0220	-2025,56	0,0274	-1539,47	0,0303	-1279,16
0,0500	0,0221	-2018,09	0,0267	-1602,52	0,0313	-1196,14
0,0666	0,0321	-1807,28	0,0386	-1394,21	0,0466	-916,56
0,06666	0,0320	-1817,58	0,0380	-1438,73	0,0447	-1021,19
0,06666	0,0320	-1817,58	0,0400	-1307,44	0,0500	-736,316

Se puede observar que el potencial químico en el proceso de adsorción es negativo, con lo cual el proceso es espontáneo, sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, este se ve desfavorecido.

4.8.2.3. Análisis de la función error

En esta parte de la tesis se ha elegido las funciones de error siguientes:

1- Coeficiente de correlación, R²

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{cal} - \overline{q_{exp}})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{cal} - \overline{q_{exp}})^2 - \sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})^2}$$

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

2- Estadística de chi-cuadrado, χ^2

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}}$$

3- Suma de cuadrados de los residuales o errores (SSE).

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})^2$$

4- Error medio de suma de cuadrados (MSE)

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})^2$$

5- Suma de error absoluto (SAE)

$$SAE = \sum_{i=1}^n |q_{cal} - q_{exp}|$$

4.8.2.4. Estudios de equilibrio

4.8.2.4.1. Adsorción

El proceso de adsorción del adsorbato por el adsorbente puede ser descrito como favorable, lineal o desfavorable. Al conocer los procesos de adsorción que se presentan en los suelos, es posible predecir la movilidad de los compuestos. La adsorción puede ser descrita mediante isothermas de adsorción, las cuales se obtienen a partir de la representación gráfica de la concentración adsorbida (q_e) vs la concentración en el equilibrio (C_e).

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

4.8.2.4.1.1. Influencia de la temperatura

La representación gráfica de la adsorción a las tres temperaturas y la de los modelos de equilibrio para **CyB** se observa en las Figuras 4.11, 4.12, 4.12 y 4.14 a las temperaturas de 298 K, 308 K y 318 K. En el intervalo de concentración estudiado se aprecia un comportamiento creciente de la carga adsorbida y una curva cóncava hacia el eje de la concentración, característico del tipo L en la clasificación de isothermas propuestas por Giles (1960), donde, además, no es evidente un límite de adsorción máxima.

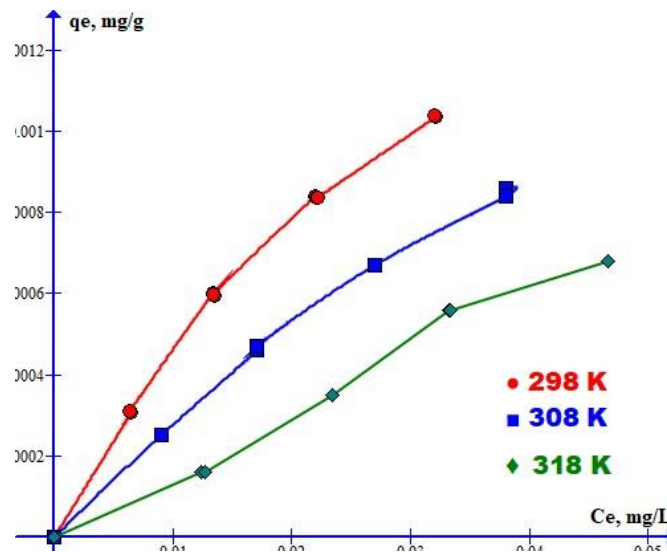


Figura 4.11. Equilibrio de adsorción de **CyB** a las tres temperaturas estudiadas.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

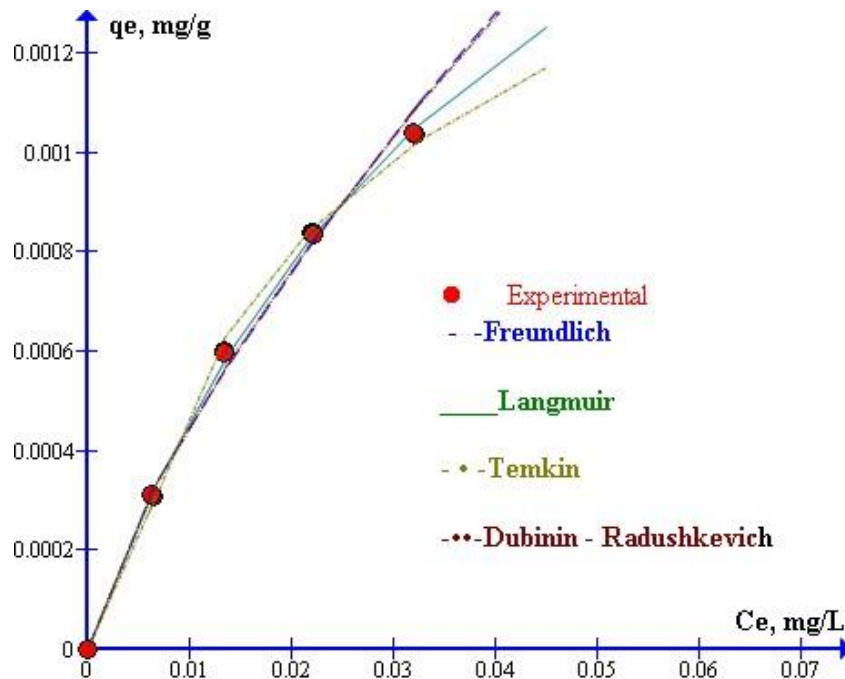


Figura 4.12. Representación de los modelos ajustados a la temperatura de 298 K comparación de datos experimentales y teóricos para el **CyB**.

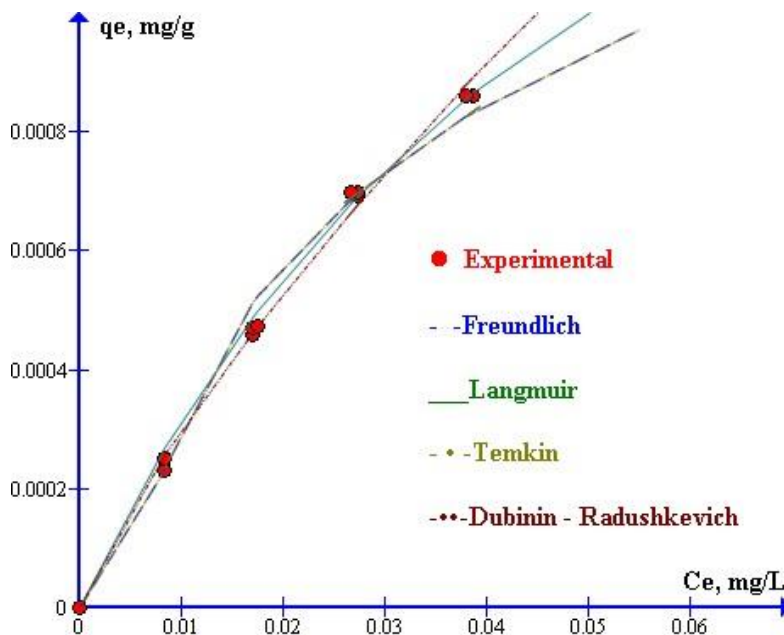


Figura 4.13. Representación de los modelos ajustados a la temperatura de 308K. Comparación de datos experimentales y teóricos para el **CyB**.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

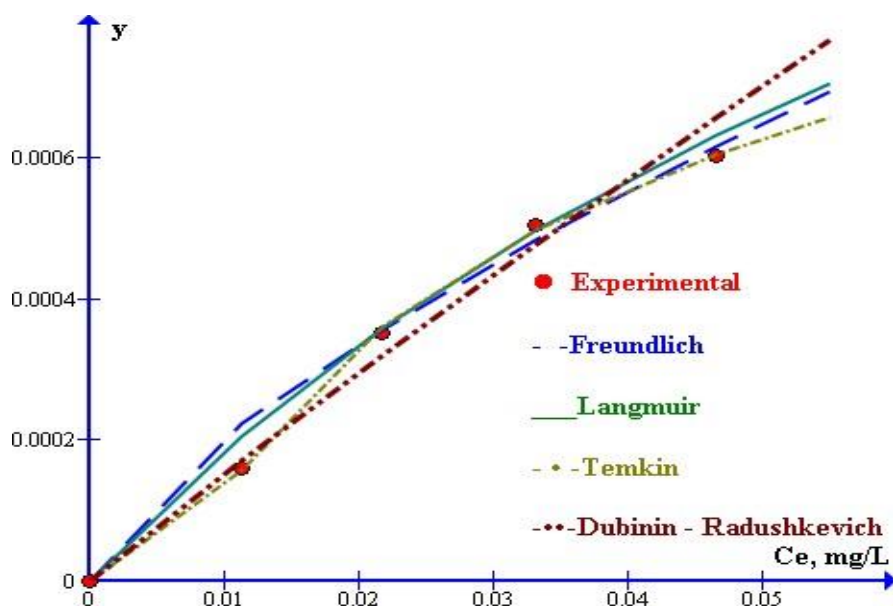


Figura 4.14. Representación de los modelos ajustados a la temperatura de 318K. Comparación de datos experimentales y teóricos para el **CyB**.

Como puede observarse en la Figura 4.11, la adsorción se ve desfavorecida con el aumento de la temperatura, esto se puede observar en la Tabla 4.2 donde se ve que la espontaneidad del proceso disminuye con la temperatura.

La comparación de los valores estimados con los experimentales, muestra la magnitud de la desviación de cada modelo, a las diferentes temperaturas.

En cuanto a los valores obtenidos para los parámetros del modelo de Freundlich, se observa que K_F disminuye conforme aumenta la temperatura de la isoterma. K_F es la constante de equilibrio de adsorción, por lo que un valor mayor indica una mayor adsorción en el equilibrio (Worch, 2012). Así, los valores que aparecen en la Tabla 4.3 coinciden con los datos presentados en la Figuras 4.11 a la 4.13, correspondiendo la mayor K_F a la isoterma a 298 K y la menor a la isoterma a 318 K. Respecto al parámetro $1/n$, toma valores menores a la unidad en las 3 isotermas lo que indica la proximidad de

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

las isothermas a una forma lineal y a una adsorción favorable con tendencia a la concavidad reflejada en la Figura 4.11. Este modelo coincide con los resultados experimentales demostrando que a temperaturas más altas la adsorción es menor.

Temkin y Pyzhev, consideraron que los efectos de la interacción adsorbato / adsorbato actuaban en forma indirecta sobre las isothermas de adsorción y sugirieron que, debido a estas interacciones, el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuiría linealmente con la cobertura (Temkin y Pyzhev, 1940). En la Figuras 4.12 a la 4.13 se puede observar que este modelo se ajusta a los datos experimentales a las 3 temperaturas. Los parámetros de este modelo son listados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros de los modelos ajustados de isothermas (a) Freundlich, (b) Langmuir (c) Temkin, (d) Dubinin-Radushkevich y (e) Parámetros termodinámicos.

(a) Freundlich								
T (K)	1/n	K _F (L g ⁻¹)	H	R ²	χ ² .10 ⁵	SSE.10 ⁸	MSE.10 ⁹	SAE.10 ⁴
298	0,759	0,015	0,150	0,996	1,67	1,28	1,07	3,49
308	0,809	0,012	0,160	0,993	1,08	0,78	0,58	2,21
318	0,714	0,005	0,180	0,989	5,93	1,44	1,19	1,50

(b) Langmuir								
T (K)	q _m x 10 ³ (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R _L	R ²	χ ² .10 ⁶	SSE.10 ⁹	MSE.10 ¹⁰	SAE.10 ⁵
298	2,48	22,79	0,54	0,995	2,80	1,61	1,34	1,40
308	2,23	16,41	0,56	0,985	6,91	3,12	2,60	8,45
318	2,17	10,55	0,53	0,969	34,5	9,06	7,55	0,23

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

(c) Temkin								
T	$\beta \cdot 10^{-4}$	K_T	b	R^2	$\chi^2 \cdot 10^6$	$SSE \cdot 10^9$	$MSE \cdot 10^{10}$	$SAE \cdot 10^5$
(K)	(mg g^{-1})	(L mg^{-1})	$\text{kJ mol}^{-1} /$ mg g^{-1}					
298	4,51	297	5.493	0,997	8,40	4,83	4,03	1,88
308	3,92	217	6.532	0,998	1,51	7,63	6,35	2,10
318	3,71	145	7.126	0,998	1,69	6,08	5,06	4,25

d) Dubinin-Radushkevich								
T	q_{max}	$K_{DR} \cdot 10^{-4}$	E	R^2	$\chi^2 \cdot 10^5$	$SSE \cdot 10^8$	$MSE \cdot 10^9$	$SAE \cdot 10^5$
(K)	(mg g^{-1})	($\text{kJ}^2 \text{ mol}^2$)	kJ mol^{-1}					
298	0,016	1,56	56,61	0,992	1,55	1,20	1,00	3,36
308	0,013	1,66	45,00	0,999	0,99	0,64	0,53	2,08
318	0,013	1,97	46,32	0,977	0,29	1,43	1,19	1,80

e) Parámetros Termodinámicos			
T (K)	ΔG°	ΔH°	ΔS°
	(kJ mol^{-1})	(kJ mol^{-1})	($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
298	-9,20		
308	-8,39	-40,41	-104,49
318	-7,09		

Los datos de equilibrio también se aplicaron al modelo Dubinin-Radushkevich para determinar el tipo de sorción (físico o químico). La energía obtenida por este modelo que va desde 45 a 57 kJ mol^{-1} indica que el proceso de adsorción es de tipo químico.

Como se ve en la Tabla 4.3, y en las Figura 4.12 a la 4.13, la isoterma de Langmuir ajusta bien con los datos experimentales a pesar de tener valores de R^2 que oscilan entre 0.995 y 0,967. Esto indica que el modelo de Langmuir fue adecuado para describir el equilibrio de adsorción a las temperaturas más bajas, teniendo una desviación a la más alta temperatura a las concentraciones más bajas. El hecho de que la isoterma de Langmuir se ajuste bien a los datos experimentales puede deberse a la distribución homogénea de los

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

sitios activos en la superficie del suelo, ya que la ecuación de Langmuir asume que la superficie es homogénea. En comparación con el valor del coeficiente de correlación de la gráfica lineal de la isoterma de Langmuir, los del modelo de Freundlich, el modelo de Temkin y el modelo Dubinin-Radushkevich se encontraron más satisfactorios ($R^2 > 0,999$). La isoterma que mejor se ajusta a los datos experimentales del equilibrio del sistema **CyB**-suelo desde el punto de vista estadístico es el modelo de Temkin. De acuerdo a este modelo la adsorción a las temperaturas más altas se debe a interacciones débiles entre el adsorbato y adsorbente, de acuerdo a los valores de su parámetro b .

4.8.2.4.1.2. Termodinámica del proceso.

En la Tabla 4.3 se presentan los parámetros termodinámicos que permiten caracterizar el equilibrio de adsorción y determinar la influencia de la temperatura en dicho proceso, los valores de K_d están en la Tabla 4.4. Los valores de ΔG° fueron negativos y muestran una disminución en su magnitud con el ascenso de la temperatura. Se alcanzó una correlación R^2 de 0.988 para la regresión de los parámetros termodinámicos con la ecuación 4.19, y se encontraron valores negativos para ΔH° y para ΔS° (Tabla 4.3.).

Un valor negativo de ΔH° refleja que el proceso es de carácter exotérmico, y los valores negativos de ΔS° indican una disminución de la aleatoriedad en la interface solución-sólido durante la adsorción, (Aksu Z., Tatlı A., Tunç Ö., 2008 y Zhou, C., *et al.*, 2014). Estos resultados de la termodinámica de adsorción concuerdan con las isotermas de equilibrio obtenidas en este estudio, y el proceso de adsorción a las diferentes temperaturas es espontáneo.

Los coeficientes de distribución (K_d) y de adsorción (K_{oc}), describen de manera general el proceso de adsorción en la fase sólida por el plaguicida. El coeficiente de distribución,

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

K_d , representa la relación entre la concentración del compuesto en la fase sólida y en solución, por lo que indicaría la capacidad del suelo para retener un compuesto. De acuerdo a los valores observados se podría indicar entonces que el **CyB** no es un pesticida a fin con la fase sólida dado que K_{oc} es bajo y el porcentaje de desorción es alto. Una conclusión evidente es que el proceso de adsorción se ve desfavorecido con la temperatura.

Se determinó también el K_{oc} que es un parámetro que mide la tendencia de un compuesto para ser adsorbido por la fracción orgánica del suelo. Valores altos de K_{oc} indican una mayor afinidad de los plaguicidas con la fracción orgánica del suelo, mientras que los valores menores de K_{oc} , indicarían una menor interacción con dicha fracción, por lo tanto, mayores velocidades de migración, (Le Noir J.S,1999). Se calculó con la siguiente ecuación matemática:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%CO} \cdot 100 \quad 4.22$$

Este parámetro fisicoquímico es una medida de la tendencia de un compuesto orgánico para ser adsorbido (retenido) por el suelo. Los valores obtenidos de K_{oc} para el **CyB** en el suelo, para un valor de 2,78 % C.O. de la muestra de suelo estudiada, se muestran en la Tabla 4.4.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Tabla 4.4. Valores de K_d y K_{OC} para el **CyB** en suelo

T	K_d	K_{OC}
K	L kg ⁻¹	L kg ⁻¹
281	40,78	1466,91
298	26,46	951,79
318	14,59	524,82

De acuerdo con los resultados obtenidos de K_{OC} el suelo no tiene mucha afinidad por el **CyB**, por lo que tiene una velocidad de migración alta. Esto concuerda con los valores de K_d que indican poca afinidad por el **CyB** del suelo.

4.8.2.4.1.3. Influencia de la profundidad

El objetivo de esta parte de la tesis es ver cómo cambia la adsorción con los componentes del suelo como de la materia orgánica y otros parámetros fisicoquímicos de las diferentes profundidades del suelo estudiado. Los perfiles de la zona de cultivo estudiado son 0-10 cm (pH=6,50), de 10 a 20 (pH= 6,10) y de 20-30 (pH=6,05) cm. La experiencia se realizó a una sola temperatura.

Los datos experimentales de los estudios de adsorción se ajustaron a los mismos modelos que se usaron para la capa arable.

La adsorción de **CyB** fue mayor en el suelo de 20 a 30 cm de profundidad que de 0 a 10 cm de profundidad (Figura 4.14). Las profundidades del suelo por debajo de 20 cm, no difirieron en la capacidad de adsorción.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

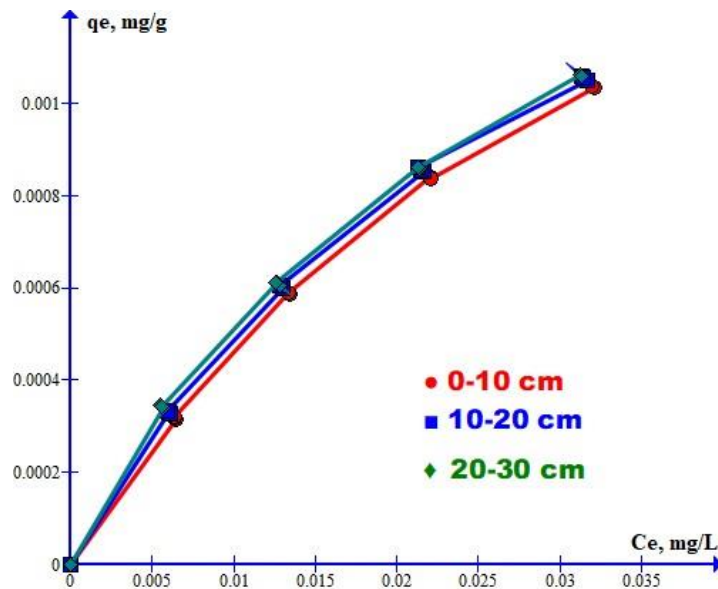


Figura 4.14. Comparación de la adsorción de **CyB** en los tres perfiles de suelo.

Los resultados de los modelos estudiados se muestran en la Tabla 4.5 y su concordancia con los resultados experimentales se muestran en las Figuras 4.15 y 4.16.

La ecuación de Freundlich y de Temkin describieron adecuadamente la adsorción de **CyB** ($R^2 > 0,999$) en todos los perfiles de suelos (Tablas 4.3 y 4.5). Los valores de $\log K_f$ más bajos con el aumento de la profundidad indicaron menos adsorción a profundidades más bajas y un mayor potencial de lixiviación del **CyB** después de su paso a través del horizonte superficial.

Tabla 4.5. Parámetros de los modelos ajustados de isothermas (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Temkin, (d) Dubinin-Radushkevich, para los 3 perfiles de suelos estudiados. T=298 K.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

(a) Freundlich

Prof. (cm)	1/n	K_F (L g ⁻¹)	H	R ²	$\chi^2 \cdot 10^5$	SSE. 10 ⁸	MSE. 10 ⁹	SAE. 10 ⁴
0-10	0,759	0,015	0,150	0,996	1,67	1,28	1,07	3,49
10-20	0,709	0,013	0,165	0,994	0,08	1,63	1,36	2,53
20-30	0,662	0,011	0,154	0,997	0,03	0,77	0,64	1,77

(b) Langmuir

	$q_m \times 10^3$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R ²	$\chi^2 \cdot 10^6$	SSE. 10 ⁹	MSE. 10 ¹⁰	SAE. 10 ⁵
0-10	2,48	22,79	0,54	0,995	2,80	1,61	1,34 ⁰	1,40
10-20	2,20	29,25	0,45	0,996	0,07	1,10	0,88	5,84
20-30	1,98	36,33	0,40	0,995	1,15	24,00	2,00	32,70

(c) Temkin

	$\beta \cdot 10^4$ (mg g ⁻¹)	K_T (L mg ⁻¹)	b KJmol ⁻¹ / mg g ⁻¹	R ²	$\chi^2 \cdot 10^6$	SSE. 10 ⁸	MSE. 10 ⁹	SAE. 10 ⁴
0-10	4,51	297	18386	0,997	8,40	0,48	0,40	0,18
10-20	4,37	334	5669	0,991	1,54	1,28	1,28	2,38
20-30	4,14	82	5979	0,987	1,61	2,13	1,77	0,51

(d) Dubinin-Radushkevich

	q_{max} (mg g ⁻¹)	$K_{DR} \cdot 10^4$ (KJ ⁻² mol ²)	E KJmol ⁻¹	R ²	$\chi^2 \cdot 10^7$	SSE. 10 ⁸	MSE. 10 ¹⁰	SAE. 10 ⁵
0-10	0,016	1,56	56,61	0,992	15,5	1,20	10,0	3,36
10-20	0,003	1,35	60,85	0,999	1,15	0,20	1,68	7,93
20-30	0,002	1,25	126,49	0,999	0,69	0,10	0,79	5,14

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

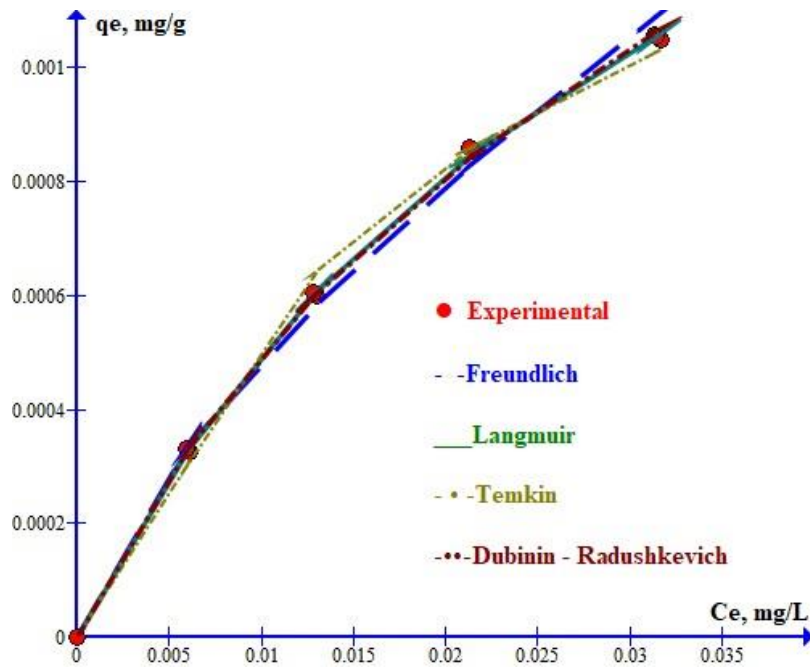


Figura 4.15. Representación de los modelos ajustados a la temperatura de 298K, para la profundidad 10-20 cm para el CyB.

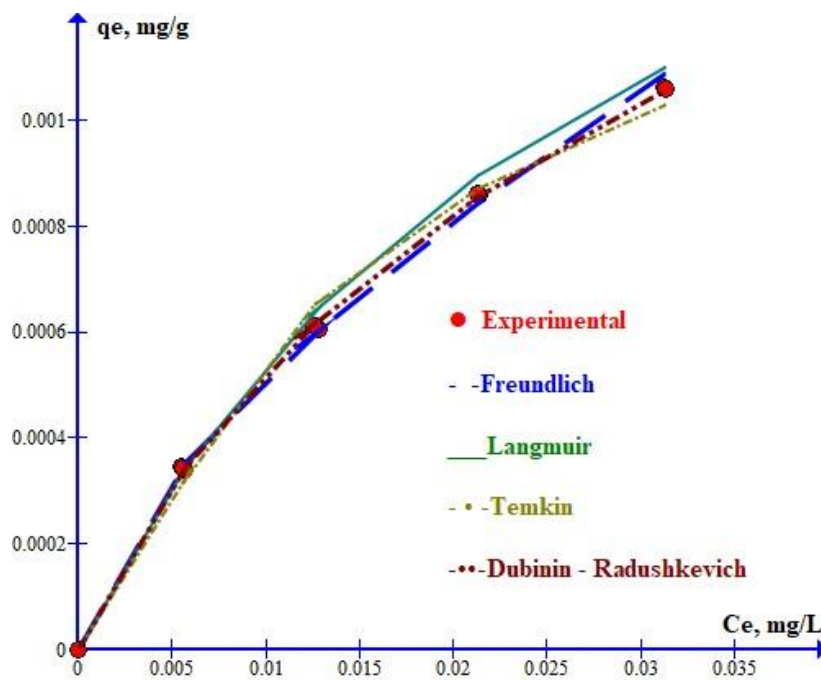


Figura 4.16. Representación de los modelos ajustados a la temperatura de 298K, para la profundidad 20-30 cm para el CyB.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Las isothermas de adsorción para todas las profundidades tenían pendientes ($1/n$) menores de uno, lo que indica que el porcentaje de **CyB** adsorbido disminuyó al aumentar la concentración de la solución (Clay y Koskinen 1990). La adsorción de **CyB** estuvo altamente correlacionada con el contenido de materia orgánica. Se utilizó la regresión escalonada para evaluar más a fondo la relación entre la adsorción de **CyB** y las propiedades del suelo. Este procedimiento indicó que el contenido de materia orgánica (MO) estaba mejor relacionado con la adsorción de **CyB**, con adsorción aumentando a medida que aumentaba la materia orgánica.

El modelo de isoterma de Temkin que también explican los datos experimentales obtenidos y este modelo asume que el calor de adsorción disminuye linealmente en todas las capas del adsorbente debido a las posibles interacciones entre el adsorbato - adsorbente y esta adsorción se caracteriza por ser uniforme en toda la superficie de contacto. Cuando la constante de Temkin, b , es menor de 8 J mol^{-1} , indica que hay una interacción débil entre el adsorbato y el suelo, el valor obtenido de esta constante oscila entre 6 y 18 J mol^{-1} , por lo que se deduce que la adsorción de la **CyB** sobre el suelo se debe a interacciones débiles para las capas más profundas.

Se determinó K_d y el índice de distribución normalizado por contenido de carbono orgánico, K_{oc} , y los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.6. Para los tres perfiles, los valores de K_d y K_{oc} , variaron dentro de los valores de referencia, 41 - 48 L kg^{-1} , para el primero y 1466 - 1677 L kg^{-1} , para el segundo (Tomlin, 1997).

Tabla 4.6. Valores de K_d y K_{OC} para el **CyB** en las diferentes profundidades del suelo.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Profundidad	K_d	K_{OC}	$\frac{\%arcilla}{\%CO}$
cm	L kg ⁻¹	L kg ⁻¹	
0-10	40,78	1466,91	9,14
10-20	43,66	1570,51	10,59
20-30	45,80	1647,74	22,25

A fin de identificar las propiedades de suelo más involucradas en la retención de **CyB**, se realizó un análisis de correlación para cada perfil. K_d correlacionó negativamente con el contenido de carbono orgánico de cada fracción y demás componentes del suelo, $p < 0.0001$. Se correlacionó alta y significativamente el aumento del valor de K_d para este compuesto con la relación % arcilla / % de carbono orgánico que va en aumento con la profundidad, de esta manera este índice resulta válido para adsorbentes con bajos valores de carbono orgánico. Otra posible explicación del aumento de K_d es que este incremento esté relacionado con las interacciones entre la fracción orgánica e inorgánica. El suelo se clasifica como Argiustol típico, la heterogeneidad de la matriz mineral en los distintos horizontes repercute en las interacciones entre materia orgánica y fracción mineral, pudiendo éstas favorecer la retención o el transporte, aumentando el K_d .

4.8.2.4.2. Desorción

La caracterización de la desorción permite valorar el grado de la reversibilidad de la retención y la movilidad potencial del **CyB**, inmediatamente después de su adsorción en el suelo. Esta parte de la tesis solo se realizó a la temperatura de 298 K.

La Figura 4.17 presenta las isotermas de desorción del **CyB** obtenidas para el suelo de la parcela de cultivo de profundidad 0-10 cm y su comparación con los modelos estudiados.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

En la Tabla 4.7 se puede observar los parámetros obtenidos a partir de los modelos aplicados para comprender cuál de los modelos explica los datos experimentales.

Como puede verse en la Figura 4.17, los modelos de Freundlich y Temkin se ajustan mejor por sus valores de R^2 y parámetros estadísticos utilizados y el modelo de Dubinin-Radushkevich también se ajusta en la desorción a los datos experimentales. En la Figura 4.18 se han representado las isothermas de adsorción-desorción del CyB en el suelo de la capa arable. Los valores de $1/n_{fd}$ son menores que los valores de $1/n_{fa}$ (Tabla 4.5 y 4.7), lo cual indica que se produce el fenómeno de histéresis en el proceso de adsorción-desorción del **CyB**. Para comparar los resultados de la desorción, expresamos la cantidad de molécula no desorbable después de tres desorciones en porcentaje de **CyB** de la molécula inicialmente adsorbida.

La relación más entre los coeficientes de adsorción y desorción ($K_{fa}/K_{fd}=21$) puede indicar que el suelo tenga más sitios enlazantes polares y electrostáticos. (Haberhauer *et al.*, 2001). Si esto es así los sitios electrostáticos probablemente estén involucrados en la adsorción del **CyB** (McBride, 1989; Cox *et al.*, 1997). Debido a la gran energía de interacción, la desorción de moléculas unidas a dichos sitios de adsorción parece menos probable que ocurra (Burgos *et al.*, 1996; Pignatello y Xing, 1996), y la adsorción de **CyB** puede ser menos reversible (dentro del período de tiempo experimental) aunque estos sitios de unión están presentes. Por ello, se cree que los procesos de difusión limitada y la unión fuerte o irreversible contribuyen a la histéresis (Pignatello y Xing, 1996).

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

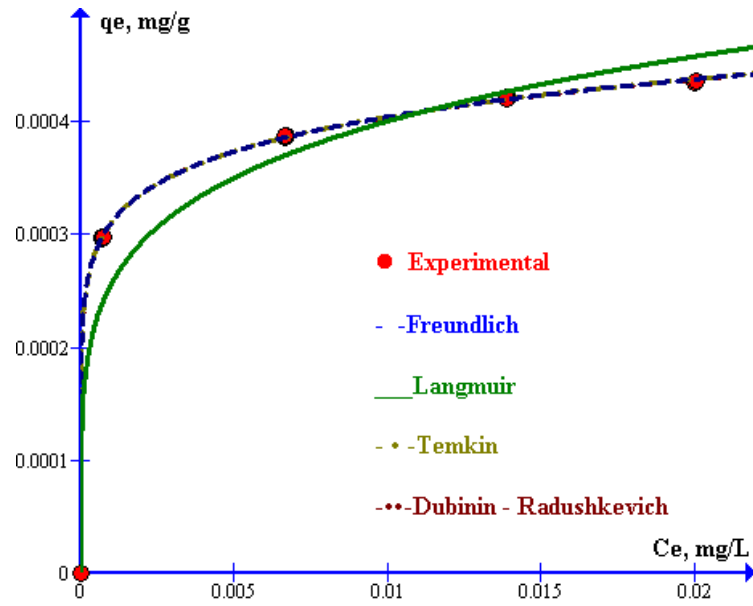
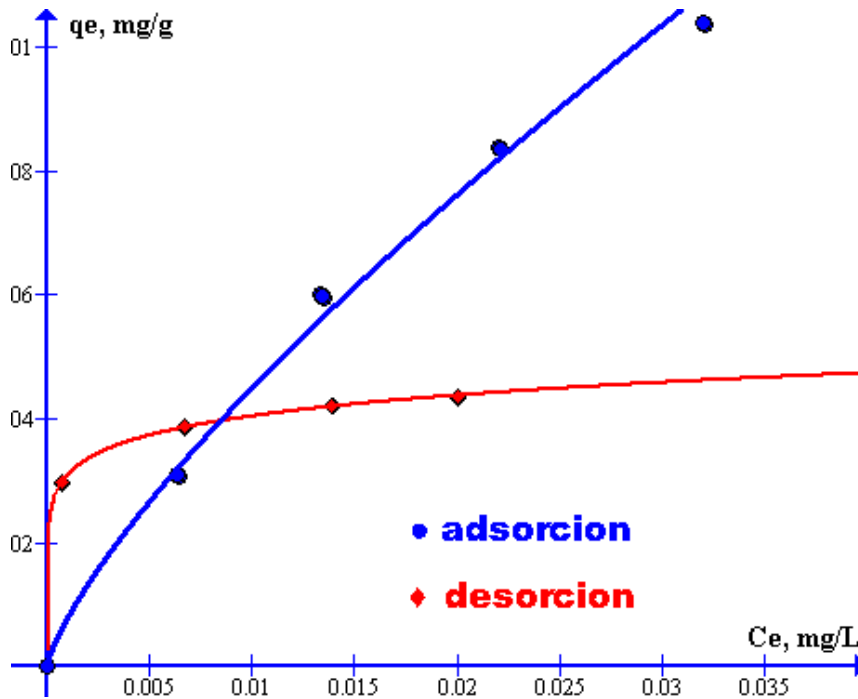


Figura 4.17. Representación de los datos experimentales y modelos ajustados a la desorción del CyB a la temperatura de 298K y capa arable 0-10 cm.



Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Figura 4.18. Representación del equilibrio adsorción desorción del **CyB** a la temperatura de 298K y capa arable 0-10 cm.

Se presenta histéresis positiva a baja concentración e histéresis negativa a las más altas concentraciones, sin embargo, el porcentaje de desorción es bajo de 50% a 13 %, lo cual habla de un proceso irreversible. Figura 4.18

Tabla 4.7. Parámetros de los modelos ajustados de isothermas de desorción: (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Temkin, (d) Dubinin-Radushkevich, para los 3 perfiles de suelos estudiados. T=298 K.

(a) Freundlich								
Prof cm	1/n	K _F (L g ⁻¹)	%D	R ²	χ ² .10 ⁷	SSE. 10 ¹⁰	MSE. 10 ⁹	SAE. 10 ⁵
0 - 10	0,114	0,0007	71	0,991	1,05	0,42	0,03	1,96
10 - 20	0,117	0,0007	13	0,999	9,17	3,68	3,07	5,83
20 - 30	0,103	0,0007	13	0,997	7,03	2,98	0,25	5,15
(b) Langmuir								
	q _m x 10 ³ (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)		R ²	χ ² .10 ⁵	SSE. 10 ⁸	MSE. 10 ⁹	SAE. 10 ⁴
0 - 10	0,44	1583,54		0,999	5,88	1,41	1,17	2,77
10 - 20	0,44	2343,24		0,999	1,39	0,47	0,39	1,99
20 - 30	0,44	2453,29		0,999	1,67	0,57	0,47	2,10
(c) Temkin								
	β. 10 ⁵ (J mol ⁻¹)	K _T . 10 ⁻⁶ (L mg ⁻¹)	b.10 ⁻⁴ KJmol ⁻¹	R ²	χ ² .10 ⁶	SSE. 10 ¹⁰	MSE. 10 ¹¹	SAE. 10 ⁵
0-10	4,10	2,01	6,04	0,994	0,11	0,43	0,36	0,03
10-20	4,09	2,32	6,05	0,997	1,37	4,33	3,61	5,51
20-30	4,07	3,09	6,08	0,996	1,03	4,3	3,64	6,34

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

(d) Dubinin-Radushkevich								
	$q_{\max} \cdot 10^4$ (mg g ⁻¹)	$K_{DR} \cdot 10^9$ (KJ ⁻² mol ²)	$E \cdot 10^{-4}$ KJmol ⁻¹	R^2	$\chi^2 \cdot 10^6$	$SSE \cdot 10^{10}$	$MSE \cdot 10^{11}$	$SAE \cdot 10^5$
0-10	5,05	1,63	1,75	0,999	0,03	1,24	1,03	430,00
10-20	5,21	1,69	1,72	0,994	28,5	5,66	4,72	5,51
20-30	5,17	1,56	1,79	0,996	1,48	6,34	5,29	7,63

(e) Parámetros Termodinámicos			
T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-10,24		
308	-8,78	-46,52	-122,01
318	-7,81		

4.8.2.4.2.1. Influencia de la profundidad

En la Tabla 4.7 se puede observar todos los parámetros de los modelos para las diferentes profundidades, de la misma se desprende que en la desorción no hay diferencia de los parámetros con respecto a la profundidad. El porcentaje de desorción es de 13% para las dos últimas profundidades, comprobándose la irreversibilidad de la desorción, con la histéresis de la Tabla 4.7.

En la Figura 4.19 se observa que en el horizonte más profundo (20-30 cm), donde la influencia de la materia orgánica tiende a ser menos importante, la retención del **CyB** es menor. El resultado de la cantidad no desorbable muestra que la disponibilidad (y la movilidad potencial) de este herbicida es más elevada en los horizontes profundos que en los superficiales, lo que sería peligroso para contaminar las aguas subterráneas si a más profundidad continua con ese comportamiento.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

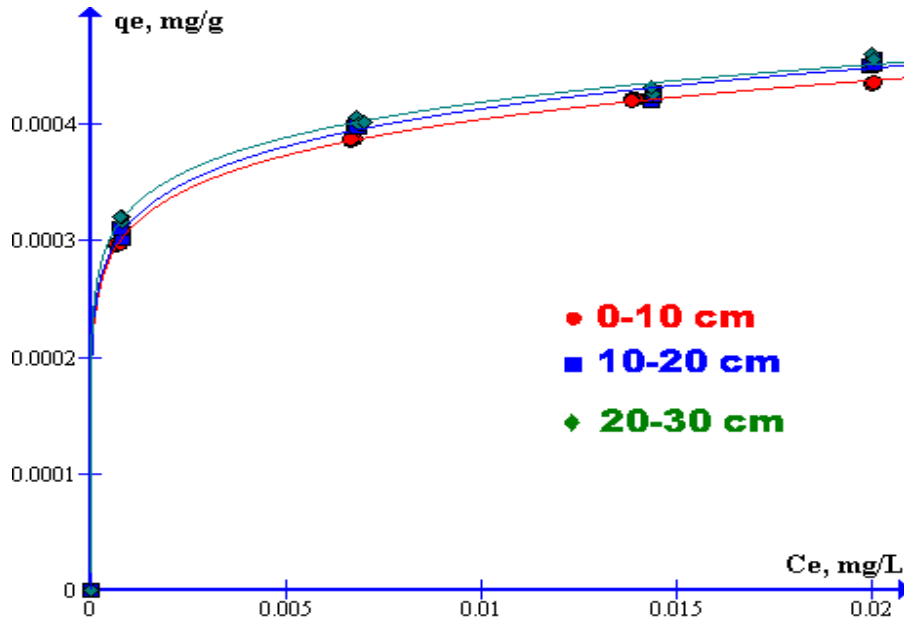


Figura 4.19. Representación de la desorción del **CyB** de las tres profundidades estudiadas a 298 K.

En las Figuras 4.20 y 4.21, se representan los datos experimentales de las profundidades 10-20 y 20-30 cm, en comparación con los modelos estudiados, donde podemos decir que se cumplen los modelos de Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich. De los tres el más favorecido estadísticamente es el de Temkin.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

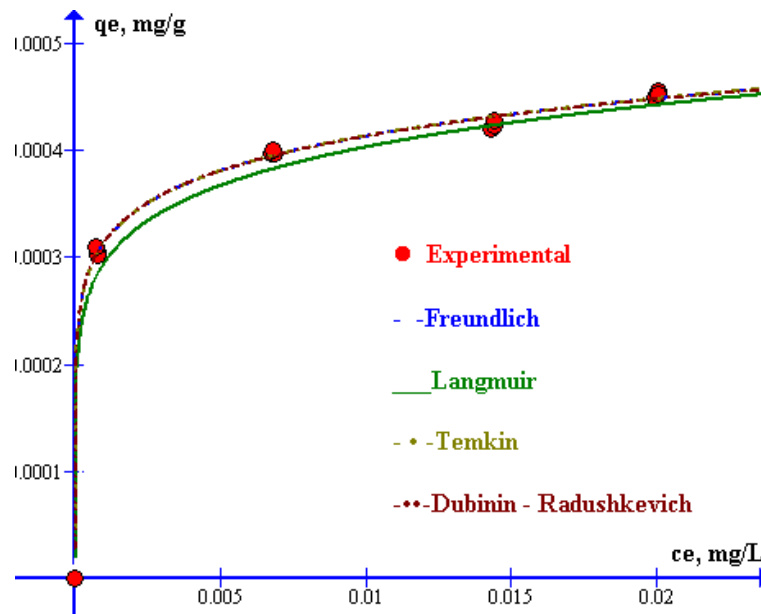


Figura 4.20. Representación de los modelos ajustados del CyB a la temperatura de 298K, para la profundidad 10-20 cm.

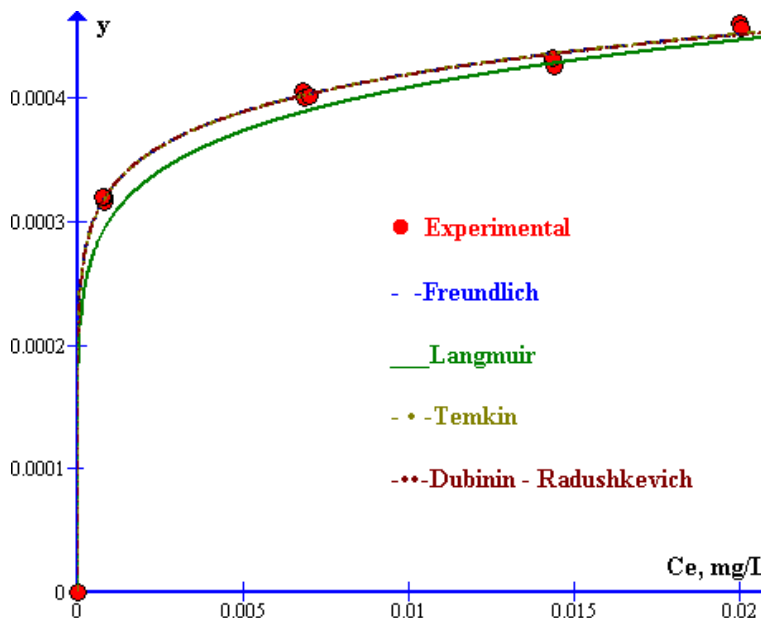


Figura 4.21. Representación de los modelos ajustados del CyB a la temperatura de 298 K, para la profundidad 20-30 cm.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

4.8.3. Agroquímico Clorpirifós (CLP)

4.8.3.1. Espontaneidad del proceso de adsorción

En los estudios realizados de la adsorción a las diferentes temperaturas se obtuvieron valores de potencial químico negativos como puede observarse en la Tabla 4.8, lo que indica que el proceso de adsorción es espontáneo.

Tabla 4.8. Valores de potencial químico del clorpirifos a las diferentes temperaturas y concentraciones. Tiempo de adsorción 24 hs.

Co (mg L ⁻¹)	T=298 K		T=308 K		T=318 K	
	Ce	Δμ	Ce	Δμ	Ce	Δμ
	(mg L ⁻¹)	(j mol ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(j mol ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(j mol ⁻¹)
0,025	0,0027	-5511,49	0,0062	-3452,88	0,0085	-2670,62
0,025	0,0027	-5511,49	0,0064	-3374,26	0,0086	-2641,67
0,025	0,0027	-5511,49	0,0062	-3452,88	0,0084	-2699,92
0,050	0,0157	-2868,54	0,0194	-2344,51	0,0271	-1513,55
0,050	0,0146	-3048,43	0,0193	-2357,31	0,0275	-1479,25
0,050	0,0147	-3031,52	0,0192	-2370,17	0,0273	-1493,94
0,075	0,0348	-1901,53	0,0386	-1644,90	0,0463	-1191,39
0,075	0,0345	-1922,98	0,0387	-1638,49	0,0465	-1179,80
0,075	0,0344	-1930,17	0,0389	-1625,72	0,0467	-1170,53
0,100	0,0553	-1467,00	0,0594	-1289,88	0,0692	-910,18
0,100	0,0555	-1458,06	0,0593	-1294,05	0,0694	-903,42
0,100	0,0552	-1471,48	0,0597	-1277,41	0,0693	-907,29

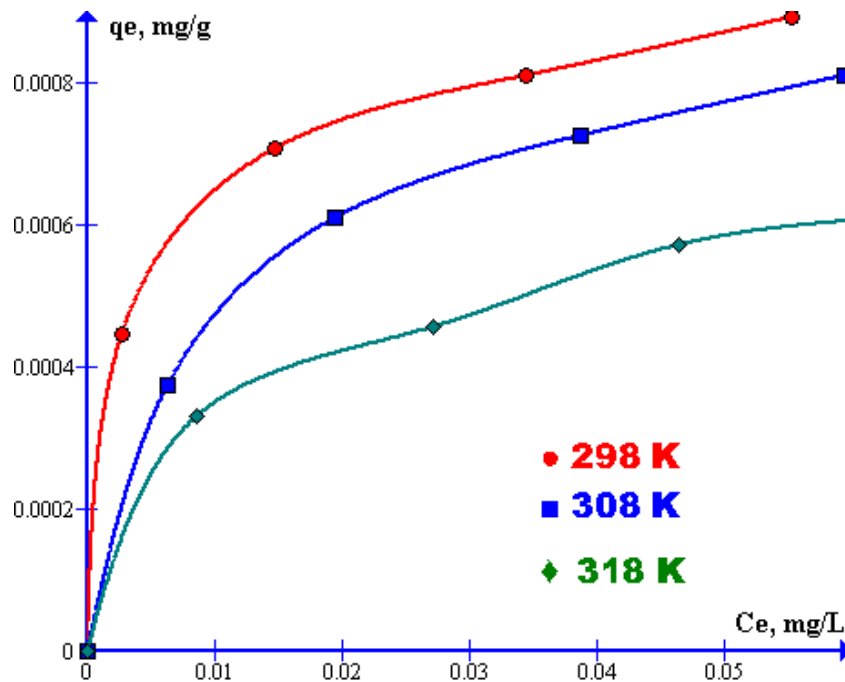
Se puede observar que el potencial químico en el proceso de adsorción es negativo, con lo cual el proceso es espontáneo, sin embargo, a medida que aumenta la temperatura este proceso se ve desfavorecido, al igual que el **CyB**.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

4.8.3.2. Influencia de la temperatura en la adsorción

La representación gráfica de la adsorción a las tres temperaturas y la comparación de los datos experimentales con la de los modelos de equilibrio para **CLP** se observa en las Figuras 4.22, 4.23, 4.24 y 4.25 a las temperaturas de 298 K, 308 K y 318 K. En el intervalo de concentración estudiado se aprecia un comportamiento creciente de la carga adsorbida y una curva cóncava hacia el eje de la concentración, característico del tipo L en la clasificación de isothermas propuestas por Giles (1960) donde además, no es evidente un límite de adsorción máxima.

En la Figura 4.22 se observa que, si bien presenta adsorción con tendencia favorable, a medida que aumenta la temperatura la adsorción se ve desfavorecida, esto coincide con los valores de potencial químico (Tabla 4.8).



Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Figura 4.22. Isotermas de Adsorción experimental del CPL a las distintas temperaturas.

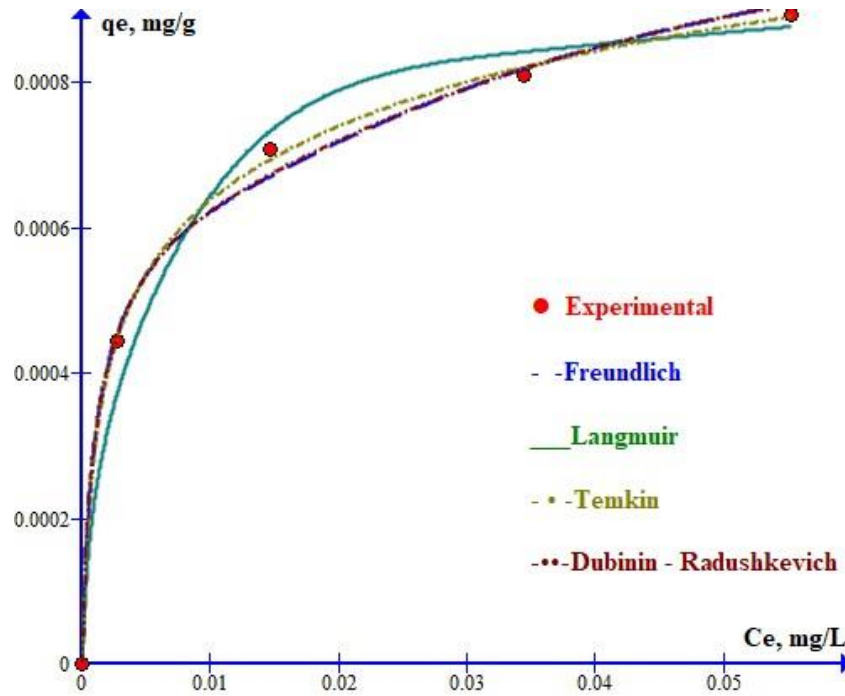
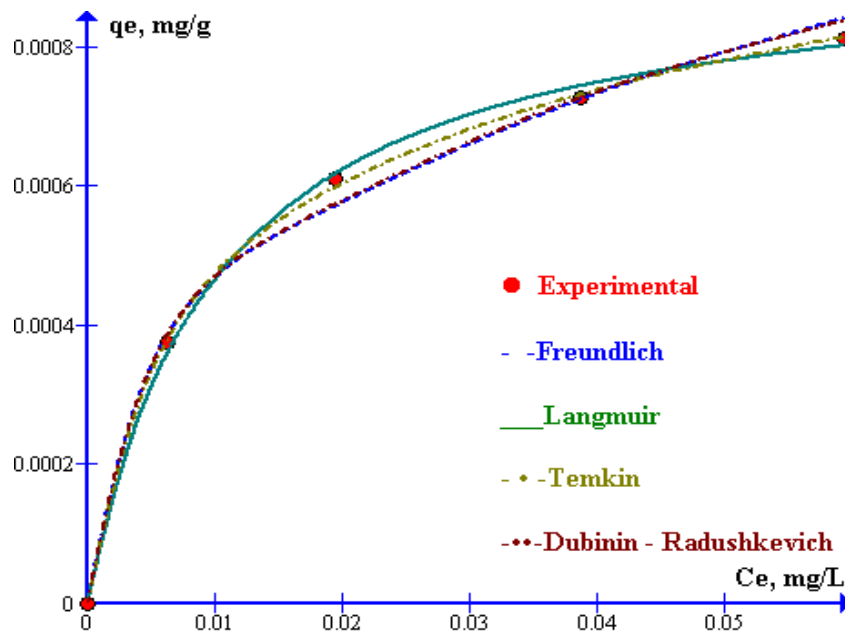


Figura 4.23. Isotermas de Adsorción experimental y utilizando los modelos a la T= 298

K.



Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Figura 4.24. Isotermas de Adsorción experimental y utilizando los modelos del CPL a la T= 308 K

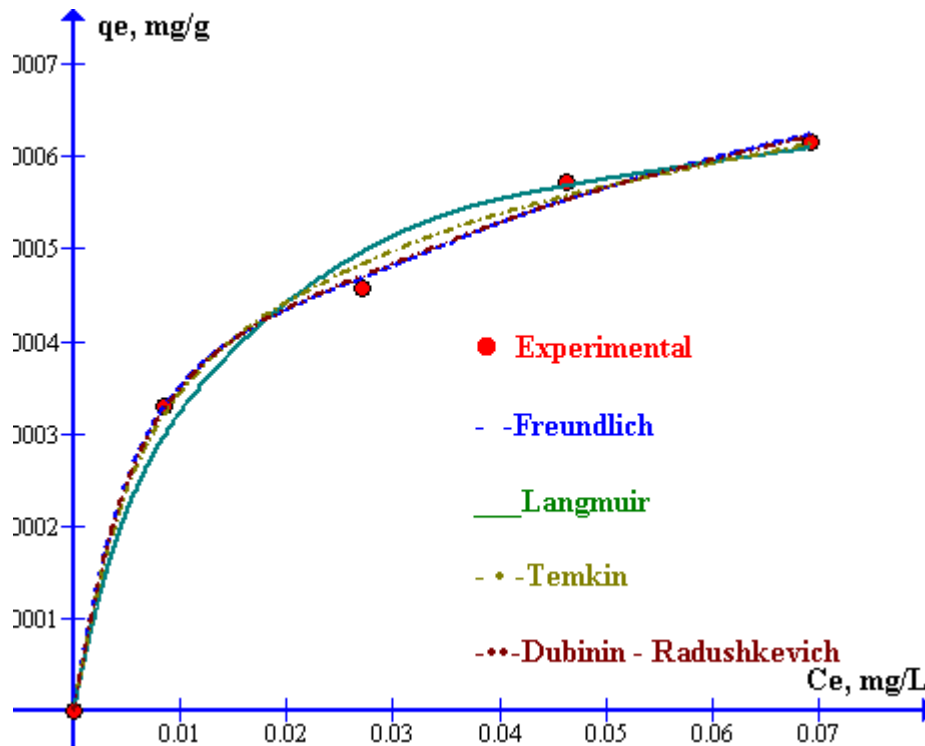


Figura 4.25. Isotermas de Adsorción experimental y utilizando los modelos del CPL a la T= 318 K

La comparación de los valores estimados con los experimentales, de las figuras anteriores muestra la magnitud de la desviación de cada modelo a medida que se aleja de los datos experimentales; se observa que el modelo de Langmuir presenta la mayor desviación a la temperatura más baja, al sobrestimar la carga en las concentraciones medias, y subestimarla a concentraciones bajas; un efecto similar se registra para el modelo de Freundlich y Dubinin- Radushkevich, pero con una desviación mucho menor, en tanto que el modelo de Temkin ofrece el mejor ajuste a los datos experimentales en todas las temperaturas y concentraciones analizadas. A las dos últimas temperaturas el modelo de

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Langmuir se ajusta mejor a los resultados experimentales. Los parámetros de cada modelo de isoterma se presentan en la Tabla 4.9. El análisis de error señala a la isoterma de Temkin como el modelo más adecuado en la representación del equilibrio del proceso de adsorción al poseer excelentes correlaciones ($R^2 > 0.999$) y bajos valores en el porcentaje de error promedio estándar ($\epsilon < 1.5 \%$) en todas las temperaturas evaluadas. Asimismo, el modelo Langmuir, con correlaciones R^2 mayores de 0.992 y errores ϵ menores del 3.0 %, puede representar de forma aceptable las isotermas. Por el contrario, Dubinin-Radushkevich obtuvo la más baja correlación y el mayor error, descartándolo como modelo ajustable para el equilibrio de este sistema

En cuanto a los valores obtenidos para los parámetros del modelo de Freundlich, se obtuvo un parámetro $1/n < 1$ y se considera que la adsorción es favorable y que hay una heterogeneidad (Chamorro, A. F. *et al.*, 2012) y la constante de capacidad de adsorción (K_F) indica una afinidad más débil con la fase sólida del suelo por lo que se podría movilizar hacia la columna de agua. El modelo de Langmuir, permite conocer el punto hasta donde un suelo podría aceptar un compuesto sin movilizarlos. En las Figura 4.23, 4.24 y 4.25 se muestra como las isotermas de adsorción según el modelo de Langmuir del suelo para Clorpirifós, se correlacionan a los resultados experimentales.

Para Clorpirifós, en suelo la isoterma obtenida es de tipo L (Giles *et al.*, 1979), estas isotermas denominadas normal o de Langmuir, son típicas de adsorbentes con una alta afinidad relativa por el adsorbato en la fase inicial de la curva. Mientras los sitios específicos de adsorción van siendo ocupados, le resulta más difícil al soluto encontrar un lugar para adsorberse.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

El comportamiento no lineal de las isothermas es característico de una adsorción superficial. Para poder ratificar las clasificaciones de formas de las isothermas es necesario calcular los parámetros de Langmuir.

En Tabla 4.9, se muestran los parámetros de Langmuir obtenidos para el **CLP** en el suelo, en donde q_m corresponde a la concentración máxima adsorbida, K_L es la constante de disociación y R_L es el factor de afinidad adsorbato-adsorbente, la cual debe encontrarse entre los valores 0-1.

De acuerdo a los valores obtenidos de R^2 , Clorpirifós, podría ser explicado a través del modelo de Langmuir, el mayor valor de q_m es para la menor temperatura disminuyendo hasta la temperatura más alta, esto concuerda con las isothermas de adsorción teniendo una adsorción favorable. Considerando el análisis de R_L , se encuentran dentro del rango óptimo establecido para describir la existencia de una adsorción favorable (R_L 0-1) y que puede ser explicada a través de modelo de Langmuir, siendo el **CLP** de menor afinidad que el **CyB**, estudiado antes con mayor afinidad adsorbato-adsorbente.

Tabla 4.9. Parámetros de los modelos ajustados de isothermas de adsorción (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Temkin, (d) Dubinin-Radushkevich y (e) Parámetros termodinámicos.

(a) Freundlich								
T (K)	1/n	K_F (L g ⁻¹)	H	R ²	$\chi^2 \cdot 10^6$	SSE. 10 ⁹	MSE. 10 ¹⁰	SAE. 10 ⁵
298	0,232	0,0018		0,987	7,88	5,47	4,57	11,8
308	0,344	0,0022	0,474	0,988	12,7	7,99	6,66	0,28
318	0,306	0,0014		0,991	3,56	1,93	1,61	5,89
(b) Langmuir								

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

T (K)	$q_m \times 10^4$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	$\chi^2 \cdot 10^5$	SSE. 10 ⁹	MSE. 10 ¹⁰	SAE. 10 ⁴
298	9,44	237,12	0,14	0,997	4,99	5,47	4,56	4,39
308	9,37	99,05	0,29	0,999	0,34	7,99	6,66	1,37
318	7,10	30,72	0,32	0,992	2,07	8,00	6,66	2,46
c) Temkin								
T (K)	$\beta \cdot 10^{-4}$ (mg g ⁻¹)	K_T (L mg ⁻¹)	b KJ mol ⁻¹	R^2	$\chi^2 \cdot 10^6$	SSE. 10 ⁹	MSE. 10 ¹⁰	SAE. 10 ⁴
298	1,47	7673,93	16854	0,998	1,12	5,47	4,56	0,86
308	1,93	1143,43	13267	0,998	1,28	0,73	0,61	0,80
318	1,39	1183,53	19020	0,999	6,04	2,90	2,42	1,50
d) Dubinin-Radushkevich								
T (K)	$q_{max} \cdot 10^3$ (mg g ⁻¹)	$K_{DR} \cdot 10^5$ (KJ ⁻² mol ²)	E KJmol ⁻¹	R^2	$\chi^2 \cdot 10^5$	SSE.10 ⁹	MSE.10 ¹⁰	SAE. 10 ⁴
298	1,43	6,35	56,61	0,991	0,71	4,96	4,14	2,09
308	2,31	7,11	45,00	0,981	1,17	7,29	6,07	2,40
318	1,82	4,75	46,32	0,988	0,35	1,86	1,55x10	1,27
(e) Parámetros Termodinámicos								
T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)					
298	-10,24							
308	-8,78	-46,52	-122,01					
318	-7,81							

De esto es posible decir que, **CLP**, para el suelo, posee afinidad para ser retenido por la fase sólida del suelo, por lo que el proceso de adsorción, describiendo un fenómeno de quimisorción en el cual se forma únicamente una capa del plaguicida en la superficie del

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

suelo, donde no existe interacción entre las moléculas adsorbidas. El modelo de isoterma de Temkin asume que el calor de adsorción disminuye linealmente en todas las capas del adsorbente debido a las posibles interacciones entre el adsorbato - adsorbente y esta adsorción se caracteriza por ser uniforme en toda la superficie de contacto. Cuando la constante de Temkin b_T es menor de 8 J mol^{-1} , indica que hay una interacción débil entre el adsorbato y el suelo, el valor obtenido de la constante oscila entre 13267 y 19020 kJ mol^{-1} por lo que se deduce que la adsorción de la **CLP** sobre el suelo se debe a interacciones fuertes.

El valor de K_T obtenido para la adsorción a la temperatura de 298 K fue mayor que el valor obtenido para la adsorción a las temperaturas más alta, lo que indica un proceso menos favorable a altas temperaturas. La isoterma de Temkin ofrece una descripción mejor a los modelos de Freundlich y de Langmuir en base a los mayores valores de regresión y menores estadísticos obtenidos. Como se muestra en las Figuras 4.23, 4.24 y 4.25.

Dubinin-Radushkevich desarrollaron un modelo de isoterma de adsorción que tiene en cuenta el efecto de la porosidad de la estructura de un adsorbente en el proceso de adsorción. La energía de adsorción obtenida según este modelo oscila entre 45,00 y 56,61 kJ mol^{-1} valores que están por encima de las fuerzas de Van der Waal y por lo tanto facilita el intercambio iónico. El valor de la Energía de adsorción nos indicaría que el proceso de adsorción sería de quimisorción.

4.8.3.3. Termodinámica del proceso.

En la Tabla 4.9 se presentan los parámetros termodinámicos que permiten caracterizar el equilibrio de adsorción y determinar la influencia de la temperatura en dicho proceso, los

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

valores de K_d están en la tabla 4.10. Los valores de ΔG° fueron negativos y muestran una disminución en su magnitud con el ascenso de la temperatura. Se alcanzó una correlación R^2 de 0.988 para la regresión de los parámetros termodinámicos con la ecuación 4.18, y se encontraron valores negativos para ΔH° y para ΔS° . (Tabla 4.9).

El valor de ΔH° encontrado en este caso es de -46,05 kJ/mol por lo que podemos inferir que predomina la quimisorción exotérmica y que las fuerzas de interacción electrostática pueden jugar un papel esencial en el proceso de adsorción.

El valor negativo de ΔS° indica una disminución de la aleatoriedad o desorden en la interfase adsorbente-solución durante el proceso de adsorción estudiado. Por lo tanto, al ser desplazadas las moléculas de solvente por el adsorbato de la superficie del adsorbente, provocan una disminución de la entropía debido a los movimientos traslacionales, compensando así la disminución de esta función de estado producida por el acomodamiento que sufren las moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. (Aksu Z., Tatlı A., Tunç Ö., 2008 y Zhou, C., et al., 2014)

Estos resultados de la termodinámica de adsorción concuerdan con las isothermas de equilibrio obtenidas en este estudio, y el proceso de adsorción a las diferentes temperaturas es exotérmica y espontáneo.

Tabla 4.10. Valores de K_d y K_{OC} para el **CLP** en suelo

T	K_d	K_{OC}
K	L kg ⁻¹	L kg ⁻¹
298	62,51	2248,82
308	30,85	1075,17
318	19,22	669,82

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

De acuerdo a los resultados obtenidos de K_{OC} el suelo tiene mucha afinidad por el **CLP**, por lo que tiene una velocidad de migración baja. Esto concuerda con los valores de K_d que indican una alta afinidad por el **CLP** del suelo.

La cantidad de **CLP** adsorbida por suelo se redujo con el aumento de la temperatura, lo que puede ser explicado debido a que, a medida que la temperatura se incrementa, aumenta el contenido de energía y también la presión de vapor, siendo más difícil mantener el adsorbato en estado líquido. Los valores de ΔG° fueron negativos en todas las temperaturas ensayadas (298, 308 y 318 K), lo que sugiere que la adsorción de **CLP** sobre el suelo es un proceso espontáneo y termodinámicamente favorable, con alta preferencia de las moléculas del plaguicida por los sitios de adsorción del suelo. Asimismo, cuanto menor es el valor de ΔG° , más elevado es el gradiente en la interfase, conduciendo a mayores capacidades de adsorción. Aunque debe tenerse en cuenta que tanto la fisisorción como la quimisorción pueden ocurrir en la superficie al mismo tiempo, donde una capa de moléculas puede ser físicamente adsorbida en la parte superior de una capa quimisorbida subyacente al adsorbente.

4.8.3.4. Desorción Clorpirifós.

Las isotermas de desorción representan la cantidad de **CLP** en mg aún adsorbidos por gramo de suelo en función de la concentración de equilibrio después de un ciclo de desorción. Esta parte de la tesis solo se realizó a la temperatura de 298 K. La Figura 4.26 presenta las isotermas de desorción del **CLP** obtenidas para el suelo de la parcela de cultivo de profundidad 0-10 cm y su comparación con los modelos estudiados. En la Tabla 4.11 se puede observar los parámetros obtenidos a partir de los modelos aplicados para comprender cuál de los modelos explica los datos experimentales.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

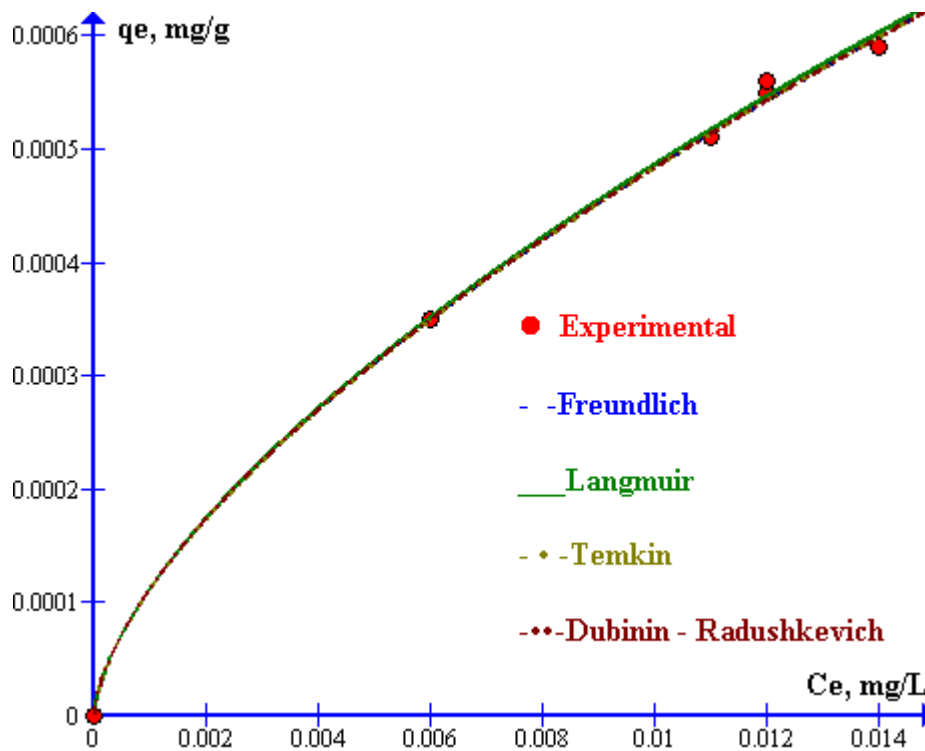


Figura 4.26. Isothermas de Desorción experimental y utilizando los modelos del CPL a la $T= 298$ K

De acuerdo a la Figura 4.26 se observa que todos los modelos ajustan a los datos experimentales y todos tienen un R^2 superior a 0.99. Analizando los parámetros estadísticos podemos decir que el modelo de Temkin es el que mejor describe los resultados experimentales. La desorción fue irreversible (Figura 4.27), y los valores de $1/n$ de desorción fue consistentemente más bajo que el de adsorción (Tabla 4.9 y Tabla 4.11). La no coincidencia de isothermas de adsorción y desorción se denomina histéresis e indica que en la adsorción intervienen un rango o espectro de fuerzas diferente al de la desorción (Saltzman *et al.*, 1972; Bowman y Sans, 1977; Wahid y Sethunathan, 1978).

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

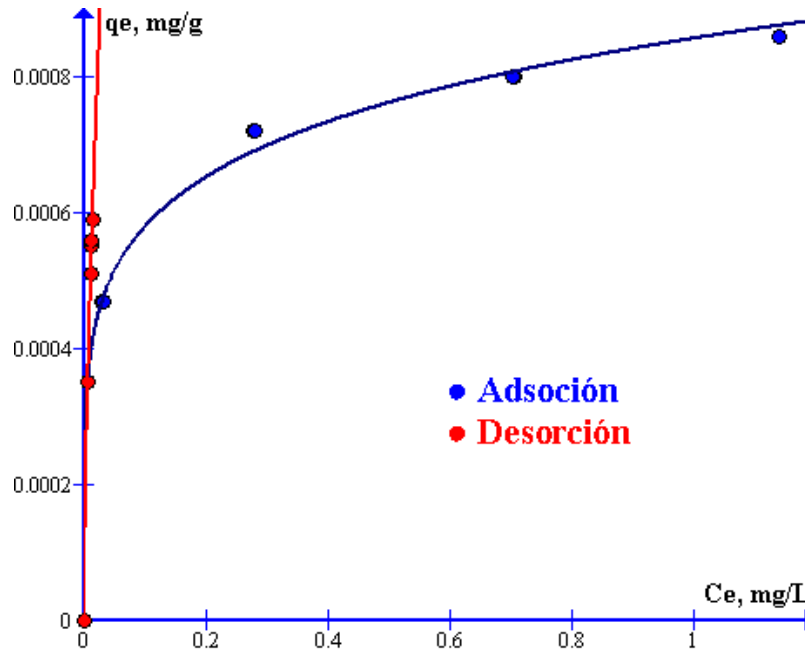


Figura 4.27. Equilibrio adsorción-desorción del CLP

Tabla 4.11. Parámetros de los modelos ajustados de isothermas de desorción: (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Temkin, y (d) Dubinin-Radushkevich, para el perfil de suelos 0-10 cm. T=298 K.

(a) Freundlich								
Prof cm	1/n	K_F (L g ⁻¹)	% D	R ²	$\chi^2 \cdot 10^7$	SSE. 10 ¹⁰	MSE. 10 ¹¹	SAE. 10 ⁵
0-10	0,114	0,01008	26	0,998	4,90	2,70	2,25	5,03
(b) Langmuir								
	$q_m \times 10^3$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)		R ²	$\chi^2 \cdot 10^7$	SSE. 10 ¹⁰	MSE. 10 ¹¹	SAE. 10 ⁵
0-10	1,33	59,38		0,999	3,26	1,79	1,49	3,95
(c) Temkin								
	$\beta \cdot 10^4$ (J mol ⁻¹)	K_T (L mg ⁻¹)	b KJmol ⁻¹	R ²	$\chi^2 \cdot 10^8$	SSE. 10 ¹¹	MSE. 10 ¹²	SAE. 10 ⁵
0-10	2,96	538,22	83666	0,999	9,71	4,92	4,10	1,54

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

(d) Dubinin-Radushkevich								
0-10	$q_{\max} \cdot 10^2$ (mg g ⁻¹)	$K_{DR} \cdot 10^4$ (KJ ⁻² mol ²)	$E \cdot 10^{-4}$ KJmol ⁻¹	R^2	$\chi^2 \cdot 10^7$	$SSE \cdot 10^{10}$	$MSE \cdot 10^{11}$	$SAE \cdot 10^5$
0-10	1,04	1,33	61,31	0,998	4,71	2,60	2,16	4,93

El Clorpirifós, por ser altamente lipofílico muestra una conducta totalmente distinta a los otros plaguicidas, reabsorbiéndose en todos los suelos cuando se utiliza la solución de cloruro de calcio. En este caso existe una pérdida total del equilibrio en el proceso y por lo tanto su comportamiento no se puede describir a través del modelo de Freundlich. El carácter altamente hidrofóbico del **CLP** se manifiesta en el siguiente intervalo de valores del coeficiente de partición octanol/agua: $\log K_{ow} = 4,7-5,3$ (De Brujin y col., 1989; McDonald y col., 1985). Esta propiedad determina la afinidad del compuesto por la MO presente en los suelos, disminuyendo la posibilidad de que éste sea degradado y/o removido (Yu y col., 2005; Racke, 1993; Brock y col., 1992). En nuestro caso el rango oscila entre 2,82 y 3,35 por ello los valores de K_F no son altos, pero al tener un 2,68 % de materia orgánica presente, el porcentaje de adsorción fue del 98 %. Establecer si la adsorción inhibe o la desorción refuerza la biodisponibilidad de un contaminante hidrofóbico organofosforado, como el Clorpirifós, es de gran importancia para la predicción exacta de su destino y efectos ecológicos, en este caso al ser la desorción irreversible queda el **CLP** más tiempo en el medio ambiente.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

4.8.4. Agroquímico lambda-cialotrina (L)

4.8.4.1. Espontaneidad del proceso de adsorción

En los estudios realizados de la adsorción a las diferentes temperaturas se obtuvieron valores de potencial químico negativos como puede observarse en la Tabla 4.12, lo que indica que el proceso de adsorción es espontáneo.

Tabla 4.12. Valores de potencial químico a las diferentes temperaturas y concentraciones.

Tiempo de adsorción 24 hs.

Co (mg L ⁻¹)	T=298 K		T=308 K		T=318 K	
	Ce (mg L ⁻¹)	Δμ (j mol ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Δμ (j mol ⁻¹)	Ce (mg L ⁻¹)	Δμ (j mol ⁻¹)
0,017	0,0006	-8071,81	0,0011	-6992,95	0,0019	-5749,91
0,017	0,0007	-7831,57	0,0013	-6477,39	0,0020	-5580,39
0,017	0,0008	-7554,79	0,0015	-6212,10	0,0021	-5515,95
0,033	0,0018	-7172,11	0,0024	-6675,99	0,0029	-6413,49
0,033	0,0020	-6900,38	0,0027	-6440,57	0,0028	-6567,71
0,033	0,0019	-7071,67	0,0025	-6583,90	0,0031	-6292,98
0,050	0,0024	-7508,89	0,0034	-6851,13	0,0048	-6187,80
0,050	0,0026	-7334,29	0,0036	-6711,67	0,0051	-6049,58
0,050	0,0027	-7230,66	0,0037	-6641,75	0,0052	-5994,12
0,067	0,0047	-6543,23	0,0064	-6007,74	0,0093	-5211,97
0,067	0,0045	-6692,35	0,0068	-5838,79	0,0086	-5409,57
0,067	0,0047	-6585,50	0,0071	-5744,53	0,0086	-5423,62

Se puede observar que el potencial químico en el proceso de adsorción es negativo, con lo cual el proceso es espontáneo, sin embargo a medida que aumenta la temperatura, este proceso se ve desfavorecido, al igual que el **CyB** y el **CLP**.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

4.8.4.2. Influencia de la temperatura en la adsorción

En la Figura 4.28 se ve como la adsorción se ve desfavorecida al aumentar la temperatura, al igual que los otros agroquímicos estudiados. Esto coincide con los datos de la Tabla 4.12, del potencial químico calculado a las 3 temperaturas, donde la espontaneidad disminuye a medida que aumenta la temperatura.

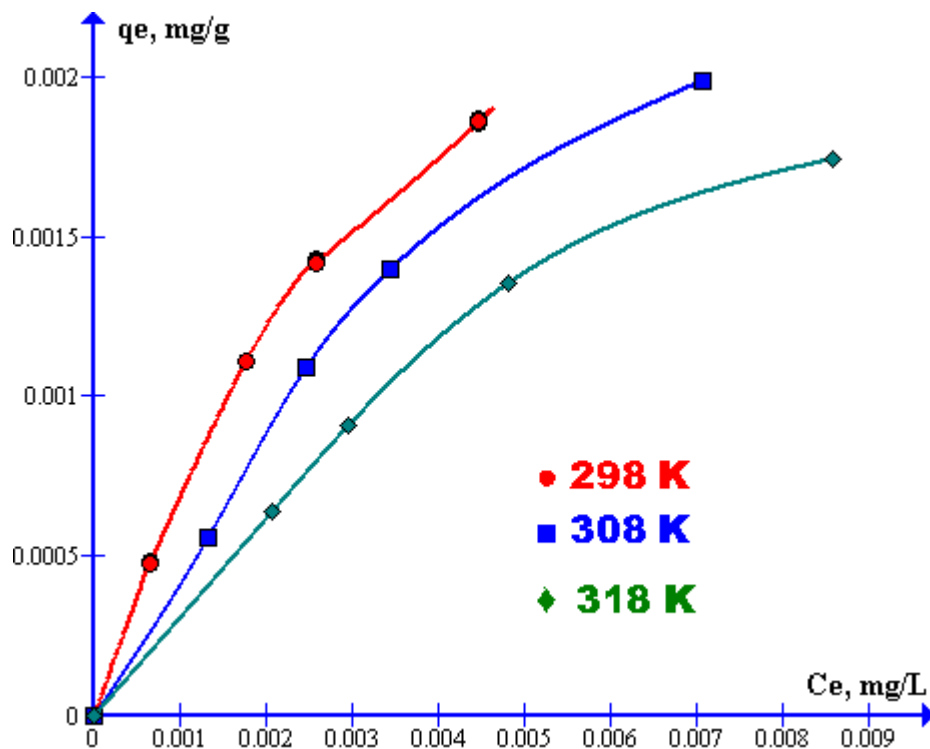


Figura 4.28. Isotermas de Adsorción experimental de L a diferentes temperaturas.

En la Tabla 4.13 se muestran los parámetros de los modelos estudiados y en las Figuras 4.29, 4.30 y 4.31 se observan el ajuste de los valores de los modelos con los datos experimentales. Los valores obtenidos del modelo de Freundlich, para $1/n < 1$ y se considera que la adsorción es favorable y que hay una heterogeneidad (Chamorro, A.F., y col. 2012) y la constante de capacidad de adsorción (K_F) indica una afinidad más débil con la fase sólida del suelo, si bien se adsorbe el 99 % de la L, también se desorbe en un

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

96%, por lo que se podría movilizar hacia la solución del suelo. En las Figura 4.29, 4.30 y 4.31 se muestra como las isothermas de adsorción según el modelo de Langmuir del suelo para **L**, se correlacionan a los resultados experimentales.

Tabla 4.13. Parámetros de los modelos ajustados de isothermas de adsorción (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Temkin, (d) Dubinin-Radushkevich y (e) Parámetros termodinámicos.

(a) Freundlich								
T (K)	1/n	K _F (L g ⁻¹)	H	R ²	χ ² .10 ⁴	SSE. 10 ⁷	MSE. 10 ⁸	SAE. 10 ³
298	0,6639	0,0928		0,992	0,45	0,61	0,51	0,69
308	0,8799	0,0764	0,930	0,988	1,07	0,10	0,84	0,95
318	0,8256	0,0418		0,991	0,24	1,77	1,48	1,34
(b) Langmuir								
T (K)	q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R _L	R ²	χ ² .10 ⁵	SSE. 10 ⁸	MSE. 10 ⁹	SAE. 10 ⁴
298	0,003	243,98	0,20	0,989	5,75	6,32	5,27	5,69
308	0,004	42,96	0,59	0,981	6,44	5,10	4,25	2,15
318	0,003	48,04	0,55	0,978	0,40	9,13	7,61	9,80
(c) Temkin								
T (K)	β. 10 ⁴ (mg g ⁻¹)	K _T (L mg ⁻¹)	b KJ mol ⁻¹	R ²	χ ² .10 ⁴	SSE. 10 ⁷	MSE. 10 ⁹	SAE. 10 ⁴
298	7,13	5338,10	3470,47	0,998	1,53	1,82	15,2	9,29
308	5,54	844,38	4622,22	0,991	0,14	0,11	0,90	6,56
318	4,94	670,18	5348,87	0,991	0,22	0,30	2,55	5,45

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

(d) Dubinin-Radushkevich

T (K)	q_{max} (mg g ⁻¹)	$K_{DR} \cdot 10^8$ (KJ ² mol ²)	E KJmol ⁻¹	R^2	$\chi^2 \cdot 10^5$	SSE. 10 ⁸	MSE. 10 ⁹	SAE. 10 ⁴
298	0,009	6,00	2886,75	0,995	3,88	4,57	3,81	5,78
308	0,006	1,29	6225,73	0,989	8,14	6,05	5,04	5,40
318	0,005	1,35	6085,80	0,996	2,05	13,80	11,50	11,70

(e) Parámetros Termodinámicos

T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-10,24		
308	-8,78	-63,97	-221,34
318	-7,81		

Para **L**, en suelo la isoterma obtenida es de tipo L (Giles y col., 1979), al igual que para los otros dos agroquímicos estudiados, estas isotermas como se dijo antes, son típicas de adsorbentes con una alta afinidad relativa por el adsorbato en la fase inicial de la curva.

El comportamiento no lineal de las isotermas es característico de una adsorción superficial. Para poder ratificar las clasificaciones de formas de las isotermas es necesario calcular los parámetros de Langmuir. En Tabla 4.9, se muestran los parámetros de Langmuir obtenidos para el **L** en el suelo, en donde q_m corresponde a la concentración máxima adsorbida, K_L es la constante de disociación y R_L es el factor de afinidad adsorbato-adsorbente, la cual debe encontrarse entre los valores 0-1.

De acuerdo a los valores obtenidos de R^2 , **L**, podría ser explicado a través del modelo de Langmuir, el valor de q_m es el mismo para las tres temperaturas. Considerando el análisis de R_L , se encuentran dentro del rango óptimo establecido para describir la existencia de una adsorción favorable (R_L 0-1) y que puede ser explicada a través de modelo de

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Langmuir, siendo la **L** de mayor afinidad que el **CLP** y el **CyB**. De esto es posible decir que, **L**, para el suelo, posee afinidad para ser retenido por la fase sólida del suelo, por lo que el proceso de adsorción, describiendo un fenómeno de quimisorción en el cual se forma únicamente una capa del plaguicida en la superficie del suelo, donde no existe interacción entre las moléculas adsorbidas.

El modelo de isoterma de Temkin supone que el calor de la adsorción de todas las moléculas en la capa, disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato y esta adsorción se caracteriza por ser uniforme en toda la superficie de contacto. La constante de Temkin b_T se encuentra entre los valores de 3470 y 5348 kJ mol⁻¹, indicando que existe una interacción fuerte entre el adsorbato y el suelo. El valor de K_T obtenido para la adsorción a la temperatura de 298 K fue mayor que el valor obtenido para la adsorción a las temperaturas más alta, lo que indica un proceso menos favorable a altas temperaturas. La isoterma de Temkin ofrece una descripción mejor a los modelos de Freundlich y de Langmuir en base a los mayores valores de regresión y menores estadísticos obtenidos. Como se muestra en las Figuras 4.29, 4.30 y 4.31.

Dubinin-Radushkevich desarrollaron un modelo de isoterma de adsorción que tiene en cuenta el efecto de la porosidad de la estructura de un adsorbente en el proceso de adsorción. La energía de adsorción obtenida según este modelo oscila entre 2.886 y 6.225 kJ mol⁻¹ valores que superan a las fuerzas de Van der Waal. El valor relativamente alto de la Energía de adsorción nos indicaría que el proceso de adsorción sería de quimisorción. Análisis que coincide con los de Langmuir, por lo que este modelo no describe la adsorción de **L**.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

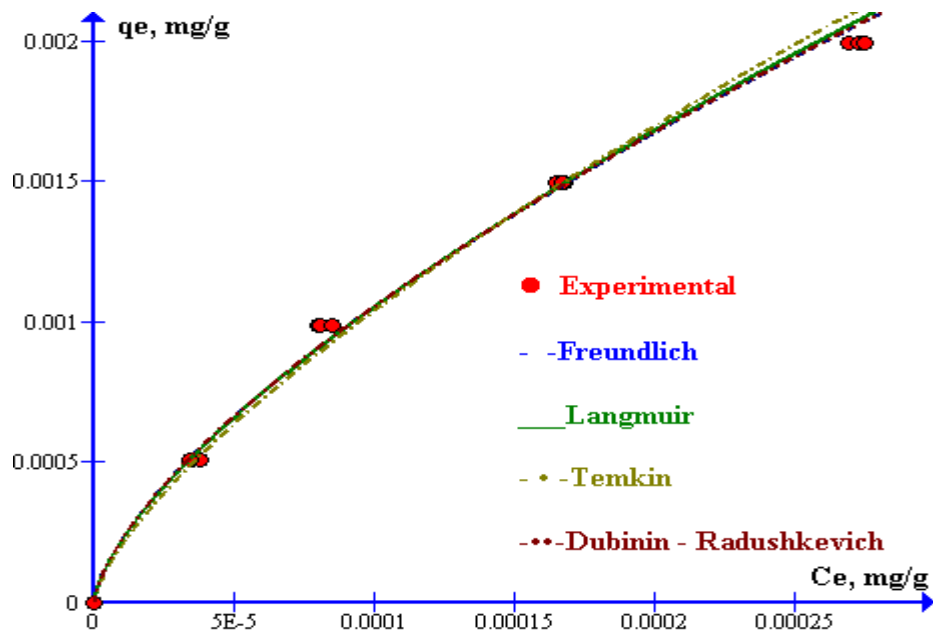


Figura 4.29. Isotermas de Adsorción experimental y utilizando los modelos a la $T = 298$

K

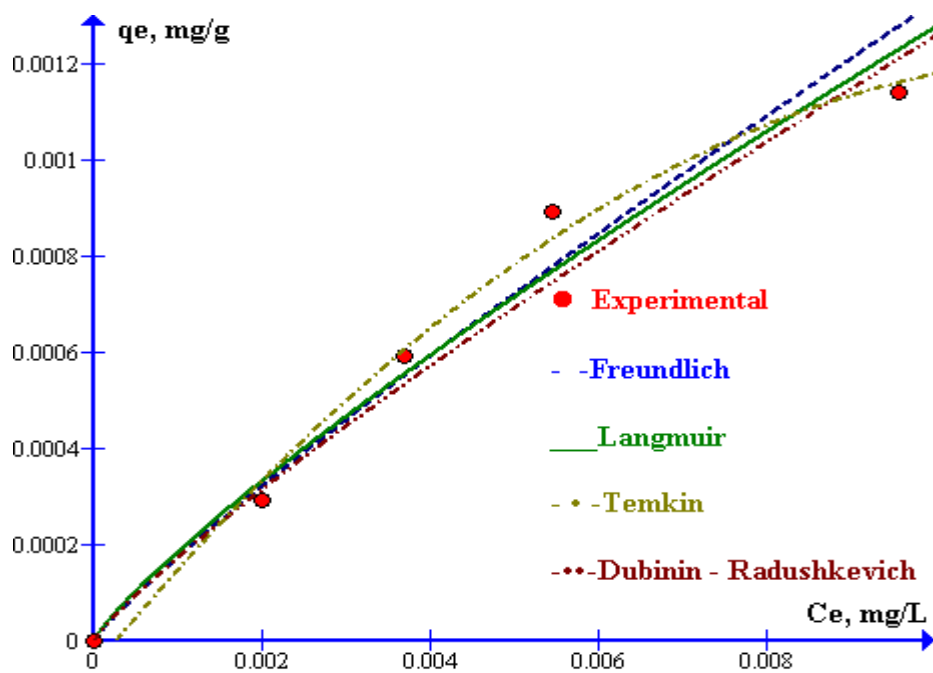


Figura 4.30. Isotermas de Adsorción experimental y utilizando los modelos de L a la $T =$

308 K

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

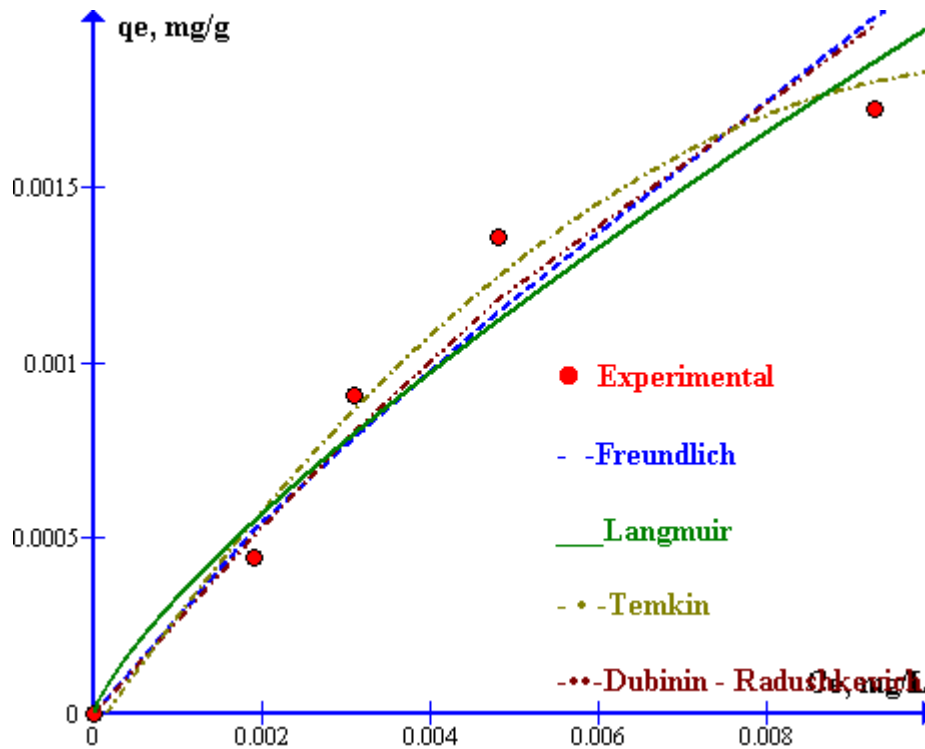


Figura 4.31. Isotermas de Adsorción experimental y utilizando los modelos de L a la T= 318 K

4.8.4.3. Termodinámica del proceso.

En la Tabla 4.13 se presentan los parámetros termodinámicos que permiten caracterizar el equilibrio de adsorción y determinar la influencia de la temperatura en dicho proceso, los valores de K_d están en la Tabla 4.14. Los valores de ΔG° fueron negativos y muestran una disminución en su magnitud con el ascenso de la temperatura. Se alcanzó una correlación R^2 de 0.982 para la regresión de los parámetros termodinámicos con la ecuación 4.19, y se encontraron valores negativos para ΔH° y para ΔS° (Tabla 4.13).

El valor de ΔH° encontrado en este caso es de -63,97 kJ/mol por lo que podemos inferir que predomina la quimisorción exotérmica y que las fuerzas de interacción electrostática pueden jugar un papel esencial en el proceso de adsorción.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

El valor negativo de ΔS° indica una disminución de la aleatoriedad o desorden en la interfase adsorbente-solución durante el proceso de adsorción estudiado. Por lo tanto, al ser desplazadas las moléculas de solvente por el adsorbato de la superficie del adsorbente, provocan una disminución de la entropía debido a los movimientos traslacionales, compensando así la disminución de esta función de estado producida por el acomodamiento que sufren las moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente (Aksu Z., Tatlı A., Tunç Ö., 2008 y Zhou, C., *et al.*, 2014).

Tabla 4.13. Valores de K_d y K_{OC} para el **L** en suelo

T	K_d	K_{OC}
K	L kg ⁻¹	L kg ⁻¹
298	562,32	20227,54
308	147,67	5311,96
318	103,91	3737,92

De acuerdo a los resultados obtenidos de K_{OC} la **L** tiene mayor afinidad por el suelo por consecuente menor movilidad lo que se ve reflejado en los altos valores de K_d .

4.8.4.4. Desorción.

Esta parte de la tesis solo se realizó a la temperatura de 298 K. La Figura 4.32 presenta las isotermas de desorción de **L** obtenidas para el suelo de la parcela de cultivo de profundidad 0-10 cm y su comparación con los modelos estudiados. En la Tabla 4.14 se puede observar los parámetros obtenidos a partir de los modelos aplicados para comprender cuál de los modelos explica los datos experimentales.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

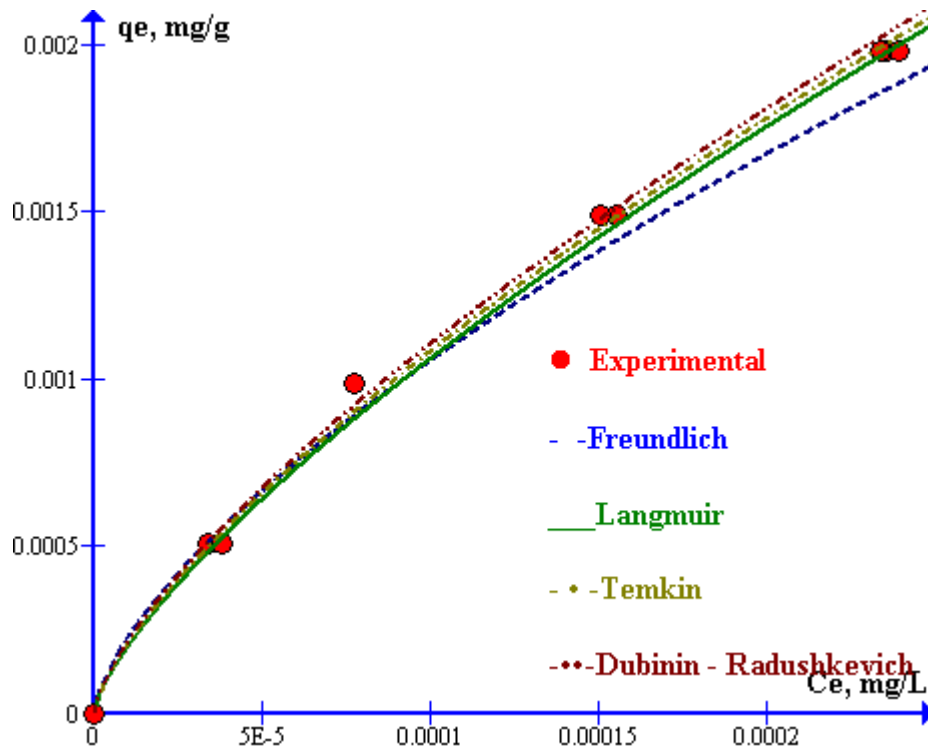


Figura 4.32. Isotermas de Desorción experimental y utilizando los modelos de L a la T= 298 K

De acuerdo a la Figura 4.32 se observa que todos los modelos ajustan a los datos experimentales y todos tienen un R^2 superior a 0.98. Analizando los parámetros estadísticos podemos decir que el modelo de Dubinin-Radushkevich es el que mejor describe los resultados experimentales. La desorción fue irreversible (Figura 4.32), y los valores de $1/n$ de desorción fue consistentemente más alto que el de adsorción (Tabla 4.12 y Tabla 4.14). La coincidencia de isotermas de adsorción y desorción a bajas concentraciones, indica que no hay histéresis, e indica que en la adsorción y desorción intervienen fuerzas del mismo tipo (queda retenido un 74%). Sin embargo, a concentraciones altas se vuelve irreversible, hay histéresis y el porcentaje de desorción es de 30%.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

Tabla 4.14. Parámetros de los modelos ajustados de isothermas de desorción: (a) Freundlich, (b) Langmuir, (c) Temkin, y (d) Dubinin-Radushkevich, para el perfil de suelos 0-10 cm. T=298 K.

(a) Freundlich								
Prof	1/n	K_F	%D	R²	χ²·10⁷	SSE. 10¹⁰	MSE. 10¹¹	SAE. 10⁵
cm		(L g⁻¹)						
0-10	0,7083	0,7537	70	0,993	4,90	2,70	2,25	5,03
(b) Langmuir								
	q_m x 10³	K_L		R²	χ²·10⁷	SSE. 10¹⁰	MSE. 10¹¹	SAE. 10⁵
	(mg g⁻¹)	(L mg⁻¹)						
0-10	3,92	3981,72		0,984	3,26	1,79	1,49	3,95
(c) Temkin								
	β. 10⁴	K_T	b	R²	χ²·10⁸	SSE. 10¹¹	MSE. 10¹²	SAE. 10⁵
	(J mol⁻¹)	(L mg⁻¹)	KJmol⁻¹					
0-10	7,16	5483,68	3456,12	0,983	9,71	4,92	4,10	1,54
(d) Dubinin-Radushkevich								
	q_{max}	K_{DR}·10⁹	E.	R²	χ²·10⁷	SSE. 10¹⁰	MSE. 10¹¹	SAE. 10⁵
	(mg g⁻¹)	(KJ⁻² mol²)	KJmol⁻¹					
0-10	0,028	6,00	9,13	0,995	4,71	2,60	2,16	4,93

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

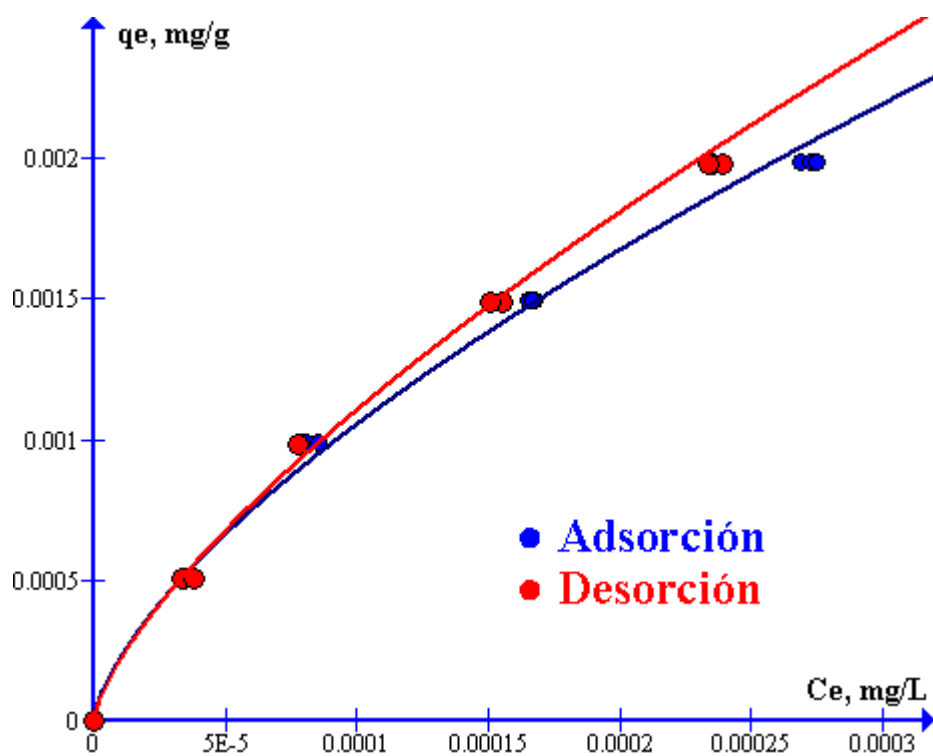


Figura 4.32. Equilibrio de adsorción-desorción de L a la T= 298 K

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

4.9. Conclusiones

- La isoterma de Temkin es el modelo que mejor describe la adsorción de los agroquímicos estudiados en el suelo. Además, estas isotermas son de tipo L, lo que pone de manifiesto una elevada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en la fase inicial de la adsorción, hasta que el substrato se satura.
- Las tasas de desorción obtenidas para los agroquímicos, revelan que los suelos contaminados por estos compuestos, pueden actuar como fuentes secundarias de contaminación.
- El valor de las energías de adsorción de los tres agroquímicos indica una adsorción esencialmente química.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

4.10. Bibliografía

- Al-Qodah, Z.; Shawaqfeh, A.T. Lafia, W.K. (2007). Adsorption of pesticides from aqueous solutions using oil shale ash. *Desalination* 208, 294–305.
- Aksu, Z.; Tatlı, A. İ.; Tunç, Ö. (2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chemical Engineering Journal*, 142 (1), 23-39.
- Barriuso, E.; Laird, D. A.; Koskinen, W.; Dowdy, R. H. 1994. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 1632–1638.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.
- Burgos, W.D.; Novak, J.T.; Berry, D.F. 1996. Reversible sorption and irreversible binding of naphthalene and α -naphthol to soil: elucidation of processes. *Environmental Science and Technology*, 30, 1205 - 1211.
- Chand, R.; Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. USA: Taylor Francis Group.
- Cheng, H.H. 1990. Pesticides in the soil environment - An Overview. Chapter 1: 1-5. In: *Pesticides in the soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Ed. Cheng, H.H. SSSA, Inc. Madison, USA.
- Chen, S.G.; Yang, R.T. (1994). Theoretical basis for the potential theory adsorption isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations. *Langmuir*, 10, 4244-4249.
- Cox, L.; Hermosin, C.; Celis, R.; Cornejo, J. 1997. Sorption of two polar herbicides in soils and soil clays suspensions. *Water Research* 31, 1309-1316.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

- Dada, A.O, Olalekan, A.P., Olatunya, A.M., Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{+2} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *J. Appl. Chem.*, 3, 38-45.
- Davies, G.; Ghabbour, E.A.; Steelink, C. (2001). Humic Acids: Marvelous Products of Soil Chemistry. *Journal Chemistry Education*, 78 (12), 1609-1614.
- Eriksson, M.; Lundström, I.; Ekedahl, L.G. 1997. A model of the Temkin isotherm behavior for hydrogen adsorption at Pd–SiO₂ interfaces. *J. Appl. Phys.* 82, 3143-3146.
- Escobar, M.; Goyanes, S.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A.; Mondragon, I.; Rubiolo, G. H.; Candal, R. J. (2009). Purification and functionalization of carbon nanotubes by classical and advanced oxidation processes. *J. Nanosci. Nanotechnol*, 9, 6228–6233
- Ebad, A.; Mohammadzadeh, J.S.S.; Khudiev, A. 2009. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?. *Adsorption* 15, 65-73.
- Giles, C.H.; MacEwan, T.H.; Nakhwa, S.N.; Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 14: 3973-3993.
- Gimsing, A. L.; Borggaard, O. K.; Sestoft, P. (2004). Modeling the Kinetics of the Competitive Adsorption and Desorption of Glyphosate and Phosphate on Goethite and Gibbsite and in Soils. *Environ. Sci. & Technol.*, 38 (6), 1718-1722.
- Ho, Y. S.; Chiu, W-T.; Wang, C-C. (2005). Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresour. Technol.*, 96 (11), 1285–1291.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

- Kah M.; Brown C.D. (2006). Adsorption of Ionisable Pesticides in Soils. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 188: 149-218.
- Kavitha, D. 2002. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes Pigm.* 54, 47–58.
- Khoury, G.A.; Gehris, T.C.; Tribe, L.; Torres Sanchez, R.M.; Dos Santos Afonso, M. (2010). Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes *App. Clay Sci.*, 50 (2), 167-175.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass silica and mica. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Lasaga, A. 1998. *Kinetic theory in the earth sciences*. Ed. Princeton University Press, New Jersey.
- Le Noir J.S.; Mcconnell, L.L.; Fellers, G.M; Cahill, T.; Seiber, J.N. (1999) Summertime transport of current-use pesticides from California's Central Valley to the Sierra Nevada mountain range USA. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18 (12), 2715-2722.
- Li, H.; Sheng, G.; Teppen, B. J.; Johnston, C.T.; Boyd, S. A. (2003). Sorption and Desorption of Pesticides by Clay Minerals and Humic Acid-Clay Complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67 (1), 122-127.
- Macías-García, A.; Valenzuela-Calahorro, C.; Espinosa-Mansilla, A.; Bernalte-García A.; Gómez-Serrano, V. (2004). Adsorption of Pb^{2+} in aqueous solution by SO_2 treated activated carbon. *Carbon*. 42,1755-1764.
- McBride, M.B. 1989. Surface chemistry of soil minerals. In: *Minerals in Soil Environments* (eds J.B. Dixon & S.B. Weed), pp. 25-88. Soil Science Society of America, Madison, WL.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

- Moreau-Kervevan, C.; Mouvet, C. (1998). Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *Journal of Environmental Quality*, 27 (1), 46-53.
- Njoku, V.O.; M.D. Azharul Islam; Asif, M.; Hameed, B.H. 2014. Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide betazon adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 251: 183-191.
- Ozcan, A.S.; Tunali, S.; Akar, T.; Kiran, I. 2005. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. *J. Hazard. Mater*, 124, 200-208.
- Padmesh, T.V.N.; Vijayaraghavan, K.; Sekaran, G.; Velan, M. 2006. Application of Twoand Three- Parameter Isotherm Models: Biosorption of Acid Red 88 onto *Azolla microphylla*. *Bioremediat. J*, 10, 37-44.
- Pignatello, J.J.; Xing, B. 1996. Mechanism of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, 30, 1 – 11.
- Rojas, R.; Vanderlinden, E.; Morillo, J.; Usero, J.; El Bakouri, H. 2014. Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Sci. Total Environ*, 488–489, 124–135.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, L.; Sing, K. (1999). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. USA, San Diego: Academic Press.
- Rytwo, G.; Tropp, D.; Serban, C. (2002). Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations *Applied Clay Sci.*, 20 (6), 273-282.
- Singh, K.; Talat, M.; Hasan, S. (2006). Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. *Biores. Technol.* 97, 2124-2130.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

- Sparks, D.L. (2003). Environmental soil chemistry. Second edition. Elsevier Science, San Diego, California.
- Sposito, G. (1984). The surface chemistry of soils. New York: Oxford University Pr.
- Srivastava, V. C.; Mall I. D.; Mishra I. M. (2006). Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash. Chemical Engineering Journal, 117, 79-91.
- Stipičević, S.; Sekovanić, L.; Drevenkar V. (2014). Ability of natural, acid-activated, and surfactant-modified Terra Rossa soils to sorb triazine herbicides and their degradation products. Applied Clay Science, 88-89, 56-62.
- Sudhakar, Y.; Dikshit, A. K.; Namasivayam, C. 1999. Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment. J. Environ. Sci. Health Part B 34, 97-118.
- Stumm, W. (1987). Aquatic Surface Chemistry. John Wiley and Sons, New York.
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the Solid-Water Interface. John Wiley and Sons, USA.
- Tan, K.H. (2010). Principles of soil chemistry. Taylor& Francis group, England, Cap 7, 22.
- Torres Sánchez, R. M.; Genet, M. J., Gaigneaux, E. M., dos Santos Afonso, M., Yunes, S. 2011. Benzimidazole adsorption on the external and interlayer surfaces of raw and treated montmorillonite . Applied Clay Science, 53 (3), 366-373.
- Temkin, M.J.; Pyzhev V. 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms. Acta Physiochimetry, URSS 12, 217–225.
- Umpleby, R. J.; Baxter, S. C.; Bode, M.; Berch, J. K.; Shah, R. N.; Shimizu, K. D. 2001. Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers. Anal. Chim. Acta 435, 35-42.

Capítulo 4: Adsorción – Desorción

- Unlu, N.; Ersoz, M. 2006. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low-cost biopolymer sorbent from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 136, 272-280.
- Westall, J. C. (1987). Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry. IN: *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. John Wiley and Sons, New York. 1987. p 3-32.
- Worch, E. (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment*, Adsorption Technology in Water Treatment.
- Worch, E. (2012) *Adsorption Technology in Water Treatment-Fundamentals, Processes, and Modeling*, Germany. Walter de Gruyter, GmbH & Co. KG, Berlin, 345 p.
- Yang, Y., & Sheng, G. (2003). Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns. *Environmental science & technology*, 37 (16), 3635-3639.

Capítulo 5. Mitigación

Capítulo 5: Mitigación

5.1. Introducción

En los últimos años, muchas investigaciones han ido encaminadas a tratar de recuperar los suelos contaminados en vez de destruirlos. La destrucción de los suelos se realiza generalmente trasladándolos a vertederos adecuadamente aislados y controlados porque se intuye que otros tratamientos de recuperación no ofrecen las garantías suficientes para contener la contaminación. En la actualidad se dispone de un amplio abanico de tecnologías de recuperación de suelos contaminados, algunas de aplicación habitual y otras todavía en fase experimental, diseñadas para aislar o destruir las sustancias contaminantes alterando su estructura química mediante procesos generalmente químicos, térmicos o biológicos. Su aplicación depende de las características del suelo y del contaminante, de la eficacia esperada con cada tratamiento, de su viabilidad económica y del tiempo estimado para su desarrollo (Reddy et al., 1999). Según la forma en la que se apliquen las técnicas de recuperación de suelos se habla de tratamientos in situ, que actúan sobre los contaminantes en el lugar en el que se localizan, y tratamientos ex situ, que requieren la excavación previa del suelo para su posterior tratamiento, ya sea en el mismo lugar (tratamiento on-site) o en instalaciones externas que requieren el transporte del suelo contaminado (tratamiento off-site). Los tratamientos in situ requieren menos manejo, pero por lo general son más lentos y más difíciles de llevar a la práctica dada la dificultad de poner en contacto íntimo a los agentes de descontaminación con toda la masa de suelo contaminada. Los tratamientos ex situ suelen ser más costosos, pero también más rápidos, consiguiendo normalmente una recuperación más completa de la zona afectada. En función de los objetivos que se quieren alcanzar a la hora de recuperar un suelo contaminado (Kaifer et al., 2004), se puede distinguir entre: ·

Capítulo 5: Mitigación

Técnicas de contención, que aíslan el contaminante en el suelo sin actuar sobre él, generalmente mediante la aplicación de barreras físicas en el suelo. Las técnicas de contención se emplean para prevenir o reducir significativamente la migración de los contaminantes orgánicos e inorgánicos en suelos y aguas subterráneas. No requieren la excavación del suelo y son típicamente de bajo coste, aunque sí necesitan de inspecciones periódicas.

Técnicas de confinamiento, que reducen la movilidad de los contaminantes en el suelo para evitar su migración actuando directamente sobre las condiciones fisicoquímicas bajo las que se encuentran los contaminantes. Las técnicas de confinamiento, también llamadas de estabilización/solidificación, reducen la movilidad de los contaminantes a través de procesos físicos y químicos, ya sea convirtiéndolos en formas menos solubles y tóxicas (estabilización) o encapsulando el material contaminado en una estructura sólida de gran integridad estructural (solidificación) (Suthersan, 1997). La mayoría de estas técnicas presentan limitaciones para tratar sustancias orgánicas y pesticidas, excepto la solidificación con asfaltos y la vitrificación (FRTR, 1999a).

Técnicas de descontaminación, dirigidas a disminuir la concentración de los contaminantes en el suelo, en la Tabla 5.1. se dan las principales técnicas de recuperación de suelos.

Capítulo 5: Mitigación

Tabla 5.1. Técnicas de recuperación de suelos contaminados.

Tipo de tratamiento		Tratamiento	Aplicación	
Descontaminación	Físico-químico	Extracción	In situ	
		Lavado	Ex situ	
		Flushing	In situ	
		Adición de enmiendas	In situ	
		Electrocinética	In situ	
		Barreras permeables activas	In situ	
		Inyección de aire comprimido	In situ	
		Pozos de recirculación	In situ	
		Oxidación ultravioleta	Ex situ	
		Biológico	Biodegradación asistida	In situ
	Biotransformación de metales		In situ	
	Fitorrecuperación		In situ	
	Bioventing		In situ	
	Landfarming		Ex situ	
	Biopilas		Ex situ	
	Lodos biológicos		Ex situ	
	Compostaje		Ex situ	
	Térmico		Incineración	Ex situ
			Desorción térmica	Ex situ
	Mixto	Extracción multifase	In situ	
Atenuación natural		In situ		
Contención		Barreras verticales	In situ	
	Barreras horizontales	In situ		
	Barreras de suelo seco	In situ		
	Sellado profundo	In situ		
	Barreras hidráulicas	In situ		
Confinamiento	Estabilización físico-química	Ex situ		
	Inyección de solidificantes	In situ		
	Vitrificación	Ex situ-In situ		

Capítulo 5: Mitigación

Otros consideran el Tipo de tratamiento. Esta clasificación se basa en el principio de la tecnología de remediación y se divide en tres tipos de tratamiento:

5.1.1. Tratamientos biológicos (biorremediación)

Utilizan las actividades metabólicas de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) para degradar (destrucción), transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos inocuos. La biorrecuperación se define como todos aquellos tratamientos de recuperación que degradan contaminantes orgánicos o disminuyen la toxicidad de otros contaminantes inorgánicos como metales tóxicos a través de la actividad biológica natural, principalmente la de los microorganismos, mediante reacciones que forman parte de sus procesos metabólicos. Estos tratamientos utilizan bacterias, hongos y plantas para detoxificar las sustancias de riesgo para el hombre y el medio ambiente. Para que los tratamientos de biorrecuperación de suelos sean efectivos no sólo hay que tener en cuenta factores biológicos, como la existencia de poblaciones microbianas susceptibles de transformar los contaminantes, la presencia de nutrientes y oxígeno u otros aceptores de electrones alternativos, sino también factores ambientales como el tipo de suelo, la temperatura y el pH.

En la actualidad, hay un interés creciente por los métodos de recuperación biológicos ya que prometen tecnologías más sencillas, más baratas y más respetuosas con el medio ambiente que otros tratamientos en los que los contaminantes son simplemente extraídos y transportados a otros lugares. Sin embargo, la eficacia de los tratamientos de biorrecuperación está todavía en general por comprobarse. Las estrategias de biorrecuperación que funcionan en un lugar determinado no tienen por qué funcionar en otro, y los procesos de biorrecuperación que se llevan a cabo en el laboratorio puede que

Capítulo 5: Mitigación

no tengan el mismo éxito cuando se extrapolan a los estudios de campo. En cualquier caso, un factor limitante para la biorrecuperación es que todavía no se conocen en profundidad los mecanismos que controlan el crecimiento y la actividad de los microorganismos en ambientes contaminados. Si se dispusiera de modelos capaces de predecir la actividad de los microorganismos durante los tratamientos de biorrecuperación, se resolverían muchas de las cuestiones que hoy se desconocen y, aunque la biorrecuperación actual está todavía lejos de este objetivo, sí parece que se pueda lograr en un futuro no muy lejano. Así, los avances en los métodos de secuenciación de ADN y de análisis de expresión y función génica, además de los adelantos en el desarrollo de modelos del metabolismo microbiano, están revolucionando el estudio de la microbiología ambiental (Lovley, 2003)

5.1.2. Tratamientos fisicoquímicos

Este tipo de tratamientos, utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación. Este tipo de tratamientos, utiliza las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación. Al igual que el resto de las tecnologías de remediación, las fisicoquímicas pueden realizarse *in situ* o *ex situ*. Sin embargo, la mayoría de estas tecnologías se aplican *in situ*. Entre las tecnologías fisicoquímicas para tratamiento *in situ*, se encuentra la remediación electrocinética (RE), el lavado de suelos (LS), la extracción por solventes (ES), la extracción de vapores (EV) y la solidificación/estabilización (S/E).

Capítulo 5: Mitigación

5.1.3. Tratamientos térmicos.

Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes en un suelo.

En la Tabla 5.2 se muestran las principales ventajas y desventajas del uso o aplicación de los métodos biológicos, fisicoquímicos y térmicos.

Además de las clasificaciones anteriores, las tecnologías de remediación pueden clasificarse con base en el tiempo que llevan en el mercado y al grado de desarrollo en el que se encuentran, en tecnologías tradicionales y en tecnologías innovadoras (EPA 2001)

Tabla 5.2. Ventajas y desventajas de las tecnologías de remediación, clasificadas de acuerdo con el tipo de tratamiento

Tratamiento	Ventajas	Desventajas
Biológicos	-Son efectivos en cuanto a costos -Son tecnologías más benéficas para el ambiente -Los contaminantes generalmente son destruidos - Se requiere un	- Requieren mayores tiempos de tratamiento - Es necesario verificar la toxicidad de intermediarios y/o productos - No pueden emplearse si el tipo de suelo no favorece el crecimiento microbiano

Capítulo 5: Mitigación

	mínimo	o	ningún
	tratamiento posterior		
Fisicoquímicos	- Son efectivos en cuanto a costos	- Pueden realizarse en periodos cortos	- El equipo es accesible y no se necesita de mucha energía ni ingeniería
			- Los residuos generados por técnicas de separación, deben tratarse o disponerse: aumento en costos y necesidad de permisos
			- Los fluidos de extracción pueden aumentar la movilidad de los contaminantes: necesidad de sistemas de recuperación
Térmicos			- Es el grupo de tratamientos más costoso

Dentro de los tratamientos fisicoquímicos se encuentran los de adición de enmiendas

5.1.4. Adición de enmiendas

Los suelos contaminados por agroquímicos pueden recuperarse in situ añadiéndoles sustancias orgánicas e inorgánicas y mezclándolas con los horizontes del suelo para transformar los contaminantes. Esta práctica es aceptada como un buen método para el

Capítulo 5: Mitigación

reciclaje de los residuos de agroquímicos, así como para la mejora de propiedades del suelo, su estructura y fertilidad (López-Piñeiro et al, 2013). Además, diversos estudios han demostrado que determinadas enmiendas orgánicas son muy efectivas en la retención de plaguicidas por un incremento en los procesos de adsorción minimizando de este modo las pérdidas por lixiviado y escorrentía, y por tanto el riesgo de contaminación (Fernández *et al.*, 2006, Gamiz *et al.*, 2012). Sin embargo, hasta el momento no ha sido estudiado en profundidad la posible aplicación de dichas enmiendas bajo condiciones de inundación como las que se dan en los cultivos de arroz. –

Las enmiendas orgánicas aplicadas al suelo pueden ser muy variadas, Se han publicado trabajos sobre el uso de residuos sólidos de almazarra (alperujo) utilizados como enmiendas orgánicas en suelos (Albarrán *et al.*, 2004, Cabrera *et al.*, 2009), así como diferentes tipos de carbón biológico (biochar), obtenidos a partir de la carbonización de la biomasa mediante pirólisis (Cabrera *et al.*, 2011, Tsai *et al.*, 2012).

La aplicación de las enmiendas puede tener un efecto negativo en lo que respecta a la efectividad de los agroquímicos, empleados en los cultivos (Kookana, 2010). Por ello es importante realizar un estudio previo tanto del suelo como de las enmiendas y la repercusión que su interacción pueda tener en el destino de los plaguicidas empleados en los suelos dedicados al cultivo, pudiendo elegir de ese modo la mejor enmienda según el tipo de suelo y los plaguicidas empleados.

5.2. Materiales y métodos

5.2.1. Cascarilla del Arroz

La fracción orgánica está directamente relacionada con las propiedades químicas, físicas y biológicas del suelo. Las propiedades químicas más afectadas son la capacidad de

Capítulo 5: Mitigación

intercambio, y la adsorción de iones y diferentes compuestos. En una primera aproximación los componentes de la materia orgánica de suelo agrícola pueden asignarse a los siguientes comportamientos. Residuos Orgánicos: Principalmente compuesto por vegetales en grado variable de tamaño y descomposición, en suelos tamizados por malla de 2 mm es posible considerar que los residuos presentes son potencialmente descomponibles. La biomasa edáfica: constituido por la micro, meso y macro fauna, y la microflora (bacterias, hongos, actinomicetos entre otros). El humus y las sustancias húmicas están formados por polielectrolitos ácidos, predominantemente aromáticos, de color pardo oscuros, con pesos moleculares que oscilan desde unos pocos cientos a decenas de miles de unidades, cuya acidez es debido principalmente a grupos carboxílicos. En casi todos los suelos excepto en los arenosos, la mayor parte de esta fracción se encuentra en la fracción mineral más fina como arcillas y limo fino (Rosell, 1970).

Las sustancias húmicas del suelo se fraccionan según su solubilidad en ácidos fúlvicos que son componentes de menor peso molecular soluble en ácido y álcalis, en ácidos húmicos de peso molecular mayor, solubles en álcalis e insoluble en ácidos y en húmicas de peso molecular semejante a los ácidos húmicos pero de menor capacidad de intercambio catiónico, menor contenidos de oxígeno y mayor contenido de carbono, que estos compuestos y son insolubles en ácidos y álcalis (Richter *et. al*, 1975).

La materia orgánica del suelo es un componente reactivo importante, capaz de retener diferentes tipos de contaminantes. La aplicación de materia orgánica a un suelo contaminado puede reducir la capacidad de extracción y la biodisponibilidad de los mismos. Los residuos orgánicos como estiércol de granja, estiércol de aves de corral, estiércol de cerdo, compost, biosólidos, lodo de alcantarillado, desechos domésticos, paja

Capítulo 5: Mitigación

y una amplia gama de enmiendas orgánicas combinadas, como así también los diferentes productos de elaboración de algunos cultivos que no se utilizan en la industria alimentaria constituyen una herramienta para ser utilizada como enmiendas (Huaraca-Fernández et al., 2020).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es un fenómeno basado en la presencia de cargas en las arcillas y demás partículas coloidales de los suelos. Por medio de estas cargas, los iones que son liberados de minerales que han sido sometidos a procesos de meteorización o provenientes de compuestos orgánicos en descomposición, del agua de lluvia o de riego y de los fertilizantes, pueden ser absorbidos por las partículas del suelo y bajo esta condición son retenidos y quedan en forma relativamente inmóvil. Asimismo, se afirman que la capacidad de intercambio catiónico es un factor importante que influye en la movilidad de diferentes moléculas o iones en el suelo y que este elemento está fuertemente ligado a las superficies de minerales de arcilla, óxidos de Fe, Al y humus, disminuyendo así su movilidad en suelos arcillosos. Los suelos que presentan alta capacidad de intercambio catiónico (ricos en materia orgánica y con elevados contenidos de arcilla), dan como resultado la inmovilización de los diferentes contaminantes por quedar estos retenidos por adsorción al complejo coloidal del suelo (Cortes Páez *et al.*, 2016).

La cascarilla de arroz es un subproducto de la industria molinera, que resulta abundante en las zonas arroceras de nuestra provincia y que ofrece buenas propiedades para ser usado como enmienda. Entre sus principales propiedades fisicoquímicas tenemos que es un sustrato orgánico de baja tasa de descomposición, es liviano, de buen drenaje, buena aireación y su principal costo es el transporte. El principal inconveniente que presenta la cascarilla de arroz es su baja capacidad de retención de humedad y lo difícil que es lograr

Capítulo 5: Mitigación

el reparto homogéneo de la misma (humectabilidad) cuando se pretende usar como sustrato único.

Tabla 5.3. Características químicas de la cascarilla de arroz.

Constituyente	Contenido	Unidad
Celulosa	28 - 36	%
Hemicelulosa	12	%
Lignina	9 – 20	%
Fósforo	0,3 – 0,7	%
Calcio	0,6 – 1,3	%
Sílice	19 - 23	%

En la tabla 5.3. se observa la composición química de la cascarilla de arroz donde hay un predominio de compuesto con un alto porcentaje de celulosa, hemicelulosa, lignina y sílice, con muy poco contenido de nutrientes que sean útiles para la nutrición de la planta, dado que los porcentajes de concentraciones de estos apenas superan el 1 % para el caso del calcio y el fósforo con un máximo de 0,7 %, de esta manera no pudiendo ser útil como fertilizante ni en forma entera de cascarilla, ni usando sus cenizas según los datos reportados por (Vargas *et. al*, 2013).

En este trabajo se utiliza la cascarilla de arroz como enmienda y se describe un procedimiento que sirve para mejorar la capacidad de Retención de humedad de la Cascarilla de arroz, a la vez que mejora sensiblemente otras propiedades de la misma como son su Capacidad de Intercambio Catiónico (mejora la capacidad de retención de nutrientes), su Humectabilidad y su Capilaridad.

Capítulo 5: Mitigación

5.2.2. Estudios de propiedades superficiales del suelo con el agregado de cascarilla de arroz

5.2.2.1. Materiales

- Balanza granataria sensibilidad 0,01 gramos. Marca OHAUS
- Tubos de centrifuga plásticos cónicos de 50 mL, marca Sterlin
- Centrifuga Marca Rolco, con cabezal para tubos de 50 mL, capacidad de giro de 3.500 r.p.m.
- Cartuchos de extracción en fase sólida (SPE) C-18 de Marca Bond-Elut, de 3 mL de capacidad de muestra y 200 mg de relleno
- Agitador orbital marca Bioamerican
- Tamices de malla de acero de apertura de tamaño de 2 mm.
- Estufa de precisión WTB, serie FED/EED con regulador de multifunción RD2

5.2.2.2. Reactivos

- Agua calidad nanogrado
- Acetonitrilo grado HPLC, J.T.Baker
- Hexano Grado Pesticida, J.T.Baker
- Metanol grado HPLC, J.T.Baker
- Cloruro de calcio granular 5- 15mm,> 95% pureza, Merck
- Cloruro de potasio para análisis
- Ácido clorhídrico Fumante 37% calidad proanálisis ISO. Merck.

Capítulo 5: Mitigación

- Agroquímicos:

- 3- C₉H₁₁Cl₃NO₃PS, O, O dietil O-[3, 5,6 – tricloro-2 piridinil] fosforotioato. Clorpirifós:

El estándar sólido de pureza > 98% marca Sigma Aldrich.

-(RS)- α -ciano-3-fenoxibencil(1RS,3Rs)-3-[(Z)-cloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enil]-2,2-

dimetil ciclopropano carboxilato. Lamdacialotrina el estándar sólido de mayor a 99 % de pureza, de marca Sigma Aldrich.

- Butyl (R)-2-[4-(4-cyano-2-fluorophenoxy) phenoxy] propionate. Cyhalofop n - Butyl, estándar sólido, pureza mayor a 99 % de pureza, marca Sigma Aldrich.

5.2.2.3. Tratamiento de la cascarilla de arroz

Para el análisis de mitigación se consiguió cascarilla de arroz, que es el producto inicial del proceso de elaboración del grano para luego ser embolsado.

Se realizó el estudio de dos tratamientos con 25 % y 50 % de cascarilla de arroz, para el análisis del 25 % se procedió a pesar 250 gramos de cascarilla de arroz y 750 gramos de suelo. Para el tratamiento con 50 % de cascarilla se pesó 500 gramos de cascarilla de arroz y 500 gramos de suelo.

Para la liberación del carbono orgánico de la cascarilla de arroz al suelo y que puede ser útil como agente mitigador, se procedió a la mezcla anteriormente mencionada y se humedeció la mezcla sin que se produzca el encharcamiento ambas mezclas de 25 y 50 % de cascarilla de arroz, y se puso en estufa a 35°C de modo de acelerar el proceso de degradación de la cascarilla de arroz, y aumente la concentración de carbono orgánico en suelo. Cada dos días, se constataba que el suelo este húmedo de modo que la humedad y la actividad microbiana degraden la cascarilla, estos procesos se llevaron a cabo por un

Capítulo 5: Mitigación

total de 60 días. Para la evaluación del carbono orgánico se realizó un análisis de suelo al inicio del experimento, a los 30 días y a los 60 días.

Para el análisis de carbono orgánico se utilizó el método propuesto por Walkley y Black (1934). El carbono es oxidado con una mezcla de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y ácido sulfúrico concentrado H_2SO_4 .



El exceso de dicromato se titula con un reductor ferroso como el sulfato ferroso amonio:



5.2.2.4. Análisis de carbono orgánico (CO)

5.2.2.4.1. Reactivos

- Dicromato de Potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1 N: Se pesó 49.040 gramos de dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ y se disolvió en agua destilada llevando a 1 litro en un matraz volumétrico.
- Sal de Mhor 0,5 N ($Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2 H_2O$): Se pesó 196.065 gramos de dicha sal y se disolvió en 800 mL de agua destilada, luego se agregó 20 mL de ácido sulfúrico puro y se llevó a 1 litro con agua destilada en un matraz volumétrico.
- Indicador Difenilamina: Se disolvió 0,5 gramos de difenilamina en 20 mL de agua y se llevó a 100 mL con ácido sulfúrico puro 98 %.
- Ácido fosfórico concentrado 85 % (H_3PO_4)
- Ácido sulfúrico concentrado 98 % (H_2SO_4)

Capítulo 5: Mitigación

5.2.2.4.2. Procedimiento de análisis

Para el análisis de carbono orgánico se procedió a pasar por un tamiz de 0,5 mm, luego se pesó 0,1 gramos con balanza de precisión de al menos tres dígitos en un Erlenmeyer de 100 mL y se anotó el peso exacto. Luego al suelo se agregó 2,50 mL de dicromato de potasio 1 N, y se humedeció el suelo con dicha solución con leves movimientos giratorios, luego se agregó lentamente 5 mL de ácido sulfúrico puro y se esperó un tiempo de 30 minutos, al mismo tiempo se corrió un blanco reactivo del mismo modo que con el suelo, pero sin la muestra solo reactivos. Trascorrido los 30 minutos se agregó 50 mL de agua destilada, luego 1 mL de ácido fosfórico concentrado y una gota de difenilamina. Se empezó a titular con sal de Mhor 0,5 N hasta que viró el color de un color pardo hasta un verde esmeralda, el mismo procedimiento se realizó con el blanco y se anotó el volumen gastado.

5.2.2.5. Análisis de capacidad de intercambio del suelo (CIC)

5.2.2.5.1 Reactivos

- Acetato de amonio 1 N pH 7: Se disolvió 77.0825 gramos de acetato de amonio en 800 mL de agua destilada en un vaso de precipitado y una vez disuelto se llevó a un matraz de 1 litro y se aforo con agua destilada hasta la marca, luego se ajustó el pH con agitación constante con agitador magnético a pH 7 ya sea subiendo el pH con hidróxido de amonio y bajando el pH con ácido acético concentrados según se requiera.

- Cloruro de Potasio al 10 % pH 2,5: Se 100 gramos de cloruro de potasio en 1 litro de agua destilada en un vaso de precipitado, una vez disuelto toda la sal se procedió ajustar el pH, para ello se puso en un agitador magnético con un buzo magnético y en continua

Capítulo 5: Mitigación

agitación y con un medidor de pH se ajustó a 2,5 con ácido clorhídrico concentrado 37 %.

- Alcohol etílico 95 °

- Ácido sulfúrico 0,01 N

- Hidróxido de Sodio al 40 %

- Mezcla de indicadores: Se pesó 0,049 gramos de verde de bromocresol y 0,033 gramos de rojo de metilo y se disolvió en 20 mL de alcohol etílico 95°.

- Ácido Bórico al 2 % con mezcla de indicadores: Se pesó 20 gramos de ácido bórico y se disolvió en 800 mL de agua destilada caliente a 60 °C para facilitar la disolución del ácido bórico, un vez disuelto todo el ácido bórico se agregó los 20 ml de mezcla de indicadores, se ajustó el pH a 5 con Na (OH) 0,01 N y se llevó a la marca de un litro en un matraz aforado.

5.2.2.5.2. Procedimiento de análisis

Se pesó tres gramos en un tubo falcon de 50 mL de suelo seco previamente pasado por un tamiz de 2 mm, y se agregó 10 mL de acetato de amonio 1 N, se agito durante 15 minutos en un agitador vaivén 180 golpes por minutos, se centrifugo y se recogió en un tubo falcon de 50 mL, se repitió la operación tres veces más hasta juntar 30 mL finales, en el mismo extracto se determinó bases intercambiables. Luego al mismo suelo se agregó 10 mL de alcohol etílico a 95°, se agitó y se re suspendió el suelo en el alcohol, este procedimiento se realizó dos veces más, para de esta forma así eliminar el exceso de amonio. Luego se agregó 10 mL de cloruro de potasio al 10 % a pH 2,5 para así producir el intercambio del amonio que quedo retenido en el suelo que es proporcional a la

Capítulo 5: Mitigación

capacidad de cambio que tiene el suelo, este procedimiento se repitió dos veces más hasta completar los 30 mL. Una vez completados los tres lavados con cloruro de potasio al 10 % con un pH 2,5 se procedió a tomar una alícuota de 5 mL de dicho extracto y se colocó en un balón destilación de Kjeldahl y se agregó 10 mL de hidróxido de sodio al 40 %, se conectó al equipo de destilación y el amonio se recibió en 10 mL de ácido bórico al 2 % con la mezcla de indicadores, destilar un blanco al mismo tiempo. Luego se tituló con ácido sulfúrico 0,01 N hasta observar un viraje del verde hasta el rojo y la capacidad de cambio del suelo se calculó mediante la siguiente fórmula expresada en meq 100 g suelo.

$$\text{CIC (meq 100 g suelo}^{-1}\text{)} = \frac{(\text{mL P} - \text{mL B}) * \text{Fa} * \text{mL KCl} * 100 * 0,014}{\text{Ps} * \text{A}}$$

mL P= Mililitros gastados en la titulación de la muestra problema

mL B= Mililitros gastados en la titulación del blanco

Fa= Factor de corrección de ácido

mL KCl= mililitros de extractante cloruro de potasio 10 % a pH 2,5 utilizado en la extracción.

0,014= Peso equivalente del nitrógeno

Ps= Peso de suelo

A= Alícuota utilizada en la destilación

5.3. Estudios de adsorción

Para el estudio de mitigación se procedió a pesar 1 gramo de suelo en tubos de centrifuga de 50 mL con suelo sin cascarilla y con el agregado de cascarilla al 25 y 50 % de la misma, (luego de pasar por la descomposición de 60 días anteriormente mencionado en la

Capítulo 5: Mitigación

metodología para la liberación del carbono orgánico de la cascarilla mediante la acción de microorganismo). Todos los tratamientos del suelo con 0, 25 y 50 % de cascarilla de arroz se realizaron por triplicado a las 4 concentraciones estudiadas de los diferentes agroquímicos, para cyhalofop n-butyl y lambdacialotrina concentraciones de 0,017, 0,033, 0,050 y 0,066 mg L⁻¹, y para el Clorpirifós con concentraciones de 0,025, 0,050, 0,075 y 0,100 mg L⁻¹. Al tubo que contenía 1 gramos de suelo se le agregó 30 mL de dichas soluciones con sus respectivas concentraciones en estudio para el cyhalofop n – butyl y la lambdacialotrina, y 20 mL para el caso del Clorpirifós, se dejó en agitación constante por 24 horas y luego se procedió a la centrifugación y la extracción en fase sólida según corresponda al agroquímico y se cuantifico por cromatografía gaseosa o espectrometría UV según corresponda. Se calcularon así las isothermas de adsorción para los tres agroquímicos. Las soluciones fueron preparadas en Cl₂Ca 0,01 M.

5.4. Estudios de desorción

Tras la adsorción, se llevo a cabo la desorción, usando todas las concentraciones y reemplazando el sobrenadante con Cl₂Ca 0,01 M.

5.5. Resultados y discusión

5.5.1. Propiedades fisicoquímicas de los suelos con enmienda

En la Tabla 5.3 podemos ver los valores iniciales del día 0 y el día 1 de los parámetros fisicoquímicos del suelo.

Capítulo 5: Mitigación

Tabla 5.4. Valores iniciales de parámetros de suelo al día 0 y al día 1 de la mezcla con 25 % de cascarilla de arroz.

Días	N %	P ppm	K meq 100 g ⁻¹	Ca meq 100 g ⁻¹	Mg meq 100 g ⁻¹	pH	CIC meq 100 g ⁻¹	C.O. %	Ω dS m ⁻¹
0	0,15 ± 0,04	5 ± 1,03	0,30 ± 0,09	8,5 ± 1,38	3,10 ± 0,12	6,53 ± 0,18	21,05 ± 2,37	2,78 ± 0,30	0,011 ± 0,005
1	0,16 ± 0,04	6 ± 1,03	0,31 ± 0,09	8,7 ± 1,38	3,07 ± 0,12	6,58 ± 0,18	21,31 ± 2,37	2,80 ± 0,30	0,011 ± 0,005

La Tabla 5.4 muestra como los parámetros físicos y químicos de suelo no se modificaron al inmediato después del agregado de cascarilla de arroz, el motivo de este análisis al día 0 y 1 era demostrar que no ocurría modificaciones de los parámetros físico y químicos del suelo al inmediato agregado de la cascarilla. Por dicho motivo se procedió a la liberación del carbono orgánico mediante la degradación de los microorganismos presentes en el suelo, para ellos se le procedió a suministrar humedad en cantidad suficiente y temperatura para acelerar los procesos de degradación. Se midió la concentración de carbono orgánico luego a los 60 días, como así otros parámetros físicos y químicos.

Tabla 5.5. Valores de análisis de suelo con cascarilla de arroz con una mezcla de 25 % a los 0 y 60 días.

Días	N %	P ppm	K meq 100 g ⁻¹	Ca meq 100 g ⁻¹	Mg meq 100 g ⁻¹	pH	CIC meq 100 g ⁻¹	C.O. %	Ω dS m ⁻¹
0	0,15 ± 0,04	5 ± 1,03	0,30 ± 0,09	8,5 ± 1,38	3,10 ± 0,12	6,53 ± 0,18	21,05 ± 2,37	2,78 ± 0,30	0,011 ± 0,005
60	0,16 ± 0,04	6 ± 1,03	0,30 ± 0,09	10,2 ± 1,38	3,12 ± 0,12	5,90 ± 0,18	24,35 ± 2,37	3,50 ± 0,30	0,015 ± 0,005

Vemos en la Tabla número 5.5 que los valores de carbono orgánico aumentan a medida que pasa el tiempo de la cascarilla de arroz con el suelo que produce la liberación de este

Capítulo 5: Mitigación

por parte de la flora microbiana al suelo, como así se ve incrementado también la capacidad de intercambio del suelo.

Del mismo modo se realizó el análisis de la otra mezcla 50 % de suelo y % 50 de cascarilla de arroz, los análisis al día 0 y al día 1, como muestra la tabla 5.5.

Tabla 5.6. Valores iniciales de parámetros de análisis de suelo al día 0 y al día 1 de la mezcla con 50 % de cascarilla de arroz.

Días	N %	P ppm	K meq 100 g ⁻¹	Ca meq 100 g ⁻¹	Mg meq 100 g ⁻¹	pH	CIC meq 100 g ⁻¹	C.O. %	Ω dS m ⁻¹
0	0,15 ± 0,04	5 ± 0,09	0,30 ± 0,09	8,5 ± 1,38	3,10 ± 0,12	6,53 ± 0,18	21,05 ± 2,37	2,78 ± 0,30	0,011 ± 0,005
1	0,11 ± 0,04	6 ± 0,09	0,31 ± 0,09	14,6 ± 1,38	3,01 ± 0,12	6,61 ± 0,18	22,30 ± 2,37	2,90 ± 0,30	0,015 ± 0,005

En la Tabla 5.6 se observa que tampoco se ha incrementado los valores de carbono orgánico y la capacidad de cambio, si bien los valores de CIC y CO son levemente superiores a los valores que con 25 % probablemente sea debido a la mayor concentración de cascarilla de arroz, concluyentemente con estos valores.

Tabla 5.7. Valores de análisis de suelo con cascarilla de arroz con una mezcla de 50 % a los 0 y 60 días.

Días	N %	P ppm	K meq 100 g ⁻¹	Ca meq 100 g ⁻¹	Mg meq 100 g ⁻¹	pH	CIC meq 100 g ⁻¹	C.O. %	Ω dS m ⁻¹
0	0,15 ± 0,04	5 ± 1,03	0,30 ± 0,09	8,5 ± 1,38	3,10 ± 0,12	6,53	21,05 ± 2,37	2,78 ± 0,30	0,011 ± 0,005
60	0,18 ± 0,04	7 ± 1,03	0,40 ± 0,09	9,5 ± 1,38	3,68 ± 0,12	5,71	25,71 ± 2,37	4,22 ± 0,30	0,026 ± 0,005

La Tabla 5.7 muestra como cambiaron los parámetros físico químico al día 60, claramente podemos observar el aumento del porcentaje de CO y de la CIC, como así la disminución del pH por la liberación de iones hidrógenos (H⁺) al medio como parte de la degradación de la materia orgánica.

Capítulo 5: Mitigación

Observados en la tabla 5.3, 5.4, 5.5 y 5.6 con 25 y 50 % de cascarilla de arroz que los valores de CO y CIC no se modifican al día 1 de la mezcla, debiendo pasar por un proceso de degradación la cascarilla de arroz por parte del suelo, esto dándole las condiciones de temperatura y humedad necesaria para que los procesos de degradación que producen los microorganismos del suelo liberen el carbono orgánico y los nutrientes a dicha matriz. Este proceso está representado en el campo agrícola por las temperaturas dadas por la radiación solar y por la humedad retenida en el suelo por las lluvias.

5.5.2. Influencia de la dosis de adsorbente en la adsorción

Después de estudiar la capacidad de adsorción de los pesticidas por el suelo en un capítulo anterior, se procedió a estudiar la capacidad de adsorción del suelo con el agregado de cascarilla de arroz como un residuo orgánico, a dos diferentes dosis de sustrato, 25 % y 50 %. En la figura 5.1, se representa la capacidad de adsorción media de cada una de las dosis orgánicas estudiadas para la mezcla de todos los pesticidas seleccionados en este trabajo (cualofop n-butyl, Clorpirifós y lambda-cialotrina).

El porcentaje de pesticida adsorbido se eleva con la cantidad de adsorbente (cascarilla de arroz). La capacidad de adsorción se incrementa rápidamente desde un 60% a un 97 % cuando la dosis de adsorbentes es de 25% en el Clorpirifós a concentraciones altas, el aumento de un 25% más no cambia el porcentaje de adsorción. La lambda-cialotrina a todas las concentraciones ya con el suelo sin cascarilla de arroz tiene un 94% de adsorción y el agregado del residuo orgánico aumenta un 3% más. En cuanto al cualofop aumenta en un 10 % la adsorción con un 25% de cascarilla de arroz y alcanza el 90% con el 50% de ella, en el que más se observa la actividad del proceso de adsorción con el agregado

Capítulo 5: Mitigación

de un mayor porcentaje de materia orgánica, y es el más móvil de los tres y el que menos se adsorbe.

En base a los resultados que se obtienen para los valores de n_{fa} (ecuación de Freundlich), se concluye que en general, las isothermas son de tipo L (Tabla 5.8), al igual que en el estudio de adsorción del suelo sin enmendar.

Al estudiar la forma y posición de las isothermas de adsorción (Figura 5.1) se pueden obtener diversas conclusiones con respecto a la concentración a la que los adsorbentes se saturan, y la intensidad de la adsorción para cada plaguicida, que se pasan a comentar a continuación.

La forma curvada de las isothermas de adsorción indica que, a partir de cierta concentración de plaguicida, el adsorbente no admite más moléculas en sus sitios de adsorción. Una isoterma lineal, por el contrario, indica que no se han ocupado todos los sitios de adsorción, por lo que el adsorbente puede admitir mayor concentración de pesticida.

Las isothermas de adsorción de los agroquímicos estudiados que son hidrófobos no llegan completamente al equilibrio, indicando que puede adsorberse más pesticida en el adsorbente, ya que no ha llegado a saturarse del todo.

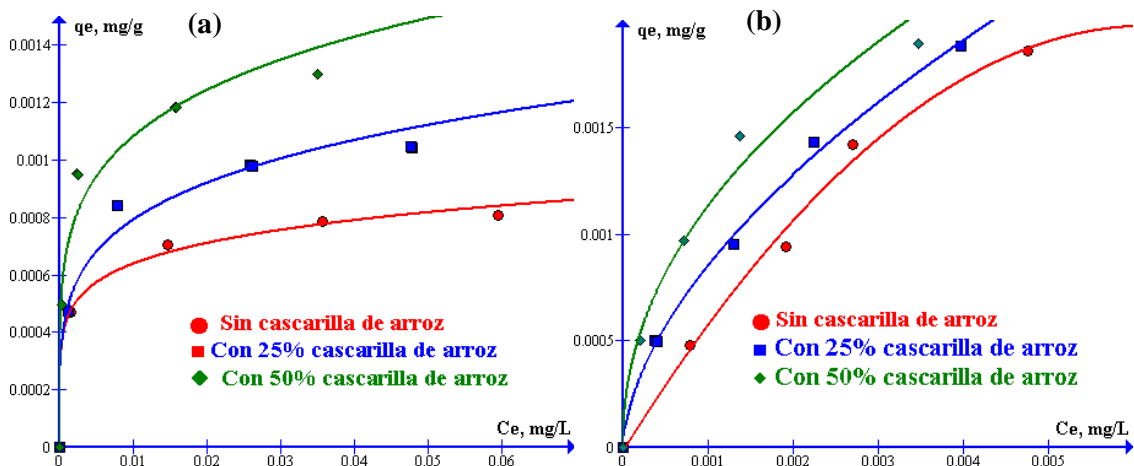
Sin embargo en el caso del Clorpirifós, podemos observar en el suelo llega a saturarse al igual que para 25 % de suelo con cascarilla de arroz, excepto para el 50 % que admitiría una mayor concentración de pesticida.

A dosis de adsorbente bajas, el incremento que se produce en el porcentaje de adsorción de pesticida es muy alto, probablemente debido al aumento de los sitios de adsorción disponibles. Sin embargo, a mayores dosis de adsorbente, el incremento en la adsorción

Capítulo 5: Mitigación

es menor. Esto puede explicarse si se tiene en cuenta que la adsorción de plaguicidas ocurre en dos fases, la primera con una rápida formación de una monocapa, seguida de una segunda etapa de equilibrio, que es más lenta (Mondal *et al.*, 2008). El hecho de que a elevadas dosis no se produzca un incremento significativo en la adsorción podría estar relacionado con la saturación de los sitios de adsorción superficiales, tanto porque éstos estén ocupados por el adsorbato, como porque las altas concentraciones de plaguicidas no permitan la adsorción, debido a fuerzas estéricas de repulsión entre las partículas adyacentes (Khenifi *et al.*, 2010; Metivier-Pignon *et al.*, 2007).

En la Figura 5.1 se puede observar que, en general el equilibrio se alcanza para cada una de las dosis de residuo antes que el suelo sin residuo orgánico.



Capítulo 5: Mitigación

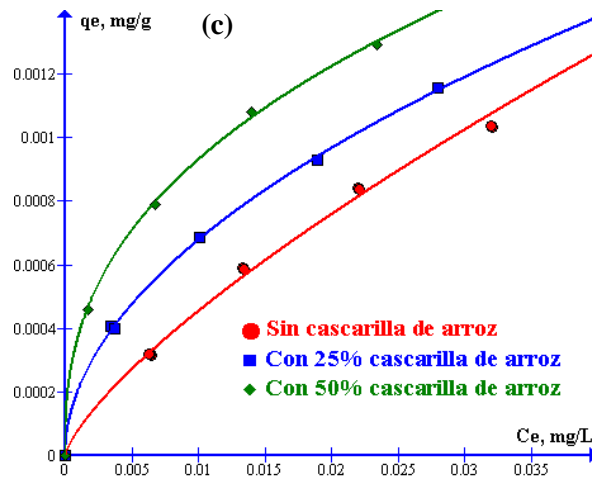


Figura 5.1. Capacidad de adsorción de la matriz orgánica y el suelo en función de la concentración de equilibrio: (a) Clorpirifós; (b) Lambdacialotrina y (c) Cyhalofop n-butil.

5.5.3. Modelos de adsorción

Después de hacer interaccionar al suelo, y el suelo enmendado con 25 y 50% de cascarilla de arroz con las distintas concentraciones iniciales de los plaguicidas (C_i), se han determinado las concentraciones de equilibrio (C_e). Los resultados obtenidos se han ajustado a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin- Radusevich. Los valores de las constantes de adsorción obtenidos para los modelos, junto con los valores del coeficiente de determinación R^2 y otros parámetros estadísticos, de cada uno de estos modelos para el suelo y para el suelo enmendado con 25 y 50% de residuo orgánico se dan en la Tabla 5.8.

Capítulo 5: Mitigación

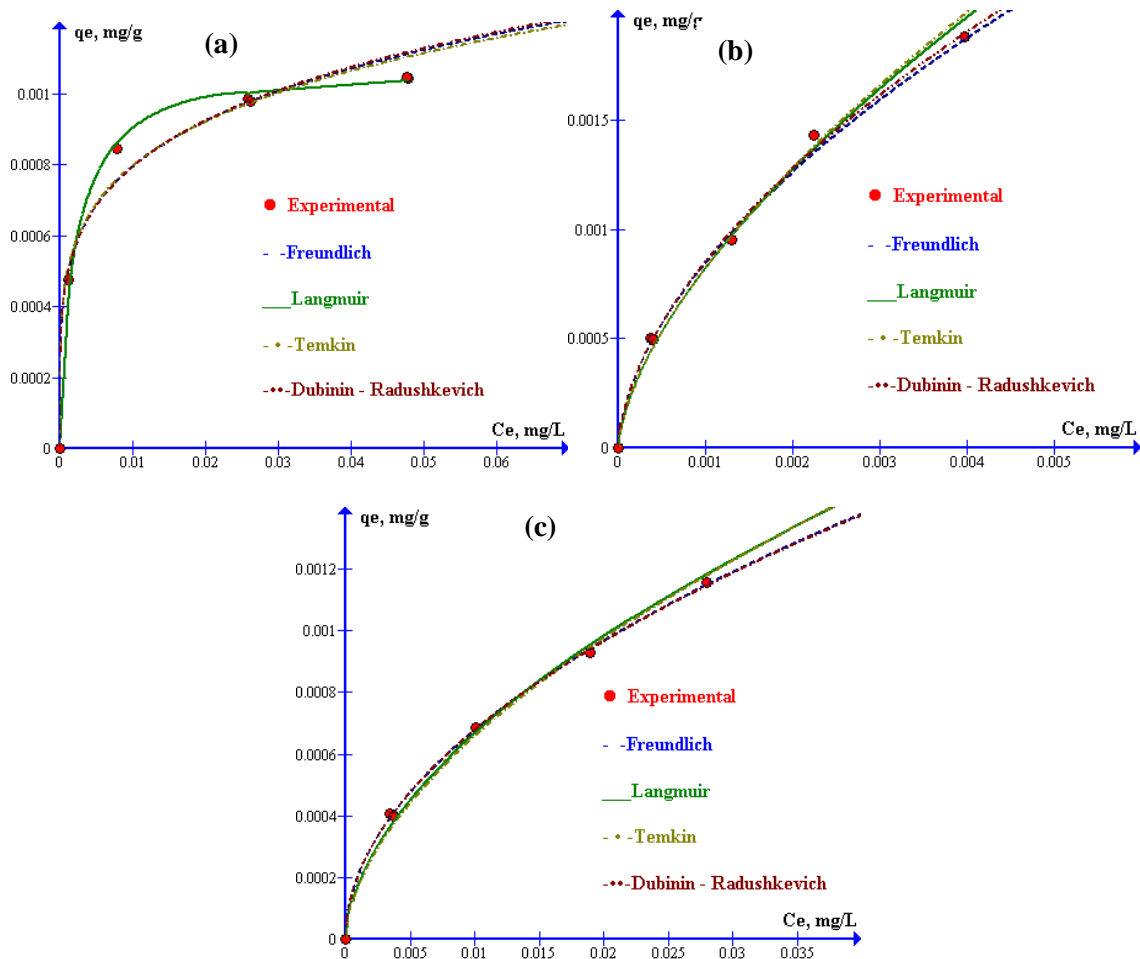


Figura 5.2. Modelos de adsorción con un 25% de cascarilla de arroz: (a) Clorpirifós; (b) Lambdacialotrina y (c) Cyalofop n-butyl.

Los resultados experimentales muestran que el modelo de Langmuir describe mejor el proceso de adsorción para el **CLP**, el de Temkin para **LB**, y el de Freundlich para el **CyB**. Sin embargo, los valores del coeficiente de correlación son elevados para la mayoría de los modelos estudiados ($R^2 > 0,98$) (Figura 5.2 para 25% y 5.3 para 50%).

Capítulo 5: Mitigación

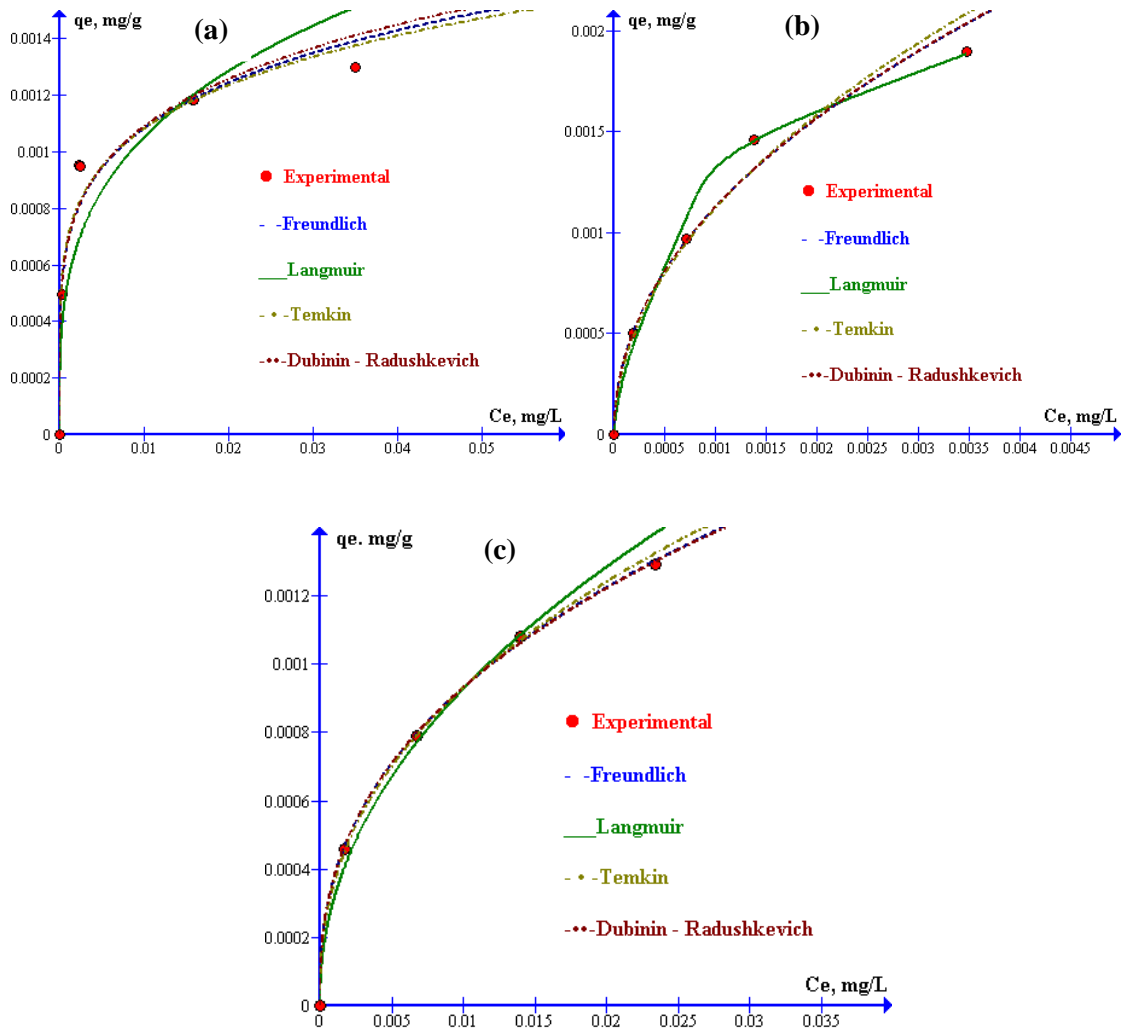


Figura 5.3. Modelos de adsorción con un 50% de cascarilla de arroz: (a) Clorpirifós; (b) Lambdacialotrina y (c) Cyalofof n-butyl.

Capítulo 5: Mitigación

Tabla 5.8. Constantes de adsorción para los agroquímicos estudiados obtenidos a partir de los estudios de adsorción sobre cascarilla de arroz.

(a) Freundlich									
	Cyalofop-n-butil			Cloririfós			Lambdacialotrina		
%	1/n	K _F (L g ⁻¹)	R ²	1/n	K _{Fx} 10 ³ (L g ⁻¹)	R ²	1/n	K _F (L g ⁻¹)	R ²
Suelo	0,759	0,015	0,996	0,232	1,80	0,987	0,664	0,093	0,992
25%	0,529	0,008	0,999	0,215	2,14	0,948	0,568	0,043	0,995
50%	0,469	0,008	0,999	0,200	2,72	0,933	0,472	0,029	0,985
(b) Langmuir									
	q _m x 10 ³ (mg g ⁻¹).	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	q _m x 10 ³ (mg g ⁻¹).	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	q _m x 10 ⁻³ (mg g ⁻¹).	K _L (L mg ⁻¹)	R ²
Suelo	2,48	22,79	0,997	9,44	237,12	0,997	3,11	243,98	0,989
25%	1,68	74,69	0,967	1,08	500,01	0,999	2,77	476,39	0,957
50%	1,70	136,62	0,987	1,32	1035,11	0,999	2,34	1187,38	0,992

Capítulo 5: Mitigación

(c) Temkin

	$\beta \cdot 10^4$	K_T	R^2	$\beta \cdot 10^4$	K_T	R^2	$\beta \cdot 10^4$	K_T	R^2
	(J mol ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		(J mol ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		(J mol ⁻¹)	(L mg ⁻¹)	
Suelo	4,51	297,15	0,991	1,47	7673,93	0,998	7,13	5338,10	0,998
25%	3,71	727,47	0,968	1,55	21096,69	0,979	5,83	5307,38	0,955
50%	3,71	1375,61	0,984	1,67	78605,28	0,978	4,91	12875,68	0,981

d) Dubinin-Radushkevich

	$q_{max.}$ (mg g ⁻¹)	$K_{DR} \cdot 10^{-4}$ (J ⁻¹ mol)	E KJ mol ⁻¹	R^2	$q_{max.} \cdot 10^3$ (mg g ⁻¹)	$K_{DR} \cdot 10^{-5}$ (J ⁻¹ mol)	E KJ mol ⁻¹	R^2	$q_{max.} \cdot 10^{-3}$ (mg g ⁻¹)	$K_{DR} \cdot 10^{-8}$ (J ⁻¹ mol)	E KJ mol ⁻¹	R^2
Suelo	0,015	1,52	56,61	0,995	1,43	6,35	88,73	0,991	9,01	6,00	2886,75	0,995
25 %	0,008	1,08	68,04	0,998	1,33	3,62	117,52	0,980	6,76	6,93	2686,47	0,991
50%	0,008	3,71	36,71	0,999	1,55	2,93	130,63	0,974	5,70	5,40	3042,90	0,991

Capítulo 5: Mitigación

5.5.4. Desorción

Los resultados obtenidos a partir de los experimentos de desorción (concentración de pesticida en solución tras la desorción (C_e) y cantidad de plaguicida que queda retenida, (q_e) se han ajustado a las ecuaciones de Freundlich, Langmuir, Temkin y Dubinin Radusevich y se han obtenido los diferentes parámetros de desorción, que aparecen en la Tabla 5.8 junto con los coeficientes de correlación (R^2), con objeto de poder comparar la desorción de los distintos pesticidas.

Los agroquímicos estudiados que presentan porcentajes de desorción, inferiores al 10% (Tabla 5.7). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Gebremariam (2011), quien encontró que la masa total desorbida de Clorpirifós y otros pesticidas hidrófobos variaba entre 1,4 y 11,5% del total de pesticida originariamente adsorbido. Además, se observa una correlación positiva entre la solubilidad en agua y el porcentaje de desorción, mientras que es negativa con las constantes del pesticida K_{oc} y K_{ow} . La lambdaialotrina que presentaba una reversibilidad en el proceso de equilibrio, ahora se vuelve irreversible ya que presenta histéresis positiva. El cyalofop n-butyl presenta el mismo comportamiento que el **CLP**. La degradación de los agroquímicos por parte de la matriz del suelo es poco probable dado que la mayor degradación de estos se da por acción de bacterias de tipo aeróbicas, y los experimentos de adsorción y desorción se dan en anaerobiosis, lo mismo que sucede en el cultivo a campo, dado que la dinámica de un suelo aeróbico es distinta de la de un suelo anaeróbico por inundación, teniendo comportamientos totalmente diferentes su parte física, química y biológica. Cabe destacar que la actividad biológica del suelo en anaerobiosis se reduce al mínimo a diferencia del que se encuentra en aerobiosis, siendo la mayoría de los géneros de bacterias degradadoras de materia orgánica así como de diversas moléculas de contaminante de tipo aeróbicas, no pudiendo

Capítulo 5: Mitigación

realizar sus proceso de degradación por ausencia de oxígeno, también teniendo en cuenta el tiempo del experimento de 24 horas, siendo muy poco este el tiempo, para que se produzca degradación de los agroquímicos en estudio por la parte biológica como así también por distintos mecanismo químicos como la hidrolisis.

En caso de desorción total de las moléculas, se habla de adsorción reversible. Por el contrario, si todas las moléculas inicialmente adsorbidas permanecen en la fase sólida, se habla de irreversibilidad o histéresis, y la isoterma de adsorción es diferente a la de desorción. El comportamiento del equilibrio se muestra en las Figuras 5.4 y 5.5, donde se puede observar la irreversibilidad del proceso, ya que se obtienen curvas de desorción por encima de las de adsorción (histéresis positiva).

La retención en el suelo de los pesticidas aumenta con la utilización del porcentaje de residuo orgánico estudiado, ya que los valores de desorción son menores que los obtenidos para el suelo sin enmendar. Por lo tanto, la lixiviación de estos pesticidas y su habilidad para alcanzar las aguas subterráneas disminuirán, en gran medida, en los casos estudiados

Los coeficientes de histéresis para el proceso de desorción son elevados para la mayoría de los pesticidas estudiados. Este hecho pone de manifiesto que la adsorción es mayor que la desorción, lo que indica que la desorción no es un proceso totalmente reversible, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Delgado-Moreno *et al.* (2007).

Capítulo 5: Mitigación

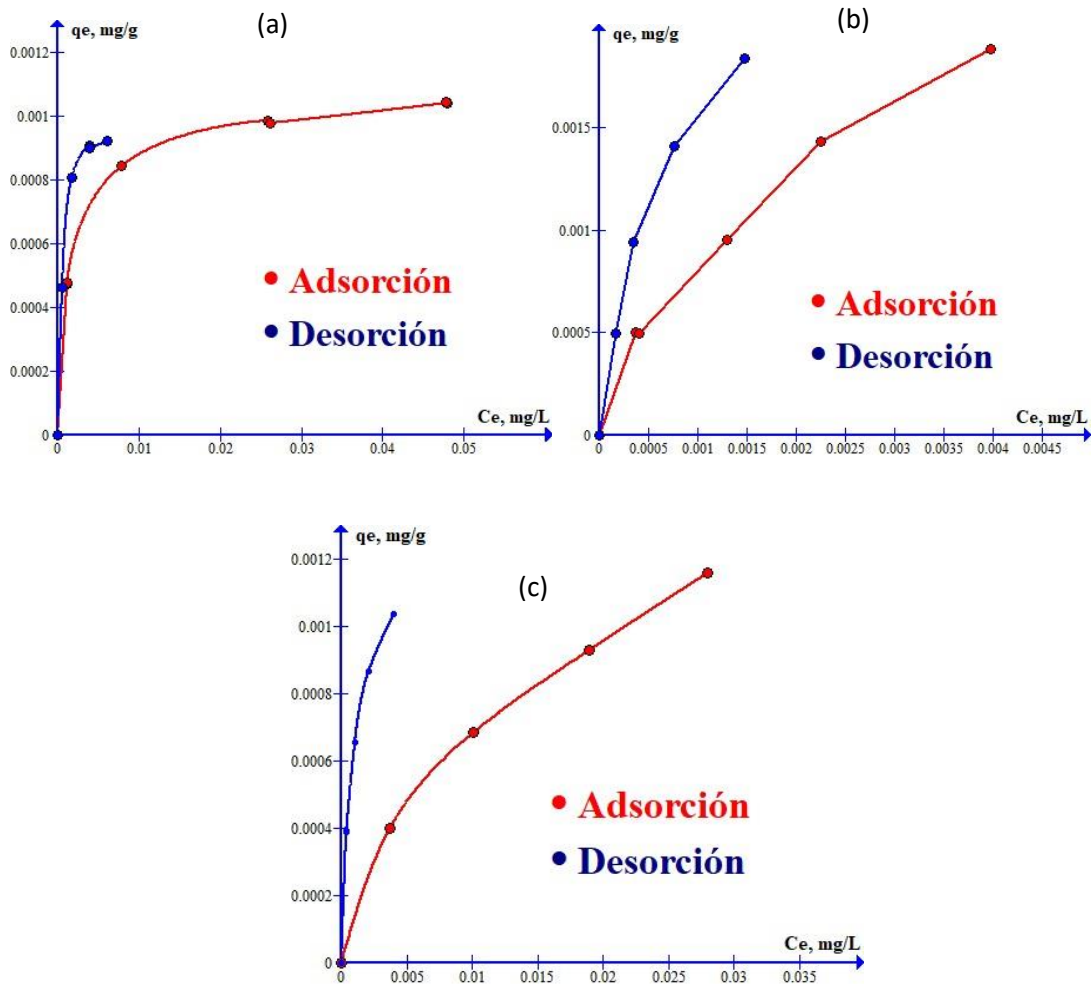


Figura 5.4. Capacidad de adsorción-desorción en el suelo con 25% de cascarilla de arroz:
(a) Clorpirifós; (b) Lambdaclotrina y (c) Cyalofop n-butyl.

Capítulo 5: Mitigación

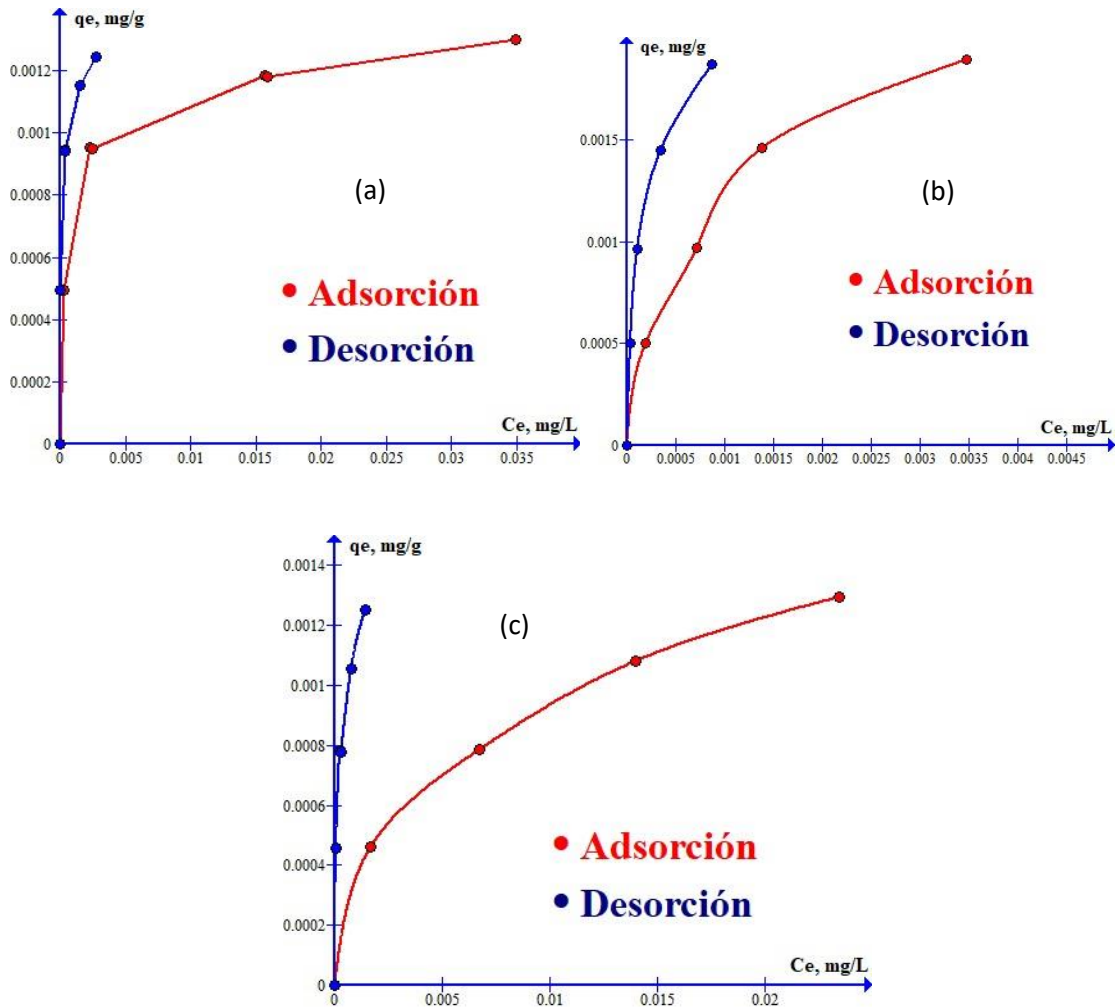


Figura 5.5. Capacidad de adsorción-desorción en el suelo con 50% de cascarilla de arroz:
(a) Clorpirifós; (b) Lambdacialotrina y (c) Cyalofop n-butyl.

Capítulo 5: Mitigación

Tabla 5.9. Constantes de desorción para los agroquímicos estudiados obtenidos a partir de los estudios de desorción sobre cascarilla de arroz.

(a) Freundlich														
%		Cyalofop-n-butil			Cloririfós				Lambdacialotrina					
		$K_F 10^2$			$K_{Fx} 10^3$				$K_F 10^2$					
%	1/n	($L g^{-1}$)	H	R^2	1/n	($L g^{-1}$)	H	R^2	1/n	($L g^{-1}$)	H	R^2		
Suelo	0,114	0,0007	0,15	0,991	0,114	0,01	0,47	0,998	0,708	0,75	1,06	0,993		
25%	0,429	1,16	0,81	0,999	0,251	3,43	1,16	0,999	0,467	3,92	0,82	0,993		
50%	0,328	1,13	0,44	0,994	0,129	2,53	0,64	0,999	0,416	3,68	0,88	0,991		
(b) Langmuir														
		$q_m \times 10^3$	K_L			$q_m \times 10^3$	K_L			$q_m \times 10^3$	K_L			
		($mg g^{-1}$) .	($L mg^{-1}$)	R^2			($mg g^{-1}$) .	($L mg^{-1}$)	R^2			($mg g^{-1}$) .	($L mg^{-1}$)	R^2
Suelo	0,44	1583,54		0,999	1,33	59,38		0,999	3,92	3981,72		0,984		
25%	1,28	1019,56		0,999	1,06	1397,17		0,998	2,72	1419,22		0,997		
50%	1,38	5365,16		0,993	1,26	13709,62		0,997	2,12	7647,40		0,996		

Capítulo 5: Mitigación

(c) Temkin

	$\beta \cdot 10^4$	K_T	b	R^2	$\beta \cdot 10^4$	K_T	b	R^2	$\beta \cdot 10^4$	K_T	b	R^2
	(J mol ⁻¹)	(L mg ⁻¹)	KJ mol ⁻¹		(J mol ⁻¹)	(L mg ⁻¹)	KJ mol ⁻¹		(J mol ⁻¹)	(L mg ⁻¹)	KJ mol ⁻¹	
Suelo	4,10	2,01	0,60	0,994	2,96	83.666	0,83	0,999	7,16	5483,68	0,34	0,983
25%	2,83	9772,03	0,87	0,999	2,03	21.102,07	1,22	0,953	6,11	13479,98	0,40	0,999
50%	2,57	82698,54	0,96	0,995	9,50	1,08 10 ⁸	0,26	0,989	4,21	93184,42	0,59	0,999

(d) Dubinin-Radushkevich

	$q_{max} \cdot 10^3$	$K_{DR} \cdot 10^9$	$E \cdot 10^{-4}$	R^2	$q_{max} \cdot 10^3$	$K_{DR} \cdot 10^9$	$E \cdot 10^{-4}$	R^2	$q_{max} \cdot 10^3$	$K_{DR} \cdot 10^9$	$E \cdot 10^{-4}$	R^2
	(mg g ⁻¹)	(J ⁻¹ mol)	KJ mol ⁻¹		(mg g ⁻¹)	(J ⁻¹ mol)	KJ mol ⁻¹		(mg g ⁻¹)	(J ⁻¹ mol)	KJ mol ⁻¹	
Suelo	5,05	1,63	1,75	0,999	1,04	1,33	61,31	0,998	0,028	6,00	9,13	0,995
25%	2,86	5,25	0,98	0,994	1,81	3,83	1,14	0,953	7,32	5,26	0,97	0,999
50%	2,99	3,30	1,23	0,995	1,53	1,09	2,14	0,989	8,05	2,22	1,50	0,999

Capítulo 5: Mitigación

5.5.5. Modelos de desorción

Los resultados obtenidos en los estudios de desorción del suelo con el agregado de 25% y 50% de cascarilla de arroz se ajustan a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radusevich. En la Tabla 5.9 se muestran los valores que se obtienen para las constantes de cada uno de los modelos, así como de los coeficientes de determinación R^2 , si bien se estudiaron más parámetros estadísticos, no se muestran en la tabla nombrada antes, para el suelo con enmiendas. En las Figuras 5.6 y 5.7 se han representado gráficamente las curvas obtenidas mediante el ajuste con las cuatro isothermas teóricas y los puntos experimentales de cada una de ellas, para 25 y 50% de cascarilla de arroz. Se puede observar que para 25%, la isoterma de Langmuir y Temkin se ajusta a los datos experimentales de una forma más precisa que las de Freundlich, y Dubinin-Radushkivich. Por otra parte, las dos últimas isothermas presentan desviaciones parecidas, aunque siempre es la Langmuir la que proporciona el menor valor de Error. En cambio, para 50% se ajustan la de Temkin y Dubinin-Radushkivich, siendo el de menor error el de Temkin. En todas las isothermas de adsorción obtenidas se observa que los parámetros estadísticos utilizados tienen casi los mismos valores, y basándonos en el parámetro de correlación lineal el modelo de Langmuir se cumple para 25% y Temkin para el 50%, indicando que son diferentes los procesos involucrados en la desorción. (Tabla 5.9)

Capítulo 5: Mitigación

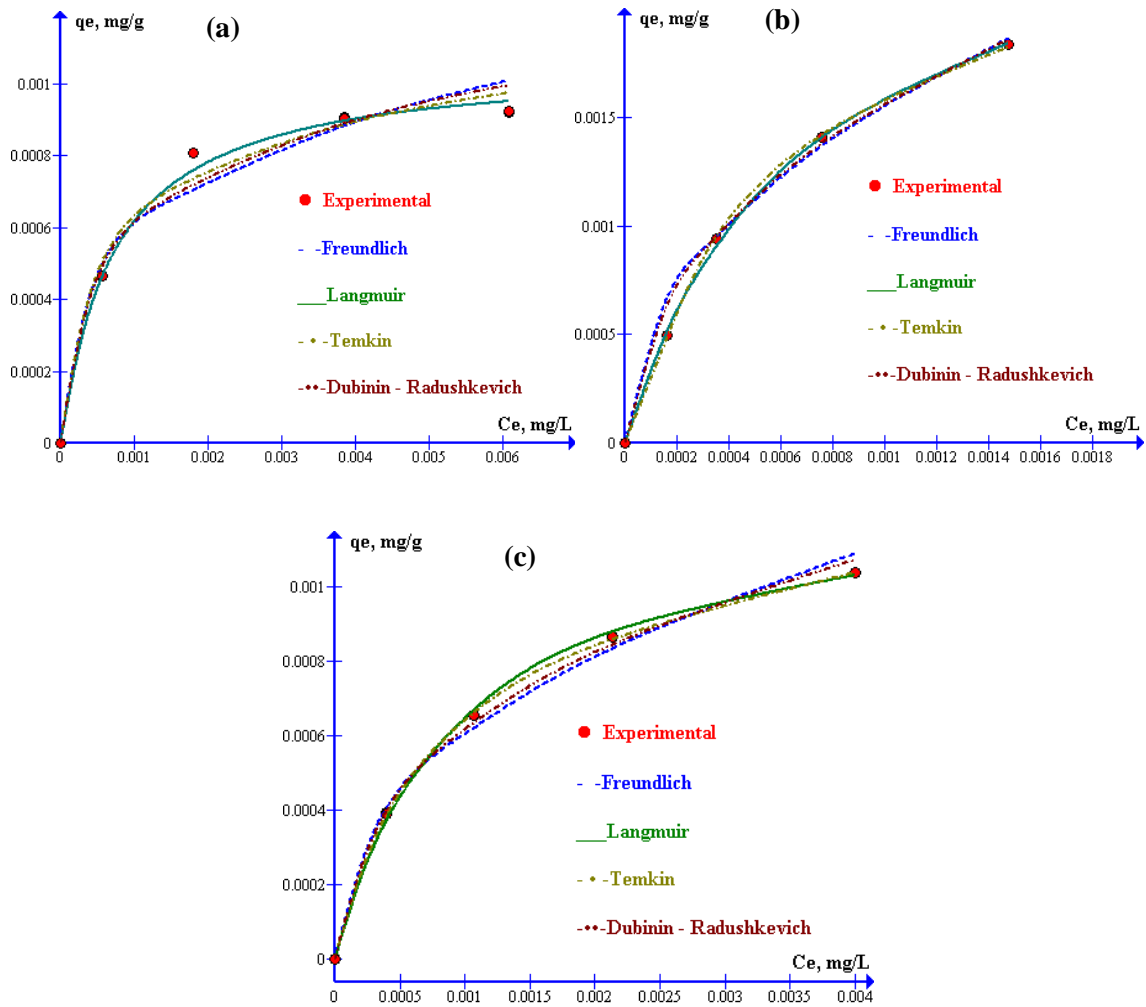


Figura 5.6. Modelos de desorción con un 25% de cascarilla de arroz: (a) Clorpirifós; (b) Lambdacialotrina y (c) Cyhalofop n-butyl.

Capítulo 5: Mitigación

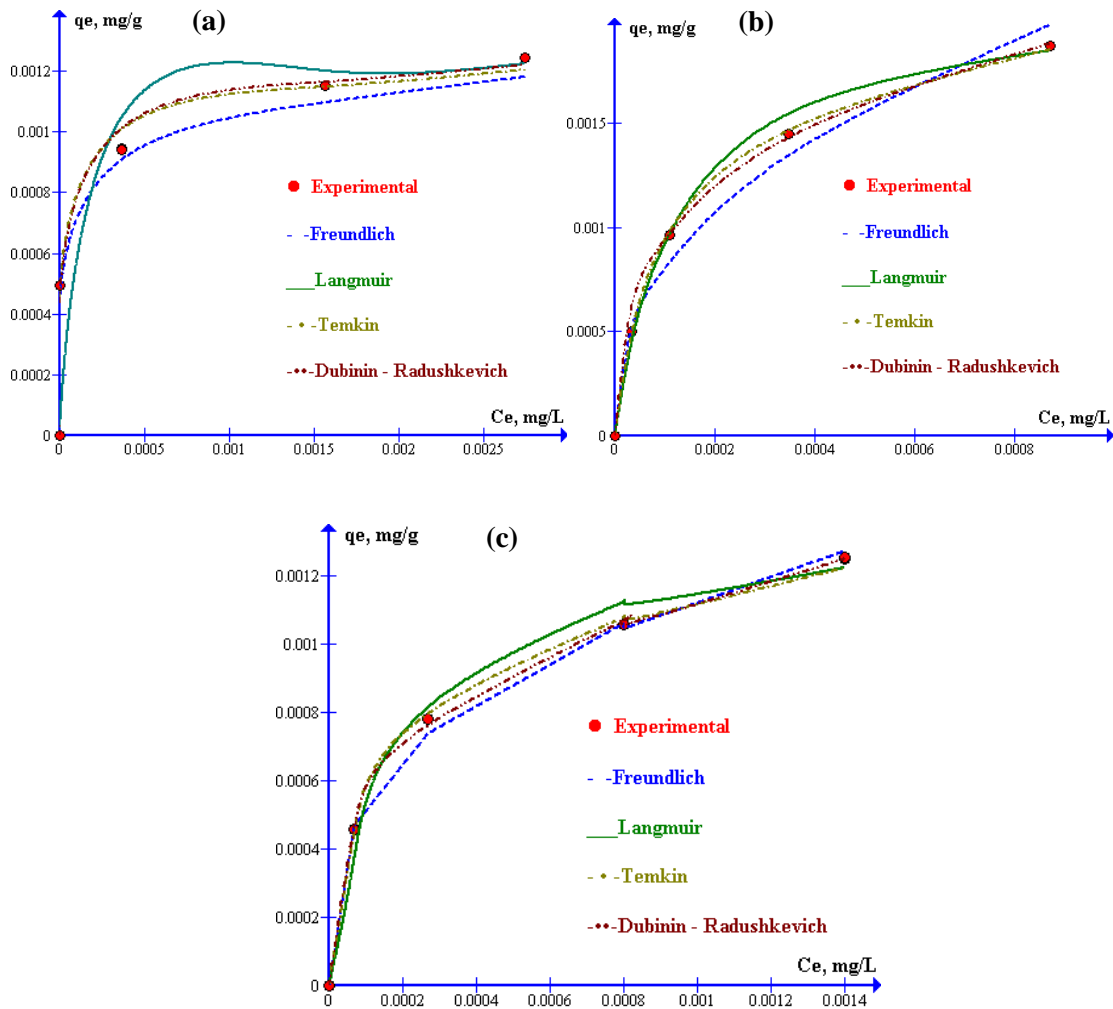


Figura 5.7. Modelos de desorción con un 50% de cascarilla de arroz: (a) Clorpirifós; (b) Lambdacialotrina y (c) Cyhalofop n-butyl.

Otra propuesta para la mitigación es trabajar en la lixiviación de los agroquímicos en contacto con el agua luego de una aplicación. Actualmente se está utilizando para el riego láminas de agua de 5 cm, lo que se podría proponer como mitigación es la disminución de dicha capa a 1 cm de espesor, de este modo se disminuiría la cantidad de agua con posibles agroquímicos que se lixivian a horizontes inferiores del suelo, y de esta forma también evitar la contaminación subterránea de napas freáticas de agua. Dado que para

Capítulo 5: Mitigación

el cultivo de arroz solo se necesita que la raíces estén en ambiente anaeróbico luego de que la plántula tenga 4 hojas, siendo que dicha condición ya se lograría con 1 cm de lámina de agua, con los mismos rendimientos que con 5 cm. La importancia de disminuir el espesor de la lámina de agua de 5 a 1 cm (columna de agua) es la capacidad de la profundidad de lixiviación del agua en el suelo, dado que a mayor lámina de agua mayor profundidad recorrerá, y también de la composición mineralógica del suelo, un suelo arenoso para un mismo espesor de lámina de agua lixiviará más profundidad el que un suelo arcillo, para tener un impacto sobre la adsorción de los agroquímicos dependerá de la contracción de este en el agua, dado que para una concentración elevada, este migrará hasta donde lixivie el agua que depende directamente del espesor de la lámina de agua en superficie. Al contrario, si las concentraciones de agroquímico son pequeñas la adsorción de la totalidad del agroquímico se producirá en los primeros centímetros del suelo, siempre y cuando estemos ante uno que presente un alto contenido de arcilla, en los suelos arenosos las bajas concentraciones pueden migrar hasta incluso donde llegue el agua, dado que la arena al no tener carga en superficie no retiene las moléculas de tipo orgánica e inorgánicas.

Para la mitigación a campo con cascarilla de arroz se debe trabajar con una fertilizadora de tipo al voleo como la del modelo de la figura 5.14, y la misma también se puede usar para distribuir de forma homogénea la cascarilla de arroz sobre la superficie del suelo, cuenta además con una palanca que permite ajustar la cantidad de material (en este caso cascarilla de arroz) a distribuir sobre la superficie. Para realizar este proceso hay que hacer cálculos para llevar los kg Ha^{-1} para que las cantidades esparcidas sean cercanas al 50 % de cascarilla y suelo, que sería el porcentaje con el que se trabajaría. Una vez

Capítulo 5: Mitigación

disperso la cascarilla en las cantidades anteriormente mencionada se procedería a pasar una rastra de disco de forma que esta incorpore la cascarilla al suelo hasta una profundidad de 10 cm, y así de esta forma que entre contacto con el suelo y las bacterias del mismo para producirse el proceso de degradación de la cascarilla sumado a la temperatura que suministrara la luz solar y humedad de las precipitaciones dadas de forma natural. Todo este trabajo tiene que hacerse al menos 2 meses antes de la siembra, para así dar el tiempo suficiente para la degradación de la cascarilla de arroz y así poder cumplir su función de mitigador.



Figura 5.14. Modelo de fertilizadora de tipo al voleo.

La figura 5.14. muestra el modelo del implemento agrícola que se utilizara para la distribución de la cascarilla de arroz en el campo.

Capítulo 5: Mitigación



Figura 5.15. Mecanismo de distribución de la cascarilla de arroz del implemento agrícola seleccionado para la realización del trabajo a campo.

La figura 5.15. muestra como realiza el trabajo la fertilizadora al boleado, que si bien es para esparcir homogéneamente sobre la superficie fertilizante y la cantidad a esparcir es regulable, la misma está preparada para realizar aplicaciones no solo de fertilizante sino también de otros tipos de insumos agrícolas como abonos orgánicos, enmiendas, cascarilla de arroz etc. La misma cuenta con uno o dos discos dependiendo del modelo, que se puede regular la velocidad de giro como así también la apertura de la boca de descarga, que dependerá estos dos de los kilogramos por hectárea (Kg Ha^{-1}) que desee aplicar del producto en particular. Para nuestro caso para llegar al 50 % la velocidad de giro del disco tiene que ser lenta y la apertura de boca de descarga la mayor que llegue el equipo, para esto hay que calibrar a campo con el tractor que dependerá de la toma de fuerza de este y la capacidad de trabajo del equipo que esparcirá la cascarilla de arroz.

Capítulo 5: Mitigación

5.6. Conclusiones

El agregado de la cascarilla de arroz aumenta la adsorción de los plaguicidas y disminuye la cantidad desorbida, quedando el plaguicida retenido en el suelo para ser su función y ser degradado por los microorganismos, impidiendo su lixiviación, protegiendo de esa manera la capa freática.

La isoterma de Langmuir es el modelo que mejor describe la adsorción de los plaguicidas estudiados en el suelo enmendado con 25% de cascarillas de arroz y el de Temkin para el 50%.

Estas isotermas son de tipo L, lo que pone de manifiesto una elevada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en la fase inicial de la adsorción, hasta que el sustrato se satura.

La forma de evitar la lixiviación aparte del agregado de cascarilla de arroz, sería mantener la altura de la lámina de agua a 1 cm, y no a 5 cm como se viene cultivando, dado que hay varios estudios de cultivos que se encontró que con láminas de agua de 1 cm de espesor asegurando la saturación del suelo, y de esta forma la anaerobiosis se obtienen los mismo rendimiento que con 5 cm de espesor de lámina de agua, de esta forma evitar un mayor volumen de agua lixiviado a horizontes edafológicos más profundos del suelo.

Capítulo 5: Mitigación

5.7. Bibliografía

- Albarrán, A.; Celis R.; Hermosín, M.C.; López-Piñeiro, A.; Cornejo, J. 2004. Behaviour of simazine in soil amended with the final residue of the olive-oil extraction process. *Chemosphere*, (2004), 54, 717-724.
- Cabrera, F.; Cox, L.; Fernández-Hernández, A.; García-Ortiz, C.; Cornejo, J. 2009. Field appraisalment of olive mills solid waste application in olive crops: Effect on herbicide retention. *Agr. Ecosyst. Environ.*, (2009), 132, 260-266.
- Cabrera, A.; Cox L.; Spokas, K.A.; Celis, R.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J.; Koskinen W.C. 2011. Comparative sorption and leaching study of the herbicides fluometuron and 4-chloro-2-ethylphenoxyacetic acid (MCPA) in a soil amended with biochars and other sorbents. *J. Agric. Food Chem*, 59, 12550-12560.
- Cortes, L.E.; Bravo, I.D.S.; Martín., F.J; Menjívar, J.C. (2016). Extracción secuencial de metales pesados en dos suelos contaminados (Andisol y Vertisol) enmendados con ácidos húmicos. *Acta Agronómica*, 65 (3), 232–238.
- EPA: US Environmental Protection Agency. About pesticides. EPA. Disponible en <http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>
- Fernandez, M. C.; Cox L.; Hermosín, M. C.; Cornejo, J. (2006). Organic amendments affecting sorption, leaching and dissipation of fungicides in soils. *Pest Manag. Sci*, 62, 1207-1215.
- FRTR. 1999. In situ and ex situ solidification/stabilization. Federal Remediation Technologies Roundtable. USEPA, 401 M Street, S. W., Washington, DC, http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_24.html.

Capítulo 5: Mitigación

- Gámiz, B.; Celis, R.; Cox, L.; Hermosín, M.C.; Cornejo, J. 2012. Effect of olive-mill waste addition to soil on sorption, persistence, and mobility of herbicides used in Mediterranean olive groves. *Sci Total Environ*, Volume 429, 1 July (2012), 292-299.
- Huaraca-Fernandez, J. N.; Pérez-Sosa, L.; Bustinza-Cabala¹, L. S.; Pampa-Quispe, N. B. 2020. Enmiendas orgánicas en la inmovilización de cadmio en suelos agrícolas contaminados: una revisión. *Información Tecnológica*. Volumen 32, N° 4.
- Kaifer, M. J.; Aguilar, A.; Arana, A.; Balseiro, C.; Torá, I.; Caleyá, J. M.; Pijls, C. 2004. *Guía de Tecnologías de Recuperación de Suelos Contaminados*. Comunidad de Madrid, Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. Madrid. 175 pp.
- Khenifi, A.; Derriche, Z.; Mousty, C.; Prévot, V.; Forano, C. 2010. Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by Ni₂AlNO₃ layered double hydroxide. *Appl. Clay. Sci.*, 47, 362-371.
- Kookana, R. S. 2010. The role of biochar in modifying the environmental fate, bioavailability, and efficacy of pesticides in soils: a review. *Australian Journal of Soil Research*, 48 (7), 627-637.
- López-Piñeiro, A.; Peña, D.; Albarrán, A.; Sánchez-Llerena, J.; Becerra, D. 2013. Behavior of MCPA in four intensive cropping soils amended with fresh, composted, and aged olive mill waste. *J. Contam. Hydrol.* , 152, 137-146.
- Lovley, D. R. 2003. Cleaning Up with Genomics: Applying Molecular Biology to Bioremediation. *Nature Reviews, Microbiology*, 1 (1), 35-44.

Capítulo 5: Mitigación

- Metivier-Pignon, H.; Faur C., Le Cloirec P. Adsorption of dyes onto activated carbon cloth: Using QSPRs as tools to approach adsorption mechanisms. *Chemosphere*, Volume 66, Issue 5, January (2007), 887-893.
- Mondal, P.; Majumder, C.B.; Mohanty, B. 2008. Effects of adsorbent dose, its particle size and initial arsenic concentration on the removal of arsenic, iron and manganese from simulated ground water by Fe³⁺ impregnated activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 150 (3), 695-702.
- Reddy, K. R.; Adams, J. F.; Richardson, C. 1999. Potential technologies for remediation of Brownfield. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 3 (2), 61-68.
- Richter, M.; Mizuna, I.; Aranguéz, S.; Uriarte S. 1975. Densimetric Fractionation of soil órgano mineral complexes. *J. Soil Sci.* 26 (2), 112 – 123.
- Rosell, R.A. 1970. *Materia Orgánica y sustancia húmica del suelo. Ciencia e Investigación Argentina.* 26 (3), 107 – 122.
- Suthersan, S. S. 1997. *Remediation Engineering: Design Concepts.* Lewis Publishers. Boca Raton, FL. CRC.
- Tsai, W.; Liu, S.; Chen, H.; Chang, Y.; Tsai, Y. (2012). ‘Textural and chemical properties of swine-manure-derived biochar pertinent to its potential use as a soil amendment’. *Chemosphere*, vol 89, 198–203.
- Vargas, J.; Alvarado, P; Vega – Baudrit J.; Porras M. 2013. Característica del subproducto cascarilla de arroz en búsqueda de posibles aplicaciones como materia prima en procesos. *Revista Científica. Guatemala.* Vol. 23 (1).

Capítulo 6. Conclusiones

Capítulo 6: Conclusiones

6. CONCLUSIONES

En esta Tesis Doctoral se ha realizado un extenso estudio de adsorción-desorción de los agroquímicos **CyB**, **CLP** y **L** en el suelo de cultivo de arroz y en el mismo suelo enmendado con cascarilla de arroz. A continuación, se resumen las principales conclusiones obtenidas en el presente trabajo de investigación.

- Los métodos propuestos para el análisis de los tres agroquímicos en estudios, para ser analizados en muestras de agua y suelo, presentan robustez, linealidad y reproducibilidad para los análisis.
- La extracción en fase sólida (SPE) ha permitido aumentar la sensibilidad, y por consiguiente disminuir los valores de los límites de detección y cuantificación, llevando a poder trabajar con concentraciones a nivel traza de los analitos, como así también permitió obtener muestras más limpias y libres de interferencia propia de la matriz como el suelo y el agua, debido a la selectividad de la técnica.
- En las muestras de suelo recolectadas para los estudios, no se ha detectado residuos de ninguno de los agroquímicos en estudio.
- Los análisis de agua de perforación en los distintos lugares que se tomó la muestra, a los alrededores tanto del lote en estudio como así también alrededor de todo el campo donde se realiza el cultivo de arroz, no se ha encontrado residuos de agroquímicos a nivel de partes por millón.
- La velocidad de hidrólisis de los tres agroquímicos estudiados en agua siguió una cinética simple de primer orden en el rango de concentración, 0,5 a 2 mg L⁻¹ para el **CyB** y de 1 mg/L para el **CPL** y **L**. En agua destilada tamponada a 25°C y pH 5,5, 6,5 y 7,5, la vida útil fue de 24,5, 15,9 y 8,9 días, respectivamente para el **CyB**.

Capítulo 6: Conclusiones

- La energía de activación de la reacción es bajas para los tres agroquímicos, indicando que se trata de una reacción sencilla y fácil de producirse, y coincide con los bajos tiempos de vida media de estos herbicidas. También indica que el estado de transición estaría solvatado disminuyendo así la barrera de activación. De acuerdo a la energía de activación el orden de reactividad a pH ácido es **CyB > L > CPL**.
- Como estamos en solución la entalpia nos da una idea de la barrera de activación, y llegamos a la misma conclusión cuando analizamos Arrhenius, que es una reacción que ocurre fácilmente. Pero lo más importante es el gran valor negativo de la entropía que nos indica que el estado de transición se encuentra ordenado y solvatado, facilitando así la reacción. Esto nos permite postular que el solvente es relevante en la reacción.
- Existen diferencias significativas en la persistencia de plaguicidas entre los diferentes compuestos estudiados como se observa en la figura siguiendo la tendencia de la gráfica el que presenta mayor velocidad de degradación es el cyhalofop n-butyl, siguiendo por lambdacialotrina y por último el Clorpirifós. (Figura 6.1)

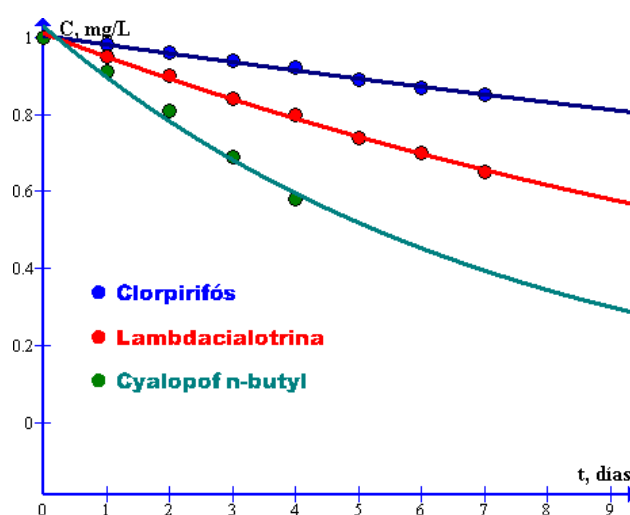


Figura 6.1. Degradación de cyhalofop-n-butyl, Clorpirifós, y lambdacialotrina en aguas a 25°C y pH 5,5.

Capítulo 6: Conclusiones

- La isoterma de Temkin es el modelo que mejor describe la adsorción de los agroquímicos estudiados en el suelo. Además, estas isotermas son de tipo L, lo que pone de manifiesto una elevada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en la fase inicial de la adsorción, hasta que el substrato se satura.
- Las tasas de desorción obtenidas para los agroquímicos, revelan que los suelos contaminados por estos compuestos, pueden actuar como fuentes secundarias de contaminación.
- El valor de las energías de adsorción de los tres agroquímicos indica una adsorción esencialmente química.
- La isoterma de Langmuir es el modelo que mejor describe la adsorción de los plaguicidas estudiados en el suelo enmendado con 25% de cascarillas de arroz y el de Temkin para el 50%.
- Estas isotermas son de tipo L, lo que pone de manifiesto una elevada afinidad entre el adsorbente y el adsorbato en la fase inicial de la adsorción, hasta que el substrato se satura.
- El agregado de la cascarilla de arroz aumenta la adsorción de los plaguicidas y disminuye la cantidad desorbida, quedando el plaguicida retenido en el suelo para ejercer su función y ser degradado por los microorganismos, impidiendo su lixiviación, protegiendo de esa manera la capa freática.
- La forma de evitar la lixiviación aparte del agregado de cascarilla de arroz, sería mantener una altura de la lámina de agua a 1 cm, y no a 5 cm como se viene cultivando, dado que hay varios estudios de cultivos que se encontró que con láminas de agua de 1 cm de espesor se asegura la saturación del suelo, y de esta forma la anaerobiosis, y se obtienen los mismos rendimientos que con 5 cm de espesor de lámina de agua, de esta forma se

Capítulo 6: Conclusiones

evita un mayor volumen de agua lixiviado a horizonte edafológicos más profundos del suelo.