

Facultad de Ciencias Exactas Naturales y Agrimensura

UNNE

**“IMPACTO AMBIENTAL DE LA FLORICULTURA EN CORRIENTES  
Y ESTRATEGIAS DE MITIGACIÓN”**

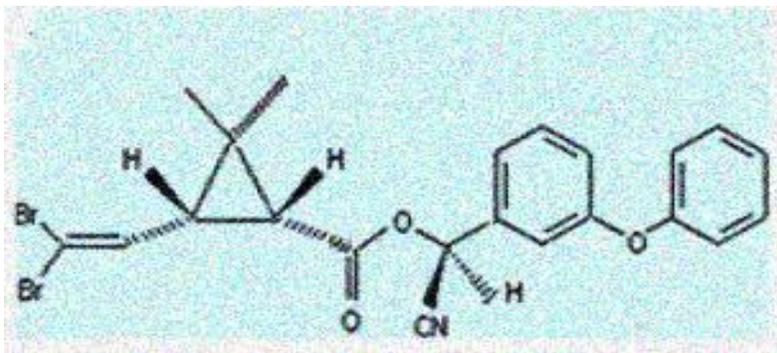


**Tesis doctoral  
Gimenez Liliana Inés  
2020**

**Imagen de la portada del sitio web:**

**[//www.corrienteschamame.com.ar/nuevo/vernota.asp?id\\_noticia=379#.X5nu-e17nIU](http://www.corrienteschamame.com.ar/nuevo/vernota.asp?id_noticia=379#.X5nu-e17nIU)**

## **“IMPACTO AMBIENTAL DE LA FLORICULTURA EN CORRIENTES Y ESTRATEGIAS DE MITIGACIÓN”**



*Tesis para obtener el grado de Doctor de la UNNE en Química*

Directora: Dra. Nelly Lidia Jorge

Co- Director: Dr. Jorge Marcelo Romero

*Gimenez Liliana Inés*

*2020*

*Dedicatoria*

*“A mi padre por inculcarme el amor al estudio y a mi madre por enseñarme a perseverar en mis propósitos “*

*“A mi esposo y a mis hijos que me alientan en mis sueños y proyectos”*

## ***AGRADECIMIENTOS***

A todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo, pero especialmente a mi directora Dra. Nelly Jorge por su generosidad quien siempre estuvo acompañándome y brindándome muchas horas de su tiempo en sus enseñanzas.

A mi codirector Dr. Jorge Romero por su asesoramiento constante y apoyo en los análisis cromatográficos.

A mis compañeros del grupo de investigación LabInTAm por su compañerismo y amistad a lo largo de estos años: Mariela, Natalia, Germán y especialmente a Miguel por su ayuda en los temas referentes a caracterización de suelos, por ser agrónomo, su ayuda fue muy valiosa.

A la Secretaría General de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Nordeste por la oportunidad de realizar esta tesis.

A mi familia y amigos siempre presentes que me animaron a seguir adelante .

## **RESUMEN**

En esta Tesis de Doctorado en Química se presenta información sobre conocimientos nuevos de utilidad para la sociedad, que fueron generados por la tesista, quien pertenece a un grupo de investigación del “Laboratorio de Físicoquímica, de Investigaciones en Tecnología del Medio Ambiente (LabInTam)” cuya Directora es la Dra. Nelly Lidia Jorge, en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura (FaCENA) perteneciente a la Universidad Nacional del Nordeste (UNNE), Corrientes, Argentina.

Las flores en particular y las plantas en general producen beneficios a la humanidad, influyen en el clima, además de producir oxígeno y retener humedad ambiental, entre otros. Los beneficios a nivel psicológicos y emocionales son muy importantes, tanto en el ambiente familiar, como laboral e Institucional.

También debemos considerar que en las plantas habitan numerosas especies de seres vivos, brindándoles protección o alimento. El hombre obtiene subproductos de ellas que son utilizadas en las industrias, química, farmacéuticas, y de alimentación, siendo estas actividades muy relevantes en la economía mundial y regional.

El cultivo de flores en general y de plantas ornamentales se realizan al aire libre, en jardines, pero también se producen para la venta mayormente en invernaderos, donde el control de plagas y condiciones ambientales son mejores evitando pérdidas en la producción y poder obtenerlas durante todo el año, estos cultivos están asociados a la humanidad desde la antigüedad.

Uno de los aspectos importantes a tener en cuenta en los procesos productivos es el control de las plagas, para ello se aplican plaguicidas de tipo insecticidas y otros, preventivamente para controlar y evitar las pérdidas de producción.

La preocupación creciente por la conservación de la biodiversidad y de evitar la contaminación del medio ambiente, y de subsanar las contaminaciones ya existentes, constituyen las bases que se debe preconizan en la Actividad Florícola.

Esta tesis pretende colaborar a estos paradigmas estudiando aspectos cinéticos y fisicoquímicos de la **Deltametrina** es un piretroide muy usado como insecticida en la floricultura en la zona productora de la provincia de Corrientes, sobre todo el Departamento de Concepción.

Se desarrollan los siguientes temas:

*El capítulo 1* es una *introducción* en la temática, donde se presentan en primer lugar datos sobre la situación de floricultura como actividad económica en la Provincia, en la Argentina, y en el mundo. En segundo término, se hace una revisión y síntesis de ciertos aspectos de los plaguicidas, luego del suelo explicando su composición, las fases y las texturas. Para finalizar este capítulo se aborda los plaguicidas del tipo Piretrinas y Piretroides, sobre todo la Deltametrina que es el plaguicida utilizado en esta tesis.

El capítulo 2 *Materiales y Métodos* utilizados en este trabajo de investigación, la toma de muestras, los equipos y metodologías utilizadas, la validación y otros datos estadísticos.

El capítulo 3 abarca el estudio de la *Cinética de Adsorción y Desorción* de la Deltametrina en estudios realizados en el laboratorio en condiciones controladas. Se estudio el efecto de la concentración inicial y de la temperatura en la cinética de la adsorción y de la desorción. Se aplicaron los modelos teóricos para dilucidar el mecanismo cinético.

Se pudo arribar a la conclusión que el modelo que mejor describe la cinética de adsorción y de desorción es el de potencia fraccionaria (Freundlich modificado).

Analizando el ajuste de los datos a las ecuaciones de Difusión, y también debido a las bajas energías de activación obtenidas, se observó un buen ajuste al modelo de difusión intrapartícula (IPD), por lo tanto, es razonable asumir que en alguna etapa del proceso puede existir un mecanismo inicial tanto de naturaleza química como de difusión IPD acoplados.

En el capítulo 4 *Adsorción-Desorción* de la Deltametrina, se estudiaron las isotermas de adsorción, y de desorción. Se observó que la adsorción aumentaba con el aumento de la temperatura, encontrándose un valor máximo de 86% a 45°C.

En la desorción La deltametrina tiene un 77% de desorción, con lo cual quedaría poco porcentaje retenido, lo que indicaría que quedaría poco porcentaje adsorbido en suelo, por ende, se podría deducir que la Deltametrina si bien se adsorbe en un alto porcentaje, tiene alta probabilidad de pasar a la columna de agua e ir a las napas inferiores.

En el capítulo N° 5 se analiza una propuesta de *Remediación* de este plaguicida en suelos con cascarilla de arroz, que es un material muy común en Corrientes por ser una provincia productora de arroz.

La dosis de enmienda recomendada para la remediación en suelos de cultivo de flores es del 10% de cascarilla de arroz, ya que se obtienen parámetros de adsorción suficientemente altos, para retener la deltametrina.

La adición de residuos orgánicos al suelo retrasa, en general, el momento de mayor elución de los plaguicidas y produce una reducción de la cantidad total que se lixivia. Por tanto, se favorece que los plaguicidas ejerzan su función y que puedan degradarse, con lo que se reduce su lixiviación hacia las aguas subterráneas.

Por último, en el capítulo N°6 están las *Conclusiones Generales* del trabajo de investigación realizado en esta tesis.

## ABSTRACT

In this Doctoral Thesis in Chemistry, information on new knowledge useful for society is presented, which was generated by the author of the thesis, who belongs to a research group at the "Laboratory of Physicochemistry, Research in Environmental Technology (LabInTam)" whose director is Dr. Nelly Lidia Jorge, in the Department of Exact and Natural Sciences and Surveying (FaCENA) belonging to the National University of the Northeast (UNNE), in Corrientes, Argentina.

Flowers, in particular, and plants, in general, produce benefits for humanity and influence the climate, in addition to producing oxygen and retaining humidity, among others. The benefits on a psychological and emotional level are very important, both in the family, work and institutional environments.

We must also consider that numerous species of living beings live in plants, providing them with protection or food. Man obtains by-products from them that are used in the chemical, pharmaceutical, and food industries, these activities being very relevant in the world and regional economies.

The cultivation of flowers and ornamental plants, in general, are carried out outdoors, in gardens, but they are also produced for sale mainly in greenhouses, where the control of pests and environmental conditions are better, avoiding losses in production and being able to obtain them throughout the year, these crops have been associated with humanity since ancient times.

One of the important aspects to take into account in the production processes is the control of pests, for this, insecticide type pesticides and others are applied preventively to control and avoid production losses. The growing concern for the conservation of biodiversity avoiding contamination of the environment, and correcting existing contamination, constitute the bases that should be advocated in the Floricultural Activity.

This thesis aims to collaborate with these paradigms by studying kinetic and physicochemical aspects of **Deltamethrin**, which is a pyrethroid widely used as an insecticide in floriculture in the producing area of the province of Corrientes, especially the Department of Concepción.

The following topics are explained:

*Chapter 1* is an *introduction* to the subject. Firstly, we present data on the situation of floriculture as an economic activity in the Province of Corrientes, in Argentina, and in the world. Secondly, certain aspects of pesticides are reviewed and summarized, then an explanation of soil, its composition, phases and textures is given. To end this chapter, we tackle the Pyrethrin and Pyrethroid type pesticides, especially Deltamethrin, which is the pesticide used in this thesis.

*Chapter 2 Materials and Methods* used in this research, sampling, equipment, methodologies used, validation and other statistical data.

*Chapter 3* covers the study of the *Kinetics of Adsorption and Desorption of Deltamethrin* in studies conducted in the laboratory under controlled conditions. We studied the effect of initial concentration and temperature on the kinetics of adsorption and desorption. Theoretical models were applied to clarify the kinetic mechanism.

It was possible to reach the conclusion that the model that best describes the kinetics of adsorption and desorption is that of fractional power (modified Freundlich).

The adjustment of the data to the Diffusion equations revealed that a good fit to the intraparticle diffusion model (IPD) is possible to be obtained, particularly due to the low activation energies obtained in this process, and consequently, being reasonable to assume that at some stage of the process there may be an initial mechanism, both as chemical nature as coupled IPD diffusion depended.

Analyzing the fit of the data to the Diffusion equations, and also due to the low activation energies obtained, a good fit to the intraparticle diffusion (IPD) model was observed, therefore, it is reasonable to assume that at some stage of the process There may be an initial mechanism of both chemical nature and coupled IPD diffusion.

In *Chapter 4 Adsorption-Desorption of Deltamethrin*, the adsorption and desorption isotherms were studied. It was observed that the adsorption increased with increasing temperature, finding a maximum value of 86% at 45°C.

In desorption Deltamethrin has 77% desorption, with which there would be little percentage retained, this coincides with its value of  $K_{oc}$  which is low, which would indicate that there would be a low percentage adsorbed in the soil, and therefore, it could be deduced that Deltamethrin, although it is adsorbed in a high percentage, has a high probability of passing to the water column and going to the lower layers.

Chapter No. 5 analyzes a proposal for *Remediation* of this pesticide in soils with rice husk, which is a very common material in Corrientes as it is a rice-producing province.

The recommended amendment dose for remediation in flower growing soils is 10% of rice husk, since sufficiently high adsorption parameters are obtained to retain deltamethrin.

The addition of organic residues to the soil, in general, delays the time of greatest elution of the pesticides and produces a reduction in the total amount that is leached. Therefore, pesticides are encouraged to exercise their function and they can degrade, thereby reducing their leaching into groundwater.

Finally, in chapter No. 6 are the General Conclusions of the research work carried out in this thesis.

## ***ACRÓNIMOS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS USADOS EN ESTE DOCUMENTO***

**%:** porcentaje

**CV:** coeficiente de variación

$\bar{X}$ : promedio estadístico

**-:** menos

**<:** menor

**>:** mayor

**μ:** micro

**ANOVA:** análisis de la varianza

**AV:** modelo de Avrami

**c:** centi

**CaCl<sub>2</sub>:** cloruro de calcio

**cal:** calorías

**C<sub>0</sub>:** concentración inicial

**C<sub>e</sub>:** concentración de soluto en equilibrio con el suelo

**C<sub>s</sub>:** cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido

**cte:** constante

**DE:** deltametrina

**D-R:** modelo de Dubinin Radushkevich

**E<sub>a</sub>:** energía de activación

**eq:** equivalente

**etc:** etcétera

**F:** modelo de Freundlich

**FAO:** Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura

**FTR:** Potencia fraccional

**g:** gramo/s

**GC:** cromatografía gaseosa

**H:** hidrógeno

**h:** hora/s

**H<sub>2</sub>O:** agua

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :** ácido fosfórico

**ha:** hectáreas

**HPLC:** Cromatografía Líquida de alta eficacia

**HS-SPME:** micro extracción en fase sólida del espacio de cabeza

**IPD:** Modelo de difusión Intraparticula

**K:** grados kelvin

**k<sub>1</sub>:** constante de velocidad de pseudo primer orden

**K<sub>d</sub>:** coeficiente de distribución

**K<sub>oc</sub>:** coeficiente de partición sobre carbono orgánico

**K<sub>ow</sub>:** constante de reparto octanol-agua

**L:** modelo de Langmuir

**LC:** cromatografía líquida

**LC<sub>50</sub>:** concentración letal media

**LD<sub>50</sub>:** dosis letal media

**In:** logaritmo natural o neperiano  
**LOD:** límite de detección  
**log:** logaritmo  
**LOQ:** límite de cuantificación  
**m:** mili  
**MD:** modelo de difusión  
**DF:** modelo de difusión de película lineal  
**ME:** modelo cinético de Elovich  
**MERCOSUR:** Mercado Común del Sur  
**min:** minuto/s  
**MIP:** método de difusión intrapartícula  
**MO:** materia orgánica  
**N:** Normal  
**n:** número de muestras  
**°C:** grados Celsius  
**opm:** oscilaciones por minuto  
**pH:** -log de concentración de hidrogeno  
**pKa:** -log de la constante de ionización ácida  
**ppm:** parte por millón  
**PFO:** modelo cinético de pseudo primer orden  
**PSO:** modelo de pseudo segundo orden  
**Pv:** presión de vapor  
**qe:** capacidad de adsorción en el equilibrio  
**qt:** capacidad de adsorción en un cierto tiempo t  
**R:** constante universal de los gases  
**RF:** factor de retardo  
**rpm:** revoluciones por minuto  
**RSD:** desviación estándar relativa  
**S/N:** relación señal-ruido  
**S:** desviación estándar  
**SPE:** extracción en fase solida  
**T:** temperatura absoluta  
**t:** tiempo  
**t<sub>1/2</sub>:** tiempo de vida medio  
**Te:** modelo de Temkin  
**USDA:** Departamento De Agricultura De Los Estados Unidos  
**UV:** ultravioleta  
**vs.:** versus  
**ΔG°:** energía libre de adsorción  
**ΔH°:** entalpia  
**ΔS°:** entropía  
**Δμ:** potencial químico



## INDICE

RESUMEN .....	VI
ACRÓNIMOS, ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS USADOS EN ESTE DOCUMENTO .....	X
CAPITULO 1 .....	18
1.ANTECEDENTES .....	18
1.1.1. La floricultura .....	18
1.1.2. La floricultura en el mundo .....	18
1.1.3. La floricultura en la Argentina .....	19
1.1.4. Producción en Corrientes .....	20
1.1.5. Consideraciones generales .....	21
1.2. PLAGUICIDAS.....	22
1.2.1. Dinámicas de los plaguicidas .....	25
1.2.1.1. Distribución e Interacciones en el suelo .....	25
1.2.1.2. Las propiedades de los plaguicidas .....	26
1.2.1.2.1. Estructura química.....	26
1.2.1.2.2. Solubilidad en agua .....	27
1.2.1.2.3. Lipofilicidad .....	27
1.2.1.2.4. Volatilización .....	27
1.2.1.2.5. Persistencia .....	27
1.2.1.2.6. Capacidad de adsorción a partículas del suelo .....	28
1.2.1.3. Biodisponibilidad, Movilidad y Degradación .....	29
1.2.1.4. Bioacumulación o bioconcentración.....	30
1.3. SUELOS .....	30
1.3.1 Composición del suelo.....	30
1.3.2. La fase sólida .....	31
1.3.3. Textura del suelo .....	33
1.4- PLAGUICIDAS PIRETRINAS Y PIRETROIDES .....	35
1.4.1. Piretrinas.....	35
1.4.1.1. Composición Química .....	36
1.4.2. Piretroides.....	38
1.4.2.1. Características de algunos Piretroides y su Toxicidad .....	39
1.4.1. Deltametrina .....	43
1.4.1.1. Comportamiento ambiental .....	44
CAPITULO 2 .....	51
2.1 MATERIALES Y METODOS.....	51
2.2 EQUIPOS.....	51
2.2.1. Equipo de Cromatografía de Gases .....	52

<b>2.3. ZONA DE MUESTREO .....</b>	<b>52</b>
<b>2.3.1 Muestras de Suelo .....</b>	<b>53</b>
2.3.1.1 Toma de muestra, traslado y conservación .....	53
2.3.1.2 Caracterización de los suelos .....	53
2.3.1.3. Características Fisicoquímicas en el sitio de muestreo .....	56
2.3.1.4. Cuantificación de las trazas de Plaguicidas .....	58
2.3.1.5. Extracción en fase sólida (SPE) .....	58
<b>2.4. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS EN SUELO .....</b>	<b>61</b>
2.4.1. Efecto matriz .....	61
2.4.2. Linealidad e intervalo lineal .....	62
2.4.3. Precisión .....	62
2.4.4. Exactitud .....	63
2.4.5. Límite de detección, LOD .....	63
2.4.6. Límite de cuantificación, LOQ .....	63
<b>2.5. VALIDACION DE LA METODOLOGIA PARA LAS MUESTRAS DE SUELO .....</b>	<b>64</b>
2.5.1. Preparación de soluciones de Deltametrina .....	64
2.5.2. Extracción en Fase Solida (SPE) .....	65
2.5.3. ANÁLISIS QUÍMICO .....	66
2.5.3.1. Método Cromatográfico para análisis de Deltametrina .....	66
2.5.3.2. Identificación y confirmación .....	66
2.5.3.3. Efecto matriz .....	67
2.5.3.4. Linealidad .....	69
2.5.3.5. Precisión (Repetibilidad) .....	70
2.5.3.6. Exactitud (Recuperación) .....	70
2.5.3.7. Límite de detección y cuantificación .....	71
2.5.3.8. Conclusiones .....	72
<b>2.6. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE LA DELTAMETRINA EN EL SUELO .....</b>	<b>72</b>
2.6.1. Reactivos y solventes .....	72
2.6.2. Procedimiento experimental .....	72
2.6.3. Resultado obtenido .....	73
<b>2.7. BIBLIOGRAFÍAS .....</b>	<b>74</b>
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>76</b>
<b>3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....</b>	<b>76</b>
<b>3.1. PRINCIPIOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN. ....</b>	<b>76</b>
<b>3.2. MODELANDO LA CINÉTICA DE LA ADSORCIÓN POR LOTES .....</b>	<b>78</b>
<b>3.3. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN .....</b>	<b>79</b>
3.3.1. Pseudo primer orden (PFO) .....	79

3.3.2. Pseudo Segundo Orden (PSO) .....	80
3.3.3. Elovich (ME) .....	82
3.3.4. Avrami (AV) .....	83
3.3.5. Potencia fraccional (FTR) .....	83
3.4. MODELOS DE DIFUSIÓN .....	84
3.4.1. Intraparticula (IPD) .....	84
3.4.2. Modelo de difusión de película o laminar .....	84
3.5. MATERIALES Y MÉTODOS .....	85
3.5.1. Estudio de la isoterma de reacción .....	85
3.5.2. Estudio de la velocidad de adsorción .....	85
3.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	87
3.6.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....	87
3.6.1.1. Influencia de la concentración inicial .....	87
3.6.1.2. Efecto de la temperatura .....	90
3.6.1.3. Identificación del Modelo Cinético .....	91
3.6.1.3.1. Comparación de la aplicabilidad de diferentes modelos cinéticos .....	91
3.6.1.3.2. Modelo cinético de Pseudo Primer Orden (PFO) .....	91
3.6.1.3.3. Modelo de Pseudo segundo orden .....	95
3.6.1.3.4. Modelo de Elovich .....	98
3.6.1.3.5. Modelo de Avrami .....	100
3.6.1.3.6. Modelo de Freundlich modificado o de potencia fraccionaria .....	102
3.6.1.3.7. Modelos de difusión (MD) .....	104
3.6.1.3.7.1. Modelos de intrapartícula (IPD) .....	105
3.6.1.3.7.2. Modelos de difusión de película lineal (DF) .....	108
3.6.2. ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN ERROR .....	110
3.6.3. CINÉTICA DE DESORCIÓN. ....	111
3.6.3.1. Influencia de la concentración inicial .....	111
3.6.3.2. Efecto de la temperatura .....	112
3.6.3.3. Identificación del Modelo Cinético .....	113
3.6.3.3.1. Comparación de la aplicabilidad de diferentes modelos cinéticos. ....	113
3.6.3.3.2. Modelo cinético de Pseudo Primer Orden (PFO) .....	113
3.6.3.3.3. Modelo de Pseudo segundo orden .....	116
3.6.3.3.4. Modelo de Elovich .....	118
3.6.3.3.5. Modelo de Avrami .....	120
3.6.3.3.6. Modelo de Freundlich modificado o de potencia fraccionaria .....	123
3.6.1.3.7. Modelos de difusión .....	125
3.7. CONCLUSIONES .....	130

3.8. BIBLIOGRAFÍA.....	131
CAPÍTULO 4 .....	135
4. ADSORCIÓN-DESORCIÓN.....	135
4.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y ECUACIONES DE ESTADO .....	135
4.2. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	139
4.2.1. Freundlich .....	139
4.2.2. Langmuir .....	140
4.2.3. Temkin .....	142
4.2.4. Dubinin Radushkevich.....	142
4.3. MATERIALES Y MÉTODOS .....	143
4.3.1. Preparación de las soluciones stock y de trabajo .....	143
4.3.2. Ensayos de adsorción .....	143
4.3.3. Ensayos de desorción .....	144
4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	145
4.4.1. Espontaneidad del proceso .....	145
4.4.2. Identificación del Modelo de Adsorción .....	146
4.4.2.1. Influencia de la temperatura. Determinación de los parámetros termodinámicos .....	152
4.4.2.2. Validez de las ecuaciones teóricas del equilibrio de Adsorción .....	154
4.4.3. Identificación del Modelo de Desorción .....	155
4.4.3.1. Validez de las ecuaciones teóricas del equilibrio de Desorción .....	159
4.4.3.2. Influencia de la temperatura. Determinación de los parámetros termodinámicos .....	161
4.5. ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN ERROR .....	165
4.6. CONCLUSIONES .....	164
4.7. BIBLIOGRAFÍA.....	166
CAPÍTULO 5 .....	168
5. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN Y PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN .....	168
5.1. MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN BIOLÓGICOS .....	169
5.2. MÉTODOS TÉRMICOS DE DESCONTAMINACIÓN .....	169
5.3. MÉTODOS QUÍMICOS DE DESCONTAMINACIÓN .....	169
5.4. MÉTODOS FÍSICOS DE DESCONTAMINACIÓN .....	170
5.5. CASCARILLA DEL ARROZ .....	171
5.6. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DEL SUELO ENMENDADO .....	171
5.7. ESTUDIOS DE DESORCIÓN. ....	172
5.8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	172
5.8.1. Espontaneidad del proceso .....	172

5.8.2. Isotherma de adsorción .....	173
5.8.3. Modelización De Las Isothermas De Adsorción-Desorción .....	176
5.8.3.1. Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich	176
5.9.1. Dosis de enmienda .....	182
5.9.2. Capacidad de adsorción .....	183
5.10. CONCLUSIONES .....	185
5.11. Bibliografía .....	186
CAPITULO 6 .....	188
6. CONCLUSIONES GENERALES .....	188
CAPITULO 7 - ANEXOS .....	190
TRABAJOS PUBLICADOS EN ESTA TESIS: .....	190

## CAPITULO 1

### 1.1. ANTECEDENTES

#### 1.1.1. La floricultura

La floricultura es una disciplina dentro de la horticultura (cultivo de plantas que se desarrollan en huertos y jardines), e incluye la producción y comercialización de flores para uso en canteros (petunias, violas o pensamientos, salvias, etc.), flores de corte con fines ornamentales (rosa, clavel, crisantemo, gladiolo, liliom, etc.), plantas de follaje con fines decorativos (potos, dieffembachia, crotón), y plantas con flor en macetas (crisantemo, azaleas, orquídeas, etc.) (Aguado y Alonso, 2014).

#### 1.1.2. La floricultura en el mundo

En un comienzo la floricultura era vista como un gasto innecesario solo para las clases sociales altas, esto cambio con la difusión del uso de plantas y flores en los ambientes de una casa, y también con el uso de estas en lugares públicos (oficinas, salas de reuniones, hoteles, etc.). La producción comercial de flores de corte empieza a expandirse a partir de 1930 y luego de la Segunda Guerra Mundial. En esa época empieza a surgir un concepto industrial de la producción en EEUU esto difunde a Europa y Japón, con cultivos bajo invernaderos en bloques que permite cultivar todo el año (Morisigue et al, 2012).

En la década del 70 esta producción crece a nivel mundial por varios factores, uno de ellos fue la aparición de los plásticos para cubiertas de los invernaderos, y otro fue el perfeccionamiento en el sistema de riego. También se mejoró la logística con el uso de vehículos refrigerados y el transporte en aviones. Otro aporte importante a esta disciplina fue el cultivo de tejidos y la producción de plantines en bandejas multiceldas, todo este avance llevó a que en el año 1990 sean numerosos los países que desarrollaron esta actividad económica (Aguado y Alonso, 2014; Morisigue et al, 2012).

La Demanda mundial de flores y plantas ornamentales está relacionada con el desarrollo económico de los países y el ingreso per cápita de su población.

El mercado internacional se concentra especialmente en Europa Occidental, América del Norte y Asia. Los principales consumidores son: a) Dentro de los países asiáticos Japón que recibe flores de China, Nueva Zelanda y Europa; b) En Europa, Alemania, Suiza, Francia y el Reino Unido; el principal abastecedor es Holanda; c) En América, es EEUU, Abastecido por Colombia en primer lugar y Ecuador en segundo (De Bogotá, C. D. C., 2015).

Uno de los países líderes en el mercado mundial de flores es Holanda, este país desde hace 100 años se dedica al cultivo y a la comercialización. Compran y venden flores a escala

internacional, siendo un centro de definición de precios y de distribución (Aguado y Alonso, 2014).

### **1.1.3. La floricultura en la Argentina**

En la Argentina la floricultura comercial comenzó a partir del siglo XX con Inmigrantes japoneses y alemanes en la zona norte del Gran Buenos Aires para producir plantas en macetas, y a partir de la década del 30 se desarrolló la producción de flores de corte, hasta el año 1970 fue la más desarrollada de Latinoamérica, pero ante la falta de políticas favorables y la poca adaptación al nuevo contexto mundial limitaron su desarrollo.

Nuestro País tiene un gran potencial para esta actividad por su diversidad de suelos y climas, si bien la producción esta escasamente diversificada en comparación a otros países, en cuanto a especies de flores de corte, aproximadamente 30 especies diferentes en AMBA y 20 para el interior del país, en otros países se encuentran más desarrollados con más de 100 especies. La comercialización en Argentina se podría incrementar agregando a la producción y a la venta de las especies ya existentes, la de flores tropicales y también la de follajes (Morisigue et al, 2012).

#### **La producción en Argentina por zonas:**

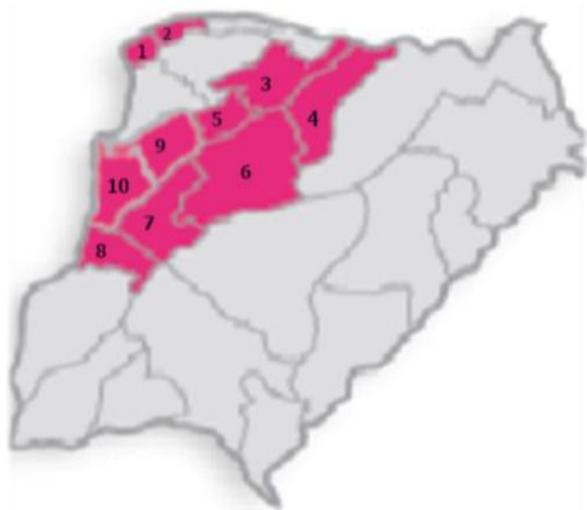
Se pueden diferenciar seis zonas en nuestro país, 1) *Buenos Aires*, 2) *Centro*: las Provincias de Santa Fé y Córdoba, 3) *Cuyo*: la Provincia de Mendoza, 4) *Patagonia*: las Provincias de Río Negro, Chubut y Santa Cruz, 5) *Noroeste*: las Provincias de Jujuy y de Salta, 6) *Noreste*: las Provincias de Corrientes, Misiones y Entre Ríos (Figura 1-1). La zona de Buenos Aires y de Santa Fé son las principales provincias productoras del país (Morisigue et al, 2012).

#### 1.1.4. Producción en Corrientes

En Corrientes desde 1980 se concentra una importante producción de plantas de interior, especialmente en el noroeste de la provincia. También en esta misma zona, se ha difundido la producción de flores de corte de mayor valor y de mayor demanda.

Los beneficios para esta producción en la provincia se deben a la ausencia de heladas o de bajas temperaturas en invierno, lo que permite reducir los costos de producción, al no ser necesario la calefacción para las plantas, y también porque la distancia es relativamente corta a los puntos de mayor consumo del país. (Morisigue et al, 2012).

La provincia de Corrientes debido a sus características de suelo y de clima se pueden cultivar numerosas flores de corte bajo cobertura (crisantemos, gerbera, jazmín, liliun) y a cielo abierto: gladiolo y jazmín. También Numerosas plantas ornamentales, como ser a) palmeras (a, Phoenix, Butia, Caryota), b) árboles (Chivato, Lapacho, Timbó, etc.), c) arbustos, d) plantines florales, e) plantas de interior y césped. Las hectáreas cultivadas en la provincia son de 148, de las cuales 85 hectáreas están destinadas al cultivo de flores y 63 hectáreas al cultivo de plantas ornamentales, (Corrientes Exporta, 2016).



**Figura 1.2.** Departamentos de la Provincia de Corrientes dedicadas a la floricultura: 1- Capital, 2-San Cosme, 3-Gral Paz, 4-San Miguel, 5-Mburucuya 6-Concepcion, 7-San Roque. 8-Lavalle, 9-Saladas, 10-Bella vista. Fuente: Corrientes Exporta, 2016



**Figura 1.1.** Principales zonas de producción de flores. Fuente: INTA 2012. En amarillo las zonas productoras.

*La producción de flores de corte se concentra dentro de la Provincia en el Departamento de Concepción, que está formado por las Localidades de Concepción, Santa Rosa, y los municipios de Tatacuá y Tabay. Esta región presenta una importante superficie de territorio cubierta por agua, los Esteros del Iberá, y otros esteros como los de Batel, Santa Lucia y parte del Mayolas.*

Mientras que *la producción de plantas ornamentales* tiene mayor distribución en los departamentos de San Cosme, Bella Vista, Saladas, Lavalle y Esquina, (Figura 1.2). (Corrientes

Exporta, 2016). En la figura 1.3 se puede ver el mapa con la región noroeste de la Provincia de Corrientes, es una zona denominada triángulo de la Capital, donde en el vértice está asentada la capital de la provincia. Se representa en celeste los cursos de agua de los ríos, lagunas, y una franja color arena en sentido de noreste hacia el sudoeste son los Esteros del Iberá.

Estos esteros están en la depresión que ha quedado del viejo cauce del Río Paraná, es la historia geológica de Corrientes de hace dos millones de años, antes de que este río tomara su cauce actual. Este humedal formado es característico de aguas poco profundas y una compleja asociación de flora y fauna (Klasman R., 2008).

El corredor productivo florícola de la provincia se encuentra entre  $S27^{\circ} 22'$  -  $S28^{\circ} 16'$  de latitud y  $O57^{\circ} 46'$  -  $O58^{\circ} 09'$  de longitud, todo referenciado al datum WGS 84. Dentro de esta Zona se destaca la localidad de **Santa Rosa** que dista 160 Km de la Capital y es una de las localidades proveedora de productos durante el invierno para el envío a otras regiones (Klasman R., 2008).

Esta localidad fue creada con fines agrícolas, en agosto del 1911, y en menor medida se dedicaron a la ganadería. Posteriormente la localidad siguió creciendo con la radicación de aserraderos, y con actividades de horticultura y floricultura. Las familias floricultoras comenzaron a producir a gran escala y convirtieron a Santa Rosa en la Capital Provincial del Gladiolo y la Flor. Sin embargo, en la actualidad, las industrias madereras son el principal motor para la economía local (Plan De Ordenamiento Territorial Santa Rosa, 2017).



**Figura 1.3.** Mapa de Corrientes, la zona de cultivo de flores (Klasman R., 2008)

### 1.1.5. Consideraciones generales

El cultivo de flores y plantas ornamentales como todos los cultivos utilizan agroquímicos para el control de sus plagas. Las plagas más comunes son insectos y ácaros, para tratar de controlar a estas antes de la siembra los productores acostumbran a realizar una aplicación preventiva, y posteriormente otra, durante el desarrollo de la planta. Para un manejo correcto de los pesticidas se deben considerar otros aspectos como ser factores ambientales, y factores biológicos o de salud, o sea se debe preconizar ante todo la conservación del ambiente y la biodiversidad, según los nuevos paradigmas de la ecología.

Para este objetivo la producción florícola debe racionalizar una técnica de control para reducir las poblaciones de ácaros e insectos bajo un manejo integral de plagas (MIP) y buenas

prácticas agrícolas (BPA). El éxito del MIP, exige el conocimiento de la biología, el comportamiento de las plagas y sus enemigos naturales, resistencia a los agroquímicos y técnicas de monitoreo, para decidir el momento oportuno y forma de control. (Gonzalez Luna et al, 2018).

El agroquímico a utilizar en su formulación además del principio activo (p.a.) contiene un coadyuvante, que son sustancias capaces de mejorar la actividad del p.a. y un componente para vehicularlo, estos mejoran el rendimiento del plaguicida es decir el movimiento del pesticida en la planta, la adsorción y penetración, reduciendo el fenómeno de deriva (Domènech X. y Peral J., 1010; INTAGRI S.C, 2017).

Generalmente el receptor del pesticida es el suelo desde allí puede ser repartido según sus propiedades fisicoquímicas a los diferentes medios, al medio hidrosférico si es soluble, o al medio atmosférico si es volátil.

Los pesticidas pueden asociarse a las partículas coloidales del suelo, lo cual implica su movilización hacia los diferentes medios y si son estables difundirán a diferentes lugares, incluso zonas alejadas de su aplicación. Además, debemos considerar su toxicidad, si esta es elevada aumentara el riesgo para el hombre y otros seres vivos, es decir a la biodiversidad de especies (Domènech X. y Peral J., 1010).

## **1.2. PLAGUICIDAS**

### **Definición de Plaguicidas**

Para la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación) se define los plaguicidas como «cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte» (FAO, 1996).

Según EPA (La Agencia de Protección del Medio Ambiente, Environmental Protection Agency) la definición de “un pesticida es cualquier sustancia o mezcla de sustancias cuyo objetivo es: -Prevenir, destruir, repeler o controlar una plaga - Utilizarlo como regulador de

crecimiento de plantas, defoliante o desecante. - Utilizarlo como estabilizador de nitrógeno” (EPA, 2020).

**Los plaguicidas se clasifican de diferentes maneras:**

- Según la especie a combatir: insecticidas, herbicidas, fungicidas, acaricidas, rodenticidas, nematocidas, etc.
- Según el destino de su aplicación pueden considerarse: - Pesticidas de uso fitosanitario, de uso ganadero, de la industria alimentaria, de uso doméstico, etc.
- Según su vía de acceso al organismo: Ingestión, Contacto, Inhalación
- Según su composición química, ver el ítem 1.2.1.3
- Según su toxicidad:

“La clasificación se basa principalmente en la toxicidad aguda oral y dérmica para la rata, ya que estas determinaciones son procedimientos estándar en toxicología. El valor LD<sub>50</sub> es una estimación estadística del número de mg de tóxico por kg de peso corporal requerido para matar al 50% de una gran población de animales de prueba. Cuando el valor dérmico LD<sub>50</sub> de un compuesto es tal que lo colocaría en una clase más restrictiva de lo que indicaría el valor oral de LD<sub>50</sub>, el compuesto siempre se clasificará en la clase más restrictiva.

Es deseable que los datos toxicológicos se encuentren disponibles por el fabricante para cada formulación. Sin embargo, si no se pueden obtener dichos datos, la clasificación puede basarse en cálculos proporcionales a partir de los valores LD<sub>50</sub> del ingrediente o ingredientes técnicos, de acuerdo con la siguiente fórmula” (World Health Organization & International Programme on Chemical Safety, 2010):

$$\frac{\text{LD50 ingrediente activo} \times 100}{\text{Porcentaje de ingrediente activo en la formulación}}$$

**Tabla 1.1.** Clasificación Toxicológica y Etiquetado de Plaguicidas de Acuerdo a La OMS (2009). Fuente: The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009.

Clase toxicológica	Frase de advertencia	LD <sub>50</sub> para la rata (mg/kg peso corporal)	
		Oral	Dermal
Ia	Extremadamente peligrosos	< 5	< 50
Ib	Altamente peligrosos	5-50	50-200
II	Moderadamente peligrosos	50-2000	200-2000
III	Ligeramente peligrosos	> 2000	> 2000
U	Productos que normalmente no presentan peligro	5000 o mayor	

### 1.2.1. Dinámicas de los plaguicidas

#### 1.2.1.1. Distribución e Interacciones en el suelo

Debido al crecimiento continuo de la población mundial y la necesidad de mayor producción de alimentos se han incrementado el uso de los plaguicidas, esta situación si bien aumento los rendimientos de los cultivos al combatir las plagas, se presentaron los inconvenientes de la contaminación del suelo, agua y atmosfera. Para reducir los efectos dañinos de la contaminación medioambiental es necesario conocer y estudiar el comportamiento y la dinámica de los plaguicidas en el suelo.

Los plaguicidas llegan al suelo de varias maneras: i- por aplicación directa al suelo como es el caso de los herbicidas, ii- por la acción del viento, lluvia o agua de riego desde una parte aérea de la planta, como es el caso de los insecticidas, o iii-con partes de la planta tratada cuando caen al suelo (De Compostaje, R. E., 2014).

Ya en el ambiente edáfico el plaguicida sufre una serie de procesos que determina su dinámica, a estos procesos se los puede dividir en los que únicamente hacen que se muevan de una fase a otra o que se muevan dentro de una misma fase, son los de **1- transferencia o transporte**, y procesos de **2-transformación o degradación**, son los que producen un cambio en su estructura química, dando lugar a metabolitos que pueden tener mayor, menor o igual toxicidad, (De Compostaje, R. E., 2014).

El plaguicida ya en el suelo por los diferentes procesos de **transportes o transferencia** se puede distribuir en las fases líquida, sólida y gaseosa (Fig. 1.4):



**Figura 1.4.** Distribución de los plaguicidas en el ambiente

a) En la fase líquida los plaguicidas están disponibles para ser degradados, o transportados por el agua hacia horizontes más profundos del suelo por un movimiento vertical, *lixiviación*, o arrastrados en forma horizontal por *escorrentía* o escurrimiento superficial que los llevar a ambientes acuáticos.

b) En la fase sólida son retenidos mediante enlaces con los coloides orgánicos (materia orgánica), o con enlaces inorgánicos (con la arcilla del suelo). Desde aquí los plaguicidas pueden ser transportados por el agua o por el viento. c) En la fase gaseosa, cuando se *volatilizan* desde el suelo o desde el agua se incorporan a la atmosfera, (Aparicio V. et al., 2015).

Dentro de los procesos de **transferencia** tenemos 1- Adsorción - desorción, 2 - Absorción, y los ya mencionados 3- Lixiviación, 4-Escorrentía, y 5-Volatilización.

Y dentro de los Procesos de **transformación o degradación**: 6-descomposición química, 7- descomposición biológica, y 8- Fotodegradación. Como consecuencia de estos procesos hay pérdidas de la actividad de los plaguicidas e incluso pueden ser trasladados a zonas lejanas de su aplicación, por dispersión por el viento (De Compostaje, 2014).

Cuál de estos procesos predominen va a depender de las propiedades físico-químicas de los plaguicidas y de las características del suelo.

### 1.2.1.2. Las propiedades de los plaguicidas

Debido a que cada plaguicida tiene diferente comportamiento en el ambiente para su diseminación, con el fin de conocer sus posibles efectos ambientales debemos estudiar varios parámetros.

Las propiedades físico-químicas del plaguicida van a determinar su dinámica en el suelo, es decir del análisis de las propiedades podemos inferir el destino potencial en el ambiente. Las principales propiedades a tener en cuenta son:

#### 1.2.1.2.1. Estructura química

Las moléculas de los plaguicidas pueden ser sintéticas orgánicas e inorgánicas, a su vez según su constitución química, los plaguicidas pueden dividirse en grupos distintos, se mencionarán algunos ejemplos a continuación:

- **Compuestos organoclorados**: DDT, Metoxicloro, Clordano, Dicofol, BHC/HCH, Aldrin, Endosulfan, Heptacloro.
  - **Compuestos organofosforados**: Paration, Malation, Monocrotofós, Clorpirifos, Quinalfos, Forato, Diazinon, Fenitrotión, Acefato, Dimetoato, Fentiún.
  - **Carbamatos**: Aldicarb, Oxamilo, Carbarilo, Carbofuran, Carbosulfán, Metomilo, Metiocarb, Propoxur, Primidicarb.
  - **Piretroides**: Aletrinas, Deltametrina, Resmetrina, Cipermetrina, Permetrina, Fenvalerato, Piretro;
  - **Neonicotinoides**: Acetamiprid, Imidacloprid, Nitenpiram, Tiametoxan.
  - **Compuestos de organoestaño**: Acetato de Trifenilestaño, Cloruro de Trivenilestaño, Hidróxido de Tricilohexilestaño; Azociclotina.
  - **Compuestos organomercuriales**: Cloruro de Etilmercúrico, Bromuro de Fenil Mercurio;
  - **Fungicidas ditiocarbamados**: Zineb, Maneb, Mancozeb, Ziram.
  - **Compuestos de benzimidazol**: Benomil, Carbendazim, Tiofanato de Metilo;
  - **Compuestos de clorfenoxi**: 2,4-D, TCDD, DCPA, 2,4,5-T, 2,4-DB, MCPA, MCPP;
  - **Dipiridilios**: Paraquat, Diquat,
  - **Diversos**: DNOC, Bromoxilo, Simazina, Triazamato
- (Rodríguez-Eugenio, McLaughlin, y Pennock, 2019)

#### 1.2.1.2.2. Solubilidad en agua

La solubilidad indica la cantidad de un compuesto disuelto en agua (en este caso el pesticida), se expresa en  $\text{mg. L}^{-1}$  o  $\text{Kg.m}^{-3}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ . La solubilidad de un plaguicida en agua es un factor a tener en cuenta para inferir si va a ser eliminado de la zona de contaminación, los compuestos con un alto grado de solubilidad van a ser disipados con mayor facilidad ya sea por lixiviación o escurrimiento hacia aguas subterráneas (Aparicio, V. et al., 2015).

#### 1.2.1.2.3. Lipofilicidad

Se representa como la relación entre la afinidad de un compuesto por la fase acuosa y la fase lipídica, esta propiedad se puede evaluar usando el *Coefficiente de Partición octanol/agua* (Kow), que es la relación entre la concentración de un plaguicida en octanol, que representa a los tejidos grasos de la biota o a la materia orgánica del suelo, y la concentración del mismo compuesto en el agua. Por lo tanto, el Kow es un indicador del potencial toxicológico que tiene un compuesto para adsorberse a suelos y sedimentos y a los tejidos grasos de los organismos vivos. Los compuestos con un valor de Kow alto (es decir fácilmente solubles en octanol y menos solubles en agua) se acumulan en los organismos, este índice es muy apropiado para estudiar la bioacumulación (Ongley, E. D., 1997).

#### 1.2.1.2.4. Volatilización

Es la capacidad o tendencia de un plaguicida a pasar del estado líquido al estado gaseoso. Esta propiedad se mide a través de la *Constante de Henry (H)*, que depende de la presión de vapor del plaguicida, a un alto valor de la presión de vapor de este, H será mayor y un valor alto de H indica que un plaguicida tiene un potencial elevado para volatilizarse desde el suelo a la atmósfera. Además, este proceso está influenciado por la humedad del suelo, o de las plantas, y la distribución de los residuos, también por el viento (deriva) y la temperatura (Morell, I., Candela L., 1998).

#### 1.2.1.2.5. Persistencia

Se denomina persistencia a la propiedad del plaguicida de conservar sus características físicas, químicas y funcionales en el suelo, durante un período limitado de tiempo, luego de ser aplicado. Se calcula a través del Tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), el cual representa el tiempo que tarda en alcanzar la mitad de la concentración inicial. La persistencia del compuesto está fuertemente ligada a procesos de degradación tales como fotodescomposición, hidrólisis, degradación microbiana y oxidoreducción. De este modo, los plaguicidas con mayor  $t_{1/2}$  son

altamente persistentes en el ambiente y su consecuencia dependerá de su toxicidad y de su biodisponibilidad (Aparicio, V., et al., 2015).

Por definición los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) son resistentes a la degradación en el suelo debido que pueden interactuar por diversos mecanismos, por adsorción, hidrofobicidad o tener una estructura química resistente a la degradación microbiana (Rodríguez-Eugenio, N., McLaughlin, M. y Pennock, D., 2019).

#### **1.2.1.2.6. Capacidad de adsorción a partículas del suelo**

En la interfase sólido-agua existen diferentes procesos como ser: sorción, intercambio iónico, otras interacciones químicas y también reparto de especies, que suceden entre los medios hidrosférico y edáficos de los sistemas terrestres. Estos fenómenos que ocurren en la interfase de separación serán mayores cuanto mayor sea la superficie de contacto, en este sentido las partículas más finas en el agua ofrecerán mayor área en relación con su volumen, que las partículas mayores que pueden sedimentar fácilmente. A la fracción arcillosa y al material húmico coloidal se los denomina *coloides del suelo* estos forman suspensiones coloidales, fase dispersa el sólido y medio de dispersión el líquido, este sistema coloidal es muy estable y por lo tanto son importantes en la movilización de contaminantes (Domènech X. y Peral J., 1010).

La *adsorción* es un proceso mediante el cual las moléculas de una sustancia interaccionan con el sólido (suelo), y quedan retenidas durante un tiempo. Estas pueden ser de naturaleza química como el enlace iónico y de puente de Hidrógeno, o físicas como fuerzas de Van Der Waals (Rodríguez-Eugenio, McLaughlin, y Pennock, 2019).

La capacidad de adsorción a partículas del suelo se evalúa a través del *Coefficiente de distribución  $K_d$* , y representa la concentración del plaguicida adsorbido por el suelo dividido la concentración del plaguicida en la solución en equilibrio con este, por lo tanto, cuando mayor es el valor de  $K_d$  significa que está más adsorbido el plaguicida al suelo.

La determinación del  $K_d$  para cada plaguicida se lo puede calcular en forma experimental, para ello se realiza diferentes diluciones de un plaguicida en contacto con una cantidad determinada de suelo, esta mezcla se agita en forma continua a una determinada temperatura. Luego, se calcula la relación entre la concentración del plaguicida en la fase acuosa ( $\text{mg. L}^{-1}$ ) y la concentración del plaguicida que ha sido adsorbido al suelo ( $\text{mg. Kg}^{-1}$ ). Los valores de  $K_d$  calculados para cada plaguicida varían en función de las propiedades de los suelos, entonces para normalizar los  $K_d$  y poder realizar comparaciones se lo relaciona con el contenido de materia orgánica del suelo, de allí surge la constante de adsorción al carbono orgánico  $K_{oc}$ , esta constante se puede calcular en todo tipo de suelo en las unidades de volumen por masa ( $\text{L. Kg}^{-1}$ )

Estos parámetros  $K_{oc}$ ,  $K_d$ , también con el  $t_{1/2}$  y solubilidad, son utilizados como indicadores de potencial de disipación. Cuando tenemos valores bajos de  $K_d$  es mayor potencialmente la pérdida por lixiviación, y para valores altos probablemente las pérdidas serán por erosión del suelo. El  $K_{oc}$  es especialmente útil para plaguicidas no ionizables, que se adsorben directamente sobre la materia orgánica del suelo (Aparicio, V., et al., 2015).

**Constante de disociación (pKa):** En respuesta al pH del suelo las moléculas o iones de plaguicidas pueden variar su estado de oxidación, pasar de cationes a neutros o aniones, pueden tomar o ceder protones, es decir que el pH del suelo interfiere en la adsorción. Cuanto más próximo sea el pKa al pH del suelo este estará más protonado, aumentando la capacidad de adsorción. Como así también la presencia o ausencia de oxígeno modificara el estado de oxidación de las moléculas o iones (Rodríguez-Eugenio, McLaughlin, y Pennock, 2019 y Aparicio, V., et al., 2015).

Cuando hay un equilibrio entre las fases sólida y líquida a una temperatura determinada, la relación entre las concentraciones de la especie química en las fases sólida y acuosa se denomina *isoterma de sorción*. La mayoría de las isotermas de sorción obedecen a la forma  $C_{i,s} = K \cdot C_{i,A}^n$ , se las obtiene al graficar la concentración de un plaguicida retenido en un sólido y la concentración remanente en el líquido. Estas isotermas nos ayudan a describir el proceso y a interpretarlo, la mayoría de los plaguicidas se ajustan al modelo de adsorción empírico de Freundlich o al modelo de Langmuir (se volverá sobre los modelos en capítulo 3) (Domènech X. y Peral J., 1010).

### 1.2.1.3. Biodisponibilidad, Movilidad y Degradación

En el suelo los plaguicidas sufren diferentes procesos como ya se mencionó anteriormente en el ítem 1.2.1.1., en la dinámica de los plaguicidas y los procesos de transferencia y de transformación. En la superficie la degradación del plaguicida depende de varios procesos tales como foto-degradación (reacciones fotolíticas), de oxidoreducción, hidrólisis química, y transformación por los microorganismos del suelo, los más importantes son los producidos por las bacterias y los hongos. La degradación microbiana de un plaguicida en el suelo es afectada por las propiedades físicas y químicas del mismo, liberando en su degradación subproductos que pueden variar en su toxicidad y movilidad del compuesto original. Solo su mineralización, en la que se produce  $H_2O$ ,  $CO_2$  y otros minerales, asegura la reducción o eliminación de los efectos tóxicos de los plaguicidas en el agua.

Si se lograra identificar a los microorganismos que sean capaces de degradar a un plaguicida específico, podrían ser utilizados en técnicas de biorremediación de suelos, también influye en estos procesos si las condiciones de degradación son aeróbicas o anaeróbicas (Rodríguez-Eugenio, N., McLaughlin, M. y Pennock, D., 2019, y Raymond et al., 2001).

#### 1.2.1.4. Bioacumulación o bioconcentración

Estos son términos utilizados para describir el aumento en la concentración de una sustancia, en un organismo en relación con la concentración de esa misma sustancia en el medio circundante.

La magnitud de la *bioconcentración* que se expresa como el factor de bioconcentración (FBC), es la medida de la capacidad de una sustancia presente en un medio para acumularse en los tejidos de los organismos. Se calcula como cociente entre la concentración de la sustancia en los tejidos, en el equilibrio, y la concentración en el medio. Se produce acumulación cuando FBC es mayor que 1 (Repetto, 1988). Depende mucho de la característica hidrofóbica interpretada por el coeficiente de partición octanol-agua (Kow) del plaguicida y del contenido de lípidos del organismo.

La *bioacumulación* se refiere al aumento en la concentración dentro del organismo a través de diferentes medios (respiración, ingesta de alimentos y piel). Otro término relacionado con estos es el de *biomagnificación*, en el que la concentración del plaguicida en los tejidos del organismo aumenta conforme el plaguicida pasa a través de dos o más niveles tróficos.

El criterio utilizado por el Convenio de Estocolmo establece que se tomarán como bioacumulables aquellas sustancias con un log Kow mayor a 5 (Torri, 2015).

### 1.3. SUELOS

#### 1.3.1 Composición del suelo.

El **suelo**, que es la parte superficial de la litosfera, es un medio multifásico está compuesto por una mezcla de minerales, materia orgánica, organismos vegetales y animales, aire y agua.

Esta capa delgada se ha formado por la desintegración de las rocas que constituyen la corteza terrestre y que afloran a la superficie, estos procesos se han llevado a cabo muy lentamente a través del tiempo. Las rocas por la acción del agua, los cambios de temperatura, el viento, es decir por cambios físicos y también por los químicos que ocurren en la intemperie, se disgregan en rocas más pequeñas, proceso llamado *meteorización*, (Domènech X., Peral J., 2010; y FAOSTAT).

Las rocas que constituyen la corteza terrestre son de tres tipos, 1- rocas ígneas, formadas por la cristalización del magma fundido, 2-rocas sedimentarias, formadas por el depósito del material sedimentario, y 3- las rocas metamórficas que derivan de las anteriores después de sufrir procesos químicos a elevadas presiones y temperaturas. Estas rocas primero sufren la *meteorización mecánica*, los repetidos ciclos de cambio de temperatura y

presión, llevan a ocasionar tensiones interfaciales que favorece la disgregación de la roca, de allí provienen los *minerales primarios*. Estos fragmentos menores sufren reacciones químicas que llevan a transformaciones en *minerales secundarios*, a este proceso se lo llama *meteorización química*, y los agentes que lo causan son agua, oxígeno, dióxido de carbono y compuestos orgánicos acomplejantes. Los minerales como vimos provienen en su mayor parte de las rocas madres, pero estos pueden también provenir del arrastre ocasionado por el agua y el viento desde zonas erosionadas (Domènech X., Peral J., 2010).

Aparte del suelo que es la *fase sólida*, tenemos dos fases más la gaseosa y la líquida, el *aire y agua* que están en los poros, estos son los espacios entre las partículas de suelo que se producen por las irregularidades de su forma y tamaño. El agua que está contenida en los espacios más grandes drena más fácilmente que la que está contenida en los poros pequeños que es retenida más fuertemente, por lo tanto, hay una interacción muy fuerte entre el tipo de suelo y la retención de agua. Por ejemplo, en el suelo arcilloso como el poro es muy pequeño el agua es retenida fuertemente, y cuando el suelo se satura de agua, cambia sus propiedades, además no contiene el aire suficiente para el crecimiento de la mayoría de las plantas, una excepción es el cultivo de arroz que crece en este tipo de suelos (Manahan S. E., 2007).

### 1.3.2. La fase sólida

Las plantas y animales que crecen y mueren son descompuestos por los microorganismos, y son transformados en materia orgánica, es decir los residuos de la biomasa, sobre todo de origen vegetal son el material original que compone la materia orgánica del suelo (**MOS**). Estos residuos de biomasa vegetal están formados por un 70% por material *celulósico*, son los que se degradan primero, y por un 18 % de *lignina* que demora más en degradarse, el resto son diversos compuestos poliméricos: proteínas, azúcares, pigmentos, etc. Debido a que la lignina es estable en el suelo, y su descomposición es más lenta, van sufriendo diversas transformaciones hasta la obtención de un material denominado **material húmico o humus** (del análisis elemental contiene carbono de un 45% a 55%, de un 30-45 % de oxígeno, de un 3-6 % de hidrogeno, de un 1-5 % de nitrógeno, y 0,1 % de azufre). Al humus si lo tratamos con una disolución alcalina se pueden extraer dos fracciones, una la que se solubiliza son los *ácidos húmicos y fúlvicos*, y otra que es la fracción insoluble denominada *humina* (Domènech X., Peral J., 2010).

Los suelos evolucionados presentan un perfil formado por capas distintivas llamadas **horizontes** con profundidad creciente también hay variaciones en las capas horizontales que son típicas de todos los suelos, estas capas del suelo tienden a variar de un lugar a otro en el número, grosor, color, y características físicas y químicas. Las capas principales son horizontes llamados *dominantes*, y se los nombra con letras mayúsculas, estos se pueden subdividir en capas más delgadas llamadas *subhorizontes*, Para designar los subhorizontes

se añade un número a la letra del horizonte dominante, esta clasificación se hace en cada horizonte dominante, en orden descendente. Por ejemplo, el horizonte dominante B puede subdividirse en los subhorizontes B1, B2, B3).

En general un suelo puede presentar los siguientes horizontes: *Horizonte O* es el más superficial y está constituido por materia orgánica fresca, parcialmente degradada, y materia orgánica resistente; *Horizonte A*, esta capa contiene finas partículas orgánicas, también partículas de la fracción arenosa, y además es una capa que está bien oxigenada, por estas características es un horizonte permeable a los iones y las partículas de arcilla que están sometidos a lixiviación y a percolación. El *Horizonte B*, o subsuelo, esta recibe los materiales lixiviados de la capa superior, predomina la fracción arcillosa, es una zona de depósito. Y el *Horizonte C* está formado por las rocas originarias fragmentadas pero que no han sido meteorizadas químicamente (Manahan S. E., 2007; Domènech X., Peral J., 2010; FAOSTAT).

### 1.3.3. Textura del suelo

La textura indica el contenido relativo de partículas de diferente tamaño, como la arena, el limo y la arcilla, en el suelo. La textura tiene que ver con la facilidad con que se puede trabajar el suelo, la cantidad de agua y aire que retiene y la velocidad con que el agua penetra en el suelo y lo atraviesa (FAO, 1996).

La fase sólida del suelo, como ya se mencionó anteriormente, sufre los procesos de meteorización y se va conformando con partículas de distintos tamaños y composición, la fase sólida mineral se pueden diferenciar según su tamaño cuatro fracciones de material de mayor a menor tamaño: Grava, Arena, Limo, y Arcilla.

El tamaño de las partículas en cada fracción nos indica el grado de meteorización, la grava está menos meteorizadas, formada principalmente por ortosilicatos, estables y poco reactivos. En cambio, la arcilla está formada por minerales muy meteorizados con óxidos y silicatos laminares que son más reactivos, y la capa intermedia, el limo formado por una mezcla de ambos. La proporción de estas fracciones determina en gran parte la textura del suelo (Domènech X., Peral J., 2010).

En el Tabla 1.2 se encuentra la clasificación de las partículas de menor tamaño por el sistema americano (USDA), y por el sistema Internacional, no se encuentra la grava cuyo tamaño es mayor de 2 mm.

**Tabla 1.2.** Clasificación de los diversos tamaños de partículas (Millán F., Hétier J. Métodos de análisis del suelo)

Fracción	Tamaño (Sistema americano)	Tamaño (Sistema internacional)
Arcilla	< 2 $\mu\text{m}$	< 2 $\mu\text{m}$
Limo	2 $\mu\text{m}$ - 50 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$ - 20 $\mu\text{m}$
Arena muy fina (AMF)	50 $\mu\text{m}$ – 100 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$ - 200 $\mu\text{m}$
Arena fina (AF)	100 $\mu\text{m}$ - 250 $\mu\text{m}$	
Arena Media (AM)	250 $\mu\text{m}$ – 500 $\mu\text{m}$	
Arena gruesa (AG)	500 $\mu\text{m}$ - 1000 $\mu\text{m}$	200 $\mu\text{m}$ – 2000 $\mu\text{m}$
Arena muy gruesa (AMG)	1 mm - 2 mm	

El método del *triángulo textural* se basa en el sistema que aplica el USDA, y consiste en la separación de las partículas del suelo en varias fracciones separadas por diámetros de

partículas y la determinación de la proporción relativa de cada una de esas fracciones, Figura 1.5.

Con los datos de las fracciones de diferente tamaño y los porcentajes en que se encuentran en una muestra de suelo, utilizando el triángulo textural podemos determinar la textura de la muestra de suelo. Para ello vaya a la base del triángulo y busque el porcentaje de arena, siga una línea en sentido ascendente hacia la izquierda, allí halle el porcentaje de arcilla a lo largo del lado izquierdo del triángulo, y siga la línea horizontal hacia la derecha, hasta que encuentra la línea que representa la arena, este punto (llamamos 0) indica la textura de la muestra de suelo. Compruebe si este punto corresponde al porcentaje de limo de su muestra siguiendo una línea ascendente hacia la derecha del triángulo (FAOSTAT).

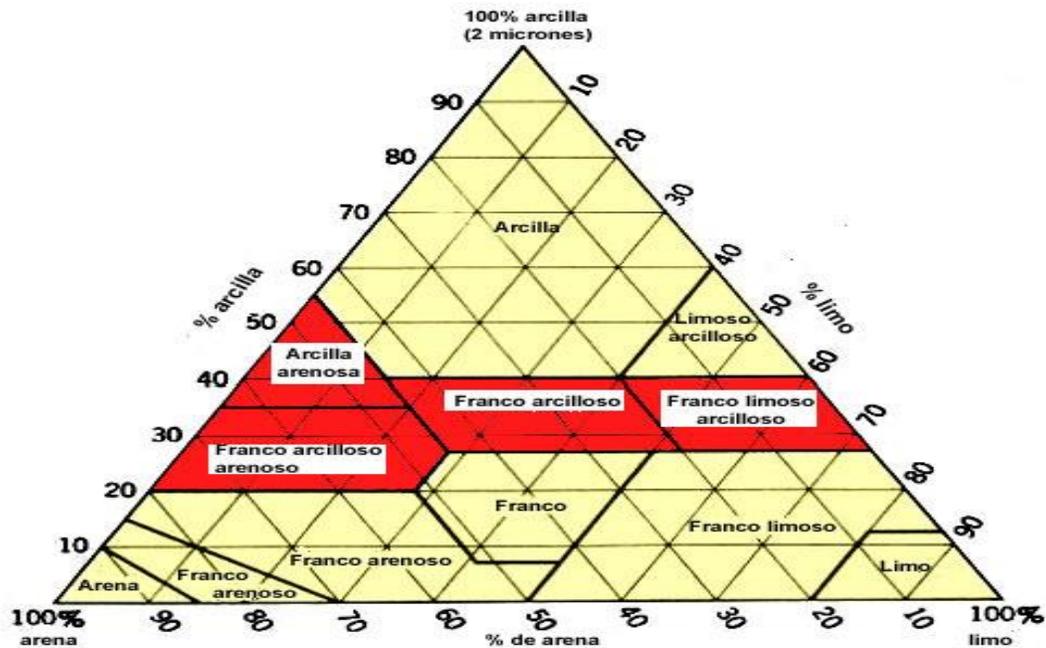


Figura 1.5: Diagrama triangular de las clases texturales básicas del suelo según el tamaño de las partículas, de acuerdo con el USDA

## 1.4- PLAGUICIDAS PIRETRINAS Y PIRETROIDES

### 1.4.1. Piretrinas

Las *piretrinas* son insecticidas vegetales naturales que se extraen de las flores secas *Chrysanthemum cinerariaefolium* (fam. Compositae). El *piretro* o *pelitre* es una mezcla de sustancias químicas, hay seis sustancias en este grupo que tienen propiedades de insecticidas, y se encuentran en las flores de crisantemos. Ya en Asia en los años 1800, se



**Figura 1.6:** Planta completa de piretro (Verdugo, et.al., 2000)

utilizaba el piretro para matar garrapatas, e insectos, como los mosquitos y las pulgas. En las flores molidas, el piretro tiene la apariencia de polvo de color canela, mientras que el extracto crudo es un líquido con la apariencia de almíbar. Las piretrinas son poco solubles en agua, pero se disuelven en solventes orgánicos, tales como alcohol, hidrocarburos clorados, y querosén (ATSDR, 2014).

Después de la Segunda Guerra Mundial, y ante la preocupación creciente por los daños que al ambiente le ocasionaba el DDT, se difundió el uso de las piretrinas por su eficacia comprobada como insecticida, y su baja toxicidad en los animales de sangre caliente y el hombre (Thijssen, 1998).

Las plantas de *piretro* crecen en forma silvestre en la costa de la ex -Yugoslavia. En el año 1929 se importaron las semillas y se sembraron en Kenia, convirtiéndose en el mayor productor de piretro, situación que continua en la actualidad, abarcando el 50 % de la producción mundial, (Thijssen, 1998).



**Figura Nº 1.7:** Cosechando flores de piretro, (foto, Thijssen, 1998)

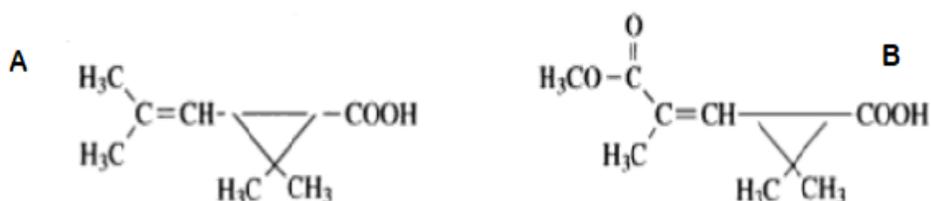
El piretro es una hierba perenne de flores blancas con amarillo que crece hasta una altura de 60 cm, Figura 1.6. Las piretrinas se concentran en las flores a un nivel de 1 a 2 % de su peso seco, cuando se las siembre en terrenos de mayor altitud el contenido de piretrinas es mayor.

Las flores se cortan a mano, generalmente por mujeres y niños,

Figura 1.7, esto ocasiona una demanda de mucha mano de obra situación que provocó que haya disminuido su cultivo en algunas partes del mundo (Thijssen, 1998).

#### 1.4.1.1. Composición Química

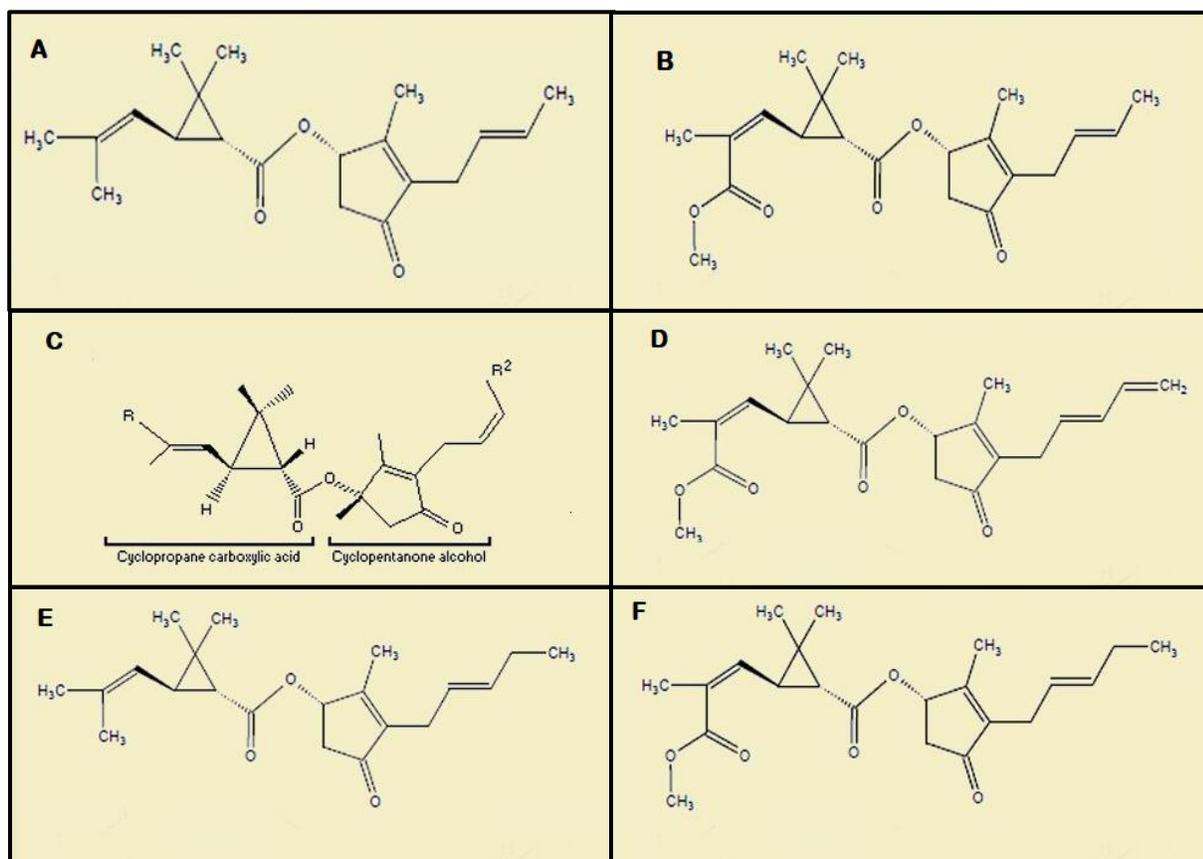
La identificación completa de los principios activos de los extractos de flores de piretro solo fue posible en el año 1960, son ésteres derivados del ácido crisantémico y del ácido pirétrico con tres alcoholes, retrolonas, llamadas piretrolonas, cinerolona y jasmolona. En la Figura 1.8 se puede ver la estructura de los ácidos crisantémico y pirétrico.



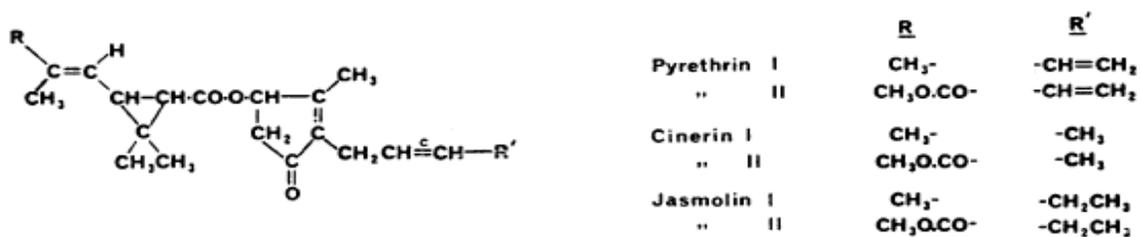
**Figura 1.8:** Estructura de los ácidos crisantémico A y ácido pirétrico B, (Yúfera, 1995).

Con la identificación de los 6 compuestos, se siguió con el estudio de las configuraciones espaciales hasta 1969 que se las conoció, ellos son: Piretrina I y II, Cinerina I y II, y Jasmolina I y II. La mayor toxicidad la posee la Piretrina I, (Verdugo, et. al., 2000 y Nudelman N., 2004).

Las estructuras de estos compuestos se pueden observar en la Figura 1.9 y 1.10.



**Figura 1.9** Diagramas de las estructuras de las Pyrethrins A) cinerin I, B) cinerin II, C) pyrethrin I, D) pyrethrin II, E) Jasmolin I, F) Jasmolin II (Lewis, et.al., (2016)



**Figura 1.10:** Estructura de las piretrinas naturales, cuando se sustituyen R y R' tenemos los distintos compuestos (Elliott, M., 1971).

Las piretrinas se usan a menudo en insecticidas caseros y en productos para controlar insectos en animales domésticos o el ganado. Estas se degradan rápidamente en el ambiente, especialmente cuando se exponen al aire y a la luz solar, perdiendo su actividad. Por este motivo no se los usan para la agricultura en cultivos a la intemperie, si para invernaderos, y también en un porcentaje menor para uso en humanos como repelente de mosquitos, y en shampoo, crema o aerosoles contra la pediculosis y como antisárbico (Verdugo, et. al., 2000).

#### 1.4.2. Piretroides

Los piretroides son variantes sintéticas de las piretrinas, pero con menor costo y mayor estabilidad, los primeros fueron los llamados *piretroides de primera generación*, son derivados del ácido crisantémico como ejemplos tenemos la *aletrina* y *resmetrina*, estos tampoco son muy estables.

Posteriormente en estudios realizados en Japón e Inglaterra, en los años 70, modificaron la estructura del ácido crisantémico, los dos metilos adyacentes al doble enlace, se reemplazaron por el 3-fenoxibencílico o su cianhidrina, con esta estructura aparecieron varios piretroides muy usados hasta el día de hoy: cipermetrina, deltametrina, permetrina. Luego agregando átomos de Flúor se obtuvieron a la cihalotrina y ciflutina, estos son piretroides fotoestables y se los denominó *piretroides de segunda generación* (Nudelman N., 2004).

La actividad de insecticida de las moléculas de los piretroides son estereoespecíficas, es decir varía con el tipo de isómeros. Hay diferentes tipos de isómeros, cuando los isómeros están constituidos por los mismos tipos de átomos unidos en la misma secuencia, pero con diferente orientación en el espacio, los compuestos de este tipo se llaman **estereoisómeros**.

Los estereoisómeros se pueden clasificar en a) *isómeros geométricos, cis- trans*, tienen diferentes propiedades físicas, químicas, de solubilidad y pueden ser separados por técnicas convencionales; b) *enantiómeros o isómeros ópticos*, dos compuestos son como la imagen en el espejo una del otro, pero no son superponibles, tienen las mismas propiedades físicas, químicas y de solubilidad, únicamente se diferencian en que desvían el plano de vibración de la luz polarizada en diferente dirección, (D) y (L) derecha-izquierda, o dextro- levo, estos también pueden representarse por los signos (+) y (-), o (R) y (S) ; c) *diasterómeros*, cuando el par de isómeros no son la imagen exacta en el espejo, tienen propiedades físicas diferentes, como punto de ebullición y punto de fusión. Tanto los enantiómeros como los diasterómeros pueden tener diferentes propiedades de insecticida y diferente toxicidad (ATSDR, 2014).

Por su estructura los piretroides presentan numerosos isómeros ópticos y geométricos, se estudiaron y sintetizaron los isómeros con mayor actividad como insecticida. En general se puede decir que los isómeros cis son más activos que los trans, posiblemente por su orientación espacial que favorece las interacciones con sus receptores, pero se ha observado que en otros casos como los crisantematos, aletrina y resmetrina, las formas trans resultaron

más efectivas. Además, otro aspecto a tener en cuenta en la selección del isómero del piretroide a utilizar, es la especie de insecto a la cual se desea eliminar, este es un factor importante a tener en cuenta, y si se va a utilizar en el hombre (como por ejemplo en la pediculosis) o en mamíferos, el riesgo toxicológico del isómero trans generalmente es menor. Durante las décadas del 80 y del 90 surgieron los piretroides enriquecidos con el isómero de mayor actividad, a estos se los denominaron *piretroides de tercera generación*, ejemplos: alfacipermetrina, betacipermetrina, zetaipermetrina, lambdacihalotrina, betaciflutina. Estos tipos de plaguicidas reducen el impacto de contaminación ambiental, por su acción es específica de especie de insecto y huésped (Nudelman N., 2004).

#### **1.4.2.1. Características de algunos Piretroides y su Toxicidad**

Los piretroides residuales que no hayan sido degradados por el sol en las zonas agrícolas, son removidos del aire por la lluvia y la nieve. Estos plaguicidas por su toxicidad para los peces no son rociados en el agua, aun así, por escorrentía o por la acción de las lluvias igualmente pueden alcanzar las lagunas, ríos y arroyos. Estos compuestos no son muy móviles y se adhieren fuertemente al suelo, por esta razón no pueden ser Lixiviados a aguas subterráneas, tampoco son incorporados fácilmente por las raíces de las plantas y de la vegetación. De igual manera como se los rocían sobre las plantas, se los encuentran en hojas, frutas y hortalizas, sobre todo algunos de los piretroides nuevos pueden persistir en el ambiente durante meses antes de ser degradados.

En el hombre las piretrinas y los piretroides generalmente ingresan al cuerpo por ingestión, por vía oral en alimentos contaminados, también por inhalación con el aire, y dérmica por contacto a través de la piel. Estas sustancias son eliminadas rápidamente principalmente en la orina, pero también en las heces y el aliento. La concentración de estos en la orina crece a medida que la exposición aumenta, si los niveles de exposición son muy altos, o si la exposición es prolongada, las piretrinas y los piretroides pueden acumularse en el tejido graso y pueden permanecer en el cuerpo por un tiempo más prolongado. Algunos tipos de piretroides también pueden ser retenidos durante mucho tiempo en la piel y el cabello (ATSDR, 2014).

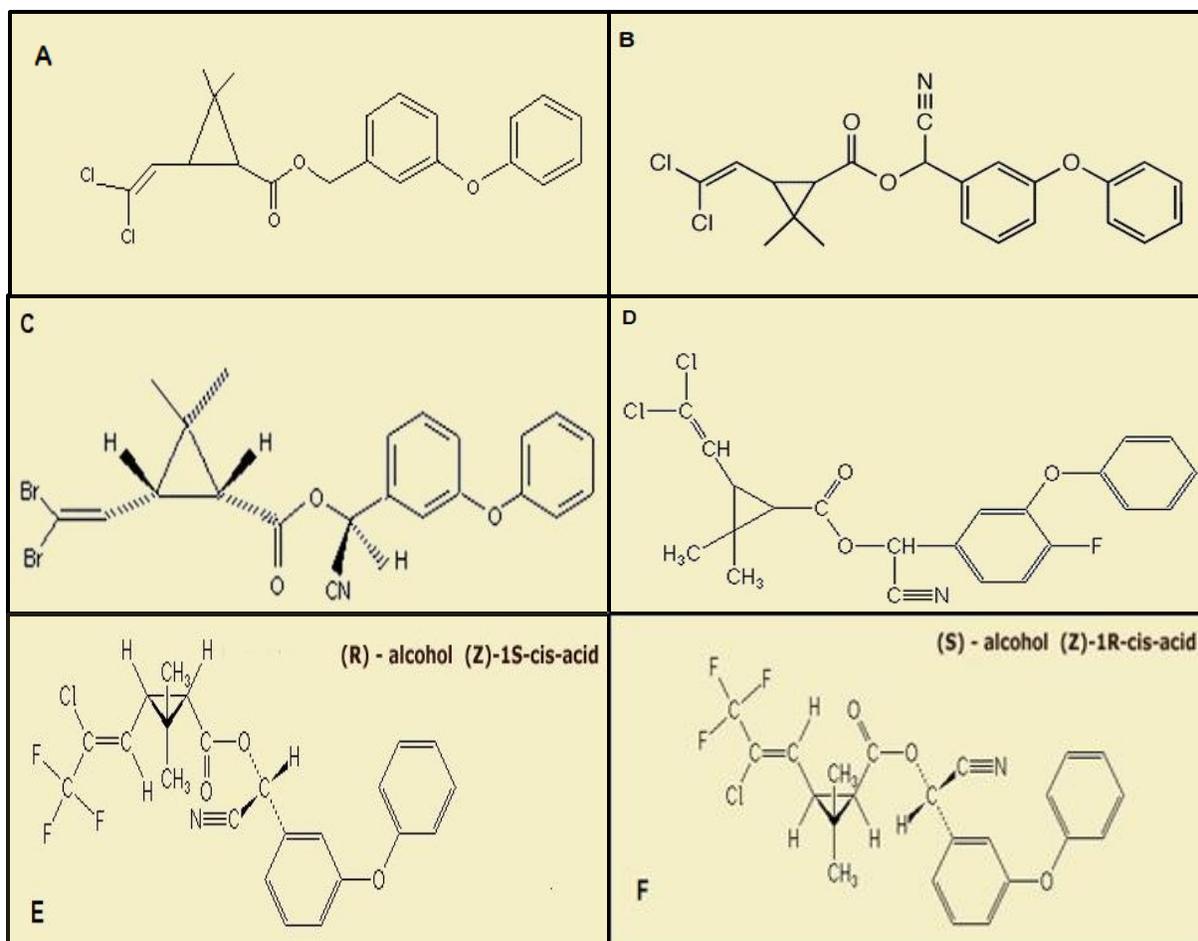
La permetrina parece tener un efecto adverso sobre la fertilidad, el sistema inmunitario, el metabolismo cardiovascular y hepático, así como la actividad enzimática. La deltametrina induce inflamación, nefro y hepatotoxicidad e influye en la actividad de las enzimas antioxidantes en los tejidos. La alfa-cipermetrina puede afectar la inmunidad y aumentar los niveles de glucosa y lípidos en la sangre, por lo que estos insecticidas deben usarse con gran precaución (Chrustek, 2018).

Además, basados en datos de parámetros de comportamiento y fisiológicos de un conjunto de observaciones de neurotoxicidad aguda, los piretroides se segregaron en grupos

Tipo I (síndrome T - temblores) y Tipo II (síndrome CS - coreoatetosis con salivación). De los piretroides alfa-ciano, la **deltametrina**, la lambda-cihalotrina, la ciflutrina y la cipermetrina se agruparon fuertemente de manera dependiente de la dosis a lo largo de dos factores que caracterizan el *síndrome CS o Tipo II*, y los piretroides que no contienen ciano se agruparon de forma dependiente de la dosis a lo largo de los factores diferentes que caracterizan el síndrome T o Tipo I (Breckenridge, C. B., et.al., (2009).

En la Figura 1.11 se observan las fórmulas estructurales de algunos de los compuestos piretroides más conocidos, y en la tabla 1.3 características de piretroides: isómeros activos como insecticidas; DL50 en mamíferos oral aguda, dérmica, e inhalación; problemas de salud observados hasta la fecha en el hombre.

**Figura 1.11.** Diagramas de las estructuras de Piretroides A) permetrina, B) alfa-cipermetrina, C) deltametrina, D) Ciflutrina, E) y F) isómeros de Lambda-chalotrina, R y S; (Lewis, et.al., (2016).



**Tabla 1.3** Características de algunos piretroides, isómeros más activos, DL50 oral aguda, dérmico y de inhalación para mamíferos, problemas de salud identificados en el hombre (Lewis, et. al., (2016), y CASAFE (2009).

Piretroide	Isómeros activos	DL50 en mamíferos			Problemas de salud en el hombre
		Oral aguda mg Kg <sup>-1</sup>	Dérmico mg. Kg <sup>-1</sup>	Inhalación mg. L <sup>-1</sup>	
cipermetrina	Alfa-cipermetrina	40	> 2000	1,33	Irritante del tracto respiratorio y piel. Efectos de reproducción/ desarrollo
	Beta-cipermetrina	93,0	> 5000	1,06	Irritante del tracto respiratorio y los ojos
	Zeta-cipermetrina	86	> 2000	1,26	Irritante del tracto respiratorio
Permetrina	Cis-permetrina	240	> 2000	Sin datos	Irritante del tracto respiratorio, ojos, piel. Neurotóxico, Alterador endocrino y efectos de reproducción/desarrollo
	Trans-permetrina	> 5000		Sin datos	Tóxico del SNC, carcinogénico
Deltametrina	Cis-deltametrina	87	> 2000	0.6	Neurotóxico, disruptor endocrino
Cihalotrina	consiste en una mezcla de cuatro estereoisómeros	140	200	0,086	Irritante de los ojos y piel. disruptor endocrino
Ciflutrina	existente como cuatro pares de diastereoisómeros (8 enantiómeros)	> 16.2	> 5000	4,05	Neurotóxico. Irritante de la piel.

### 1.4.1. Deltametrina

Deltametrina es un insecticida piretroide y su uso en tratamiento veterinario está aprobado para en la UE, Australia y los Estados Unidos. Tiene una baja solubilidad acuosa, es semivolátil y tiene un bajo potencial de lixiviación a las aguas subterráneas. No es persistente en el suelo y no es móvil, es un producto de muy baja toxicidad para seres humanos y animales de sangre caliente, clasificado como moderadamente tóxico, tipo II por la Organización Mundial de la Salud, también es relativamente no tóxico para las aves y las lombrices de tierra, aunque presenta un alto riesgo para la mayoría de los organismos acuáticos y las abejas.

La nomenclatura según *IUPAC*: (S)- $\alpha$ -cyano-3-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate.

Su fórmula molecular es  $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$ , y la fórmula estructural se observa en la Figura Nº 1-11, el isómero cis es el utilizado como insecticida. Su masa molecular es de 505,2 g.  $mol^{-1}$ , y son cristales incoloros.

Es un insecticida de acción rápida que se usa para controlar una amplia gama de plagas, ejemplos: Cucarachas; Arañas, Hormigas, Pulgas, Mosquitos, Moscas domésticas; escarabajos, etc. Ejemplos de aplicaciones: remolacha azucarera; Coliflor; Trigo; tomates Lechuga; Maíz; Papas; Olivos; Fruta, también en floricultivos y plantas ornamentales (Lewis, et.al., 2016).

### 1.4.1.1. Comportamiento ambiental

Para estudiar el comportamiento ambiental de los plaguicidas podemos estudiar diferentes propiedades como ya se mencionó en el ítem 1.2.1.2., como ser la solubilidad de estos en agua a 20°C ( $\text{mg L}^{-1}$ ), la solubilidad en solventes orgánicos a 20°C ( $\text{mg L}^{-1}$ ), el punto de fusión y de ebullición, Coeficiente de partición octanol-agua o log del coeficiente, su volatilidad, etc. De acuerdo a los valores que toman podemos inferir ciertas características de un plaguicida determinado, como se observa en la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4.** Solubilidad en agua y Log de P(partición octanol-agua) de plaguicidas

Solubilidad en agua $\text{mg L}^{-1}$			Log P		
Bajo	Moderado	Alto	Baja	Moderado	Alto
< 50	50-500	>500	< 2,7	2,7-3	>3

La tasa de degradación de los plaguicidas en suelo suele expresarse como semidesintegración (DT50) en años, meses o días, después de este tiempo queda la mitad de la sustancia. Cada pesticida tiene su DT50, y esto depende de las condiciones de temperatura, si las condiciones de la experiencia son aeróbicas, si es en el laboratorio o en el campo. La degradación se produce a causa de organismos biológicos (bacterias, hongos) y de interacciones fisicoquímicas (FAO, 2000).

Presión de vapor a 25°C (mPa), para verificar si es volátil o no: menos de 5,0 mPa baja volatilidad; 5,0- 10,0 mPa moderada; y más de 10 mPa altamente volátil. También es conveniente conocer sus metabolitos de degradación.

Tasa de semidesintegración DT50 (FAO, 2000):

<30 días = No persistente

30-100 días = Moderadamente persistente

100-365 = Persistente

>365 días = muy persistente

En la tabla 1.5. se mencionan datos de diferentes propiedades de la deltametrina, los valores y la interpretación de esos datos.

Propiedad	Valor/ otra información	Interpretación
Solubilidad en agua a 20°C (mg L <sup>-1</sup> )	0.0002	Baja
Solubilidad en solventes orgánicos a 20°C (mg L <sup>-1</sup> )	Acetone > Xylene > Methanol > n-Heptane	alto
Punto de fusión (°C)	101	Sin datos
Punto de ebullición (°C)	Se descompone antes de hervir	Sin datos
Coefficiente de partición octanol-agua, pH 7 y 20°C (Log P)	4.6	> 3.0 = alto
Presión de vapor a 20°C (mPa)	0.0000124	Baja volatilidad
Constante de la ley de Henry a 25°C (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	3.10 X 10 <sup>-2</sup>	No volátil
DT50 en días, aeróbico (laboratorio 20°C)	28.2	No persistente
DT50 aeróbico en días (campo)	21	No persistente
Hidrólisis acuosa DT50 (días a 20°C y pH 7)	Estable de pH 5 a 7 pH 8 a 9, de 8 a 9 días	Sin datos
Metabolitos más importantes de degradación	ácido decametánico	Fracción mayor 0,520 (en el suelo)
	Ácido 3-fenoxibenzoico	Fracción menor 0.0056 (suelo) Fracción menor 0,03 (en el animal)
	Ácido 3- (4-hidroxifenoxi) benzoico	0.001 (suelo, plantas, animales)

**OBJETIVO GENERAL**

El objetivo general es estudiar el comportamiento del pesticida Deltametrina utilizado

**Tabla 1.5.** Datos de Deltametrina, diferentes propiedades, valores e interpretación (Lewis, et.al., (2016).

en la floricultura a fin de determinar el impacto ambiental de su actividad en la región y proponer estrategias de mitigación.

**OBJETIVOS ESPECIFICOS**

**El objetivo general se concretaría a través de los siguientes objetivos específicos:**

- ✓ **1.5.1** Puesta a punto de los métodos analíticos necesarios para la determinación de residuos de piretroides en muestras de suelo.
- ✓ **1.5.2** Estudiar las trazas del piretroide Deltametrina en las muestras de suelo de zonas cercanas al cultivo de flores.
- ✓ **1.5.3** La Cinética Adsorción-Desorción de la Deltametrina en el suelo en condiciones de laboratorio.
- ✓ **1.5.4** La Adsorción - Desorción de la Deltametrina en el suelo en condiciones de laboratorio.
- ✓ **1.5.5** Propuesta de estrategia de Remediación

**.6. BIBLIOGRAFÍAS**

- ❖ **ATSDR**, (2014). Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Human Health Sciences. [En línea]. Disponible en:< [https://www.atsdr.cdc.gov/es/ATSDR en español](https://www.atsdr.cdc.gov/es/ATSDR%20en%20espa%C3%B1ol)> [Consultado el julio de 2020].
- ❖ **Aguado**, L.; Alonso, M., (2014). La floricultura y sus riesgos. Seguridad y salud en el trabajo 80, pp.38-57.
- ❖ **Aguilar-Avendaño**, O. E., (2016). La conformación de un nuevo instituto de investigaciones orientado a la floricultura en Argentina. In IX Jornadas de Sociología de la Universidad Nacional de La Plata (Ensenada, 2016).
- ❖ **Aparicio**, V., De Gerónimo, E., Guijarro, K. H., Pérez, D., Portocarrero, R., y Vidal, C., (2015). Los plaguicidas agregados al suelo y su destino en el ambiente. INTA Ediciones, Argentina, 1-74
- ❖ **Álvarez**, C., Barraco, M., (2005). Efecto de los sistemas de labranza sobre las propiedades edáficas y rendimiento de los cultivos. indicadores de calidad física de suelos. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Centro Regional Buenos Aires Norte. Estación experimental agropecuaria General Villegas. República de Argentina. Boletín técnico, 4, pp.5-18.
- ❖ **Ávila**, A L, Bobone AE., Quiroga N, Tuma Borgonovo M A. (2013). Cátedra de Floricultura. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de Córdoba.
- ❖ **Breckenridge**, C. B., et.al., (2009). *Evidence for a separate mechanism of toxicity for the Type I and the Type II pyrethroid insecticides*. Neurotoxicology. 30, S17-S31. Disponible en: < <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19766671/>> [Consultado julio de 2020].
- ❖ **CASAFE** (2009). Versión Digital de la Guía de Productos Fitosanitarios. Disponible en: <<https://es.scribd.com/document/385211635/Insecticida-Contacto-CIPERMETRINA>> [Consultado julio de 2020].
- ❖ **Corrientes Exporta**, (2016). Razones para invertir en Corrientes. Guía para el inversor. Gobierno de la Provincia de Corrientes. 2, pp. 44. Disponible en: <<http://corrientesexporta.gov.ar/guia/#capitulo2>> [Consultado el 7 de febrero de 2020].
- ❖ **Chrustek** A., et.al., (2018). *Current Research on the Safety of Pyrethroids Used as Insecticides*. Medicina (Kaunas). 54(4): 61.
- ❖ **De Compostaje**, R. E., (2014). Residuos orgánicos en la restauración rehabilitación de suelos degradados III. 4 (Vol. 4). Ediciones Paraninfo, SA. Disponible en:<[https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta\\_plagas\\_en\\_flores\\_y\\_ornamentales.pdf](https://inta.gob.ar/sites/default/files/inta_plagas_en_flores_y_ornamentales.pdf)> [Consultado febrero de 2020]
- ❖ **De Bogotá**, C. D. C. (2015). Manual flores y follajes.
- ❖ **Di Benedetto**, A. (2004). Cultivo intensivo de especies ornamentales. Bases científicas y tecnológicas. Editorial Facultad Agronomía. Universidad de Buenos Aires. República Argentina. (635.9)
- ❖ **Domènech X.**, Peral J., (2010). Química Ambiental de los Sistemas Terrestres, Editorial Reverté, S.A. Barcelona.

- ❖ **Elliott, M.** (1971). *The relationship between the structure and the activity of pyrethroids*. Bulletin of the World Health Organization, 44(1-2-3), 313. Disponible en: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2428015/>> [Consultado en julio de 2020]
- ❖ **EPA** Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. Disponible en: <<https://espanol.epa.gov/espanol/informacion-basica-sobre-pesticidas#pesticida>> [Consultado en mayo de 2020]
- ❖ **FAO**, (1996). Eliminación de Grandes Cantidades de Plaguicidas en Desuso en los Países en Desarrollo - Colección FAO: Eliminación de Plaguicidas – 4. PROGRAMA DE LAS NACIONES UNIDAS PARA EL MEDIO AMBIENTE. ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD. ORGANIZACION DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACION. Roma. Disponible en:< <http://www.fao.org/3/W1604S/w1604s00.htm#Contents> > [Consultado mayo de 2020].
- ❖ **FAO**, (2017). *Presentación y evaluación de los datos sobre residuos de plaguicidas para la estimación de los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos*. Nº 225. Tercera edición. Roma. Disponible en:< <http://www.fao.org/3/a-i5452s.pdf>>[Consultado mayo de 2020].
- ❖ **FAO**, (2000). *Colección FAO: Eliminación De Plaguicidas 8*. Evaluación de la contaminación del suelo. Manual de referencia. Roma. Disponible en: < <http://www.fao.org/3/x2570s/X2570S00.htm#TOC>>[Consultado julio 2020].
- ❖ **FAOSTAT**, *Generalidades*. Disponible en: <[http://www.fao.org/tempref/fi/cdrom/fao\\_training/fao\\_training/general/x6706s/x6706s01.htm](http://www.fao.org/tempref/fi/cdrom/fao_training/fao_training/general/x6706s/x6706s01.htm)>[Consultado febrero de 2020].
- ❖ **Fausto H. Cisneros** – Control de Plagas: MIP - Enero 2010. [https://hortintl.cals.ncsu.edu/sites/default/files/articles/Control\\_de\\_Plagas\\_Agricolas\\_MIP\\_Ene\\_2010.pdf](https://hortintl.cals.ncsu.edu/sites/default/files/articles/Control_de_Plagas_Agricolas_MIP_Ene_2010.pdf)
- ❖ **Figueruelo J, Dávila M.**, (2004). Química Física del ambiente y de los Procesos Medioambientales. Ed. Reverté, Barcelona.
- ❖ **Gonzalez Luna M., Baglio C., Piovano M. V, Pisi G., D’Agostino L.**, (2018). Plagas en cultivos de flores y PDF. Disponible en:<[https://inta.gov.ar/sites/default/files/inta\\_plagas\\_en\\_flores\\_y\\_ornamentales.pdf](https://inta.gov.ar/sites/default/files/inta_plagas_en_flores_y_ornamentales.pdf)> [Consultado febrero de 2020]ornamentales de Mendoza. Guía de campo 1a ed. Mendoza: INTA. Libro digital.
- ❖ **Granitto, G. M.**,(2019). Curso de Horticultura y Floricultura. 2019. Guía Didáctica: Floricultura Argentina e Internacional. Disponible en: < <http://aulavirtual.agro.unlp.edu.ar/mod/folder/view.php?id=11686>>
- ❖ **INTAGRI**, (2017). Evolución de Plaguicidas en el Suelo. Serie suelos.35. Artículos Técnicos de Intagri. México.4 p. Disponible en: <<https://www.intagri.com/articulos/suelos/evolucion-de-plaguicidas-en-el-suelo>> [Consultado febrero de 2020].

- ❖ **Klasman R.**, (2008). Floricultura en Corrientes, el Paraná y Otras Aguas. Producción de Plantas y Flores en Corrientes. Primera Parte -En edición. Floricultura 34. Disponible en: <<http://floricultura34.blogspot.com.ar/>>.
- ❖ **Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A.** (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4): 1050-1064. DOI:10.1080/10807039.2015.1133242. Disponible en: < <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/568.htm#none>> [Consultado junio2020]
- ❖ **Manahan S. E.**, (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. Universidad autónoma de México. España. Reverté.
- ❖ **Millán F., Hétier J. M.**, Métodos De Análisis De Suelo. Apéndice Analítico. Disponible en < [https://www.researchgate.net/profile/Fernando\\_Millan4/publication/305731419\\_Apendice\\_Analitico\\_METODOS\\_DE\\_ANALISIS\\_DE\\_SUELO\\_Descripciones\\_y\\_reflexiones\\_Fernando\\_Millan\\_Jean-Marie\\_Hetier/links/579e8bf908ae802facbdee2c.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Fernando_Millan4/publication/305731419_Apendice_Analitico_METODOS_DE_ANALISIS_DE_SUELO_Descripciones_y_reflexiones_Fernando_Millan_Jean-Marie_Hetier/links/579e8bf908ae802facbdee2c.pdf)> [Consultado junio2020]
- ❖ **Morell, I., Candela L.**, (1998). Plaguicidas aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Universitat Jaume I (Castelló). Publicacions de la Universitat Jaume I. IV. Serie 632,93. Disponible en: < [https://books.google.com.ar/books/about/Plaguicidas.html?id=Ti3ZZRNlIaaYC&redir\\_esc=y](https://books.google.com.ar/books/about/Plaguicidas.html?id=Ti3ZZRNlIaaYC&redir_esc=y)>. [Consultado febrero de 2020].
- ❖ **Morisigüe D.E.; Mata D.A.; Facciuto G. R.; Bullrich L.** (2012). Floricultura. Flores y plantas, Producción vegetal, Ediciones INTA.
- ❖ **Narváez Valderrama, J. F., Palacio Baena, J. A., & Molina Pérez, F. J.**, (2012). Persistencia de plaguicidas en el ambiente y su ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural. PDF.
- ❖ **Nudelman N.**(editora), (2004). Química sustentable. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fé. Argentina. UNL. Disponible en: <<https://books.google.com.ar/books?id=DkQnfw1MuyUC&pg=PA227&lpg=PA227&dq=%C3%A9steres+derivados+de+los+%C3%A1cidos+crisant%C3%A9mico+o+pir%C3%A9trico+y+de+los+alcoholes+piretolona>>. [Consultado julio de 2020].
- ❖ **Ongley, E. D.**,(1997). Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. (Estudio FAO Riego y Drenaje-55). Departamento de Desarrollo sostenible, Cap. 4. Disponible en: <<http://www.fao.org/3/w2598s/w2598s06.htm>>. [Consultado febrero de 2020].
- ❖ **Plan De Ordenamiento Territorial Santa Rosa**, (2017). Corrientes Plan De Ordenamiento Santa Rosa- Fase Cero/ Fase Propositiva. Documento Final. Disponible en : <<https://www.mininterior.gov.ar/planificacion/pdf/planes-loc/CORRIENTES/PET%20SANTA%20ROSA-.pdf>> [Consultado en febrero de 2020].
- ❖ **Pórfido O. D., Butler E., et. Al.**, (2013). *Los plaguicidas en la República Argentina*. Temas de Salud Ambiental Nº 14. Ministerio de Salud de la Nación. Bs As-Argentina. Disponible

- en : < [http://www.msal.gob.ar/images/stories/bes/graficos/0000000341cnt-14-Plaguicidas\\_Argentina.pdf](http://www.msal.gob.ar/images/stories/bes/graficos/0000000341cnt-14-Plaguicidas_Argentina.pdf) > [Consultado en julio de 2020].
- ❖ **Raymond**, J.W., et al., (2001). A review of structure-based biodegradation estimation methods. *Journal of Hazardous Materials*. 84(2-3): p. 189-215.
  - ❖ **Repetto**, M., (1987). "Toxicología Fundamental". Científico-Médica. Madrid
  - ❖ **Rodríguez-Eugenio**, N., McLaughlin, M. y Pennock, D., (2019). La contaminación del suelo: una realidad oculta. Roma, FAO.
  - ❖ **Thijssen**, R., (1998). Piretro, insecticida natural. *LEISA*, 13(4), 20-21
  - ❖ **Torri**, S.,(2015). Dinámica de los plaguicidas en los agroecosistemas, PDF.
  - ❖ **Verdugo** R. G., Bugueño A. J., Olaeta C. J., (2000). El cultivo del piretro: cartilla divulgativa. Biblioteca digital. Fundación para la Innovación Agraria. Región Metropolitana de Santiago. Publicaciones FIA. Disponible en: <<http://bibliotecadigital.fia.cl/handle/20.500.11944/145514>> [Consultado en julio de 2020].
  - ❖ **World Health Organization** & International Programme on Chemical Safety, (2010). The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2009. World Health Organization. Disponible en: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/44271>>. [Consultado abril de 2020].
  - ❖ **Yúfera**, E. P. (1995). Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria. Vol. 2. España. Reverté.

**CAPITULO 2****2. MATERIALES Y MÉTODOS****2.1 MATERIALES**

Buretas de 10, 25 mL	Matraces de 10, 25, 50, 100, 1000mL
Desecadores	Pipetas automáticas de 2-20 $\mu$ L, de 10- 100 $\mu$ L, y de 20 -200 $\mu$ L
Embudo analítico	Pipetas aforadas de 1, 2, 3, 4 y 5 mL
Equipo de filtración al vacío	Pipetas Pasteur
Espátulas	Propipetas
Erlenmeyer de 100, 250, 500, 1000 mL	Probetas de 10, 25, 100 mL
Filtros 0,45 $\mu$ m (Millipore)	Termómetros digitales
Frascos de vidrio ámbar	Tubos de centrífugas de plásticos de 10, 25 y 50 ml
Frascos de vidrio de 500 y 1000 mL	Tubos de centrífugas de vidrio de 10 mL
Guantes de nitrilo	Vasos precipitados de 50, 100 y 200mL
kitasato y embudo Buchner	Viales de vidrio transparente con tapa c/septa de 1,5 ml para GC

**2.2 EQUIPOS**

- Agitador magnético
- Balanza analítica
- Baño termostático con agitación Dubnoff (Vicking)
- Centrifuga
- Conductímetro portátil
- Destilador
- Estufa de precisión
- Freezer (a -18°C)
- Heladera
- pH-metro

### 2.2.1. Equipo de Cromatografía de Gases

Agilent Technologies 7890A GC System con detector de microcaptura electrónica ( $\mu$ -ECD).

### 2.3. ZONA DE MUESTREO

La zona de muestreo se realizó en la Localidad de Santa Rosa de la provincia de Corrientes, del departamento de Concepción. Latitud  $-28,2667$  y Longitud  $-58,1167$ . Se encuentra enclavada en la ribera de la laguna Laurel Ty, su economía se sustenta en la extracción e industrialización de la madera, de la floricultura y la ganadería.



**Figura 2.1.** Ubicación geográfica de los lugares de estudio en la localidad de Santa Rosa.

**Tabla 2.1.-** Actividades y coordenadas de los sedimentos en estudio.

Sitio	Coordenadas	Observaciones
 Zona 1	S28° 15.858' W058°06.503' Alt 59m	Cercanías de viveros
 Zona 2	S28° 16.136' W058°06.335' Alt 69m	Cercanías de viveros
 Zona 3	S28° 15.840' W058°07.073' Alt 71m	Cuneta ruta provincial 118, en el pueblo
 Zona 4	S28° 15.512' W058°07.527' Alt 74m	Laguna Laurel Ty Ex-balneario
 Zona 5	S28° 15.032' W058°05.853' Alt 74m	Cuneta ruta provincial 118, salida del pueblo

### 2.3.1 Muestras de Suelo

#### 2.3.1.1 Toma de muestra, traslado y conservación

El muestreo de suelo en la localidad de Santa Rosa, para las experiencias de laboratorio se realizó durante los meses del 5 al 10 de dos años, en los puntos señalados en el Mapa con los números del 1 al 5. Las muestras de suelo extraídas correspondieron a las profundidades de 0-10 cm, de 10-20 cm, de 20-30 cm, y de 30-40 cm.

Para lograr una muestra representativa, a partir de un número de 5 a 10 submuestras, fueron homogeneizadas, y se sacó por cuarteo una muestra final de aproximadamente 1 kg en una bolsa de plástico identificada para el laboratorio. Estas muestras en el laboratorio se secaron al aire, ventilando en un lapso menor de tres días, (*Millán F., Hétier J. M., Métodos De Análisis De Suelo*). Posteriormente fueron tamizadas a través de una malla de 2 mm de diámetro, y se almacenaron en frascos de vidrio limpios y secos.

#### 2.3.1.2 Caracterización de los suelos

- **pH de suelo:** (Jackson, 1970) Se preparó una suspensión de suelo con agua destilada en una proporción: solución de suelo 1:2,5 y en el sobrenadante se determinó el valor de

pH en agua. El procedimiento consistió en que la solución del suelo contenida en un vaso de precipitado, se agitó durante 1 minuto, dejó en reposo 1 hora, y luego con el pH-metro calibrado, se midió habiendo agitado enérgicamente la solución 1 minuto antes.

- **Contenido total de carbono:** Método de Walkley & Black (1934). Se pesó 0,5 g de suelo tamizado por malla 0,5 mm se oxidó el carbono orgánico con el agregado del reactivo dicromato de potasio 1 N y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado. Se utilizó una cantidad de reactivo en exceso de  $Cr^{6+}$  ( $K_2Cr_2O_7$ ), de la cual una parte será consumido y reducido a  $Cr^{3+}$ , y tendremos un remanente del  $Cr^{6+}$  valorándose con sulfato ferroso amónico, hasta obtener un color verde brillante. Para evitar interferencias se empleó ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) al 85% y difenilamina como indicador. El contenido de materia orgánica fue calculado asumiendo que el 58% está compuesta por carbono orgánico, y por ello se usa un factor. Es decir que conociendo la cantidad agregada y titulando lo que sobró, por diferencia se obtiene la cantidad de  $Cr^{6+}$  que reaccionó.

Las formas inorgánicas del carbono (carbonatos, bicarbonatos) no interfieren, sino por un consumo de ácido.

- **Capacidad de intercambio catiónica (CIC):**

Los suelos arcillosos generalmente poseen cargas negativas, y los suelos con humus, con óxidos anfóteros de hierro y aluminio, presentan cargas variables. Las cargas negativas son compensadas por cationes retenidos por fuerzas electroestáticas, estos están adsorbidos y pueden ser intercambiables en cantidades iguales por otros presentes en la solución del suelo, entre ellos se encuentran el ión hidrógeno, los iones calcio y magnesio, amonio y aluminio. La capacidad de Intercambio Catiónico es una medida cuantitativa y que caracteriza a cada tipo de suelos (*Millán F., Hétier J. M., Métodos De Análisis De Suelo*).

El Método utilizado fue el de Schollenberger y Dreibelbis (1933), con el Acetato de amonio a pH 7. Se pesaron 10 g de suelo fino y seco, se colocaron en un vaso de precipitado y se agregaron un volumen de 25 mL de solución extractante ( $AcNH_4$ ), se agitó y se dejó en reposo toda la noche. Posteriormente se decantó y filtró la solución utilizando un kitasato con embudo de Buchner, papel de filtro y bomba de vacío. Se extrajeron tres veces más, con nuevas porciones de  $AcNH_4$ , dejando entre cada extracción 15 minutos de contacto. Los extractos se juntaron homogenizaron y se llevaron a 100 ml.

En dicho extracto se determinaron posteriormente, potasio, y sodio por fotometría de llama, calcio, magnesio por titulaciones complexométricas con EDTA.

- **Textura.** Método del hidrómetro o Bouyoucos, modificado: Se basa en la ley de Stokes que relaciona la velocidad de sedimentación con el tamaño de las partículas en un fluido de determinada densidad y viscosidad. Se pesó 50 g de suelo, el tratamiento con agua oxigenada no fue necesaria por el bajo contenido de materia orgánica del suelo. Se adicionó agua destilada hasta cubrir la superficie, agregó 5 mL de oxalato de sodio y 5 mL de metasilicato de sodio (como solución dispersante) y se dejó reposar durante 15 min. La dispersión mecánica con dispersor a velocidad alta durante 5 minutos. Se transvasó a una probeta de 1000 ml y se completó el volumen a 1 L y con el densímetro se tomaron las lecturas a) a los 40 segundos, a este tiempo se determina el porcentaje de arena, y b) a los 120 minutos, el porcentaje de arcilla, para el cálculo del % de limo se realiza por la diferencia del 100% menos la suma de los % de arena y arcilla. Posteriormente con los % de arena, arcilla y limo se aplicó el Triángulo Textural para la determinación de la clase textural de la muestra.
- **Humedad Gravimétrica:** Método con estufa (Plasencia A., 2017). Muestrear el suelo y colocar en recipiente cerrado hermético apto para estufa. Pesar la muestra húmeda (Peso húmedo) y luego colocar en estufa a 105°C, pesar la muestra seca, repetir el procedimiento hasta peso constante (Peso seco). Retirar la muestra y pesar el recipiente (T) calcular el porcentaje de humedad.
- **Conductividad eléctrica (CE)**

La conductividad eléctrica (CE) de aguas o de los extractos de los suelos nos permiten tener una medida de la concentración de sales solubles presente en el suelo; y esto es importante porque la concentración de las sales afecta el desarrollo de los cultivos. El método que se utilizó para determinar la conductividad eléctrica (CE) fue haciendo uso de un conductímetro que trae incorporado la corrección de temperatura.

Las unidades utilizadas para medir la CE son dS/m (deciSiemens por metro) medida que es equivalente a la que anteriormente se utilizaba: mmhos/cm.

Los resultados de CE, según Castellano (2000), se pueden clasificar con relación al efecto sobre los cultivos, desde suelos no salinos con para valores < 1 dS/m, no existe restricción para ningún cultivo, hasta valores de suelos > 16 dS/m extremadamente salinos, en donde prácticamente ningún cultivo crece.

Se preparó un extracto de saturación colocando 250 g de suelo (fracción < 2 mm, secada al aire) en un vaso de precipitado. Se agregó suficiente agua para saturar la muestra de suelo y se agito suavemente con una espátula agregando agua o suelo, hasta alcanzar la saturación hídrica. Después se dejó toda la noche, posteriormente se filtró utilizando un kitasato con embudo Buchner usando papel de filtro, con una bomba de vacío se aplicó

succión y se recolecto el filtrado, se repitió el proceso hasta que el sobrenadante salió limpio (Plasencia A. ,2017).

### 2.3.1.3. Características Físicoquímicas en el sitio de muestreo

Las características físicoquímicas de las muestras de suelo se realizaron en Laboratorio de Química Física, bajo métodos de análisis anteriormente mencionados. Encontrándose las mismas características entre las fracciones analizadas, por ser zonas cercanas dentro de la localidad de Santa Rosa, Tabla N° 2.2

**Tabla 2.2:** Características físicoquímicas de las muestras de suelo

Características físicoquímicas	Profundidad (cm)			
	0-10	10-20	20-30	30-40
Conductibilidad dS. cm <sup>-1</sup>	0,117	0,049	0,064	0,088
pH	4,89	5,06	4,99	4,98
Materia orgánica (%)	0,67	0,26	0,25	0,17
K <sup>+</sup> (mEq/ 100g)	0,08	0,12	0,11	0,14
Na <sup>+</sup> (mEq/ 100g)	0,03	0,1	0,06	0,09
Ca <sup>2+</sup> (mEq/ 100g)	0,65	0,45	0,55	0,25
Mg <sup>2+</sup> (mEq/ 100g)	1,75	1,1	1,3	1,15

La Clase textural a la que pertenecen las muestras de suelo es arenoso como puede observarse en el Tabla N° 2.3

**Tabla 2.3:** Clase textural de las muestras de suelo Santa Rosa. Método de hidrómetro o Bouyoucos.

Profundidad	Arena %	Arcilla %	Limo %	Clase Textural
0-10	91,65	4,18	4,18	Arenoso
10-20	93,74	2,09	4,18	Arenoso
20-30	93,74	4,18	2,09	Arenoso
30-40	97,91	0,00	2,09	Arenoso

#### 2.3.1.4. Cuantificación de las trazas de Plaguicidas

La cuantificación se llevó a cabo con un cromatógrafo de gases y detección con microcaptura electrónica ( $\mu$ -ECD). Se emplea una columna de 30 m x 0,320 mm x 0,25  $\mu$ m, con una fase estacionaria de 95% metil polisiloxano y 5% fenil metil siloxano, Figura 2.2.



Figura 2.2. Agilent Technologies 7890A GC

Las incertidumbres asociadas a los resultados de los análisis, se sustentaron a partir de la validación de los métodos de ensayo realizados por el Laboratorio de Química Física, estudios que incorporaron el cálculo de la variabilidad y la incertidumbre estándar de los datos.

#### 2.3.1.5. Extracción en fase sólida (SPE)

La extracción en fase sólida (SPE, solid phase extraction) el fundamento es similar al de la cromatografía de líquidos, es actualmente la técnica de preparación de muestras más conocida utilizada para el análisis químico en varios sectores (clínico, medioambiental, farmacéutico y, por último, pero no menos importante, alimentario). La diferente afinidad de los analitos entre una fase sólida, que es el adsorbente, y una líquida en la que se encuentra muestra, permite su separación. Los principales mecanismos que tienen lugar son 1-reparto en fase inversa, 2-partición en fase normal, 3-intercambio iónico y 4-exclusión por tamaño.

Aprovechando las interacciones apolares entre un adsorbente apolar y los analitos apolares, es posible cargar grandes volúmenes de muestra acuosa en pequeñas cantidades de adsorbente y eluir los analitos con algunos mililitros de solvente orgánico, obteniendo altos factores de enriquecimiento de analitos. y al mismo tiempo reducir los tiempos de

análisis y la posible contaminación por impurezas presentes en los disolventes (Moret S., y Conte L.S., 2014).

Existen diferentes tipos de adsorbentes que se comercializan en forma de cartuchos o discos y que se escogen en función de los analitos que se quieren determinar básicamente hay tres tipos de adsorbentes de sílices enlazado, los de carbón y poliméricos.

**Un método típico de SPE se puede organizar en 5 pasos:**

**Paso 1:** Activación. Se utiliza un solvente orgánico para "humidificar" la fase. Con fases hidrofóbicas (por ej. C18) se usa un solvente polar como el metanol. Con fases estacionarias polares (por ej. sílice) se usa un solvente no polar como el cloruro de metileno.

**Paso 2:** Acondicionamiento. La fase estacionaria SPE se acondiciona con el mismo solvente de la matriz, por ejemplo, con matrices acuosas el solvente es agua. El acondicionamiento permite "alinearse" la fase estacionaria lejos de la superficie de la sílice, permitiendo la interacción entre el analito y la fase estacionaria. Cualquier solvente orgánico residual se elimina en esta etapa, asegurando que los componentes de interés sean retenidos en la parte superior de la columna.

**Paso 3:** Retención. Las interacciones entre las moléculas de la muestra y la fase estacionaria controlan la retención en el adsorbente de SPE. Para maximizar las interacciones la muestra debe cargarse en el adsorbente de SPE a aproximadamente 3 mL/min. Este caudal puede controlarse mediante una válvula en la estación de vacío. Los componentes de interés han de retenerse en el adsorbente de SPE mientras que la matriz y los contaminantes deben eluirse y descartarse.

**Paso 4:** Eliminar interferencias. Usando un solvente o una serie de solventes de fuerza creciente los contaminantes pueden eliminarse del adsorbente de SPE hasta que solo los analitos de interés queden atrapados. Por ejemplo, al retener compuestos hidrofóbicos en C18 la contaminación puede eliminarse lavando con una mezcla de agua y metanol (50:50) puesto que los compuestos de interés no se eluyen del adsorbente de SPE hasta que no se use un mayor porcentaje del solvente orgánico.

**Paso 5:** Elución. Se efectúa mediante un eluyente adecuado y a un caudal de 1 mL/min. El adsorbente de SPE y la interacción analito-adsorbente determinan que eluyente se utilizará al final de la elución. Por ejemplo, con un adsorbente hidrofóbico como C18, el solvente de elución es usualmente un solvente orgánico muy polar (como acetonitrilo, metanol o mezclas de estos eluyentes con agua). Tras la elución los analitos y el eluyente se recuperan en el recipiente colector, (Valls Puig, J., 2004).

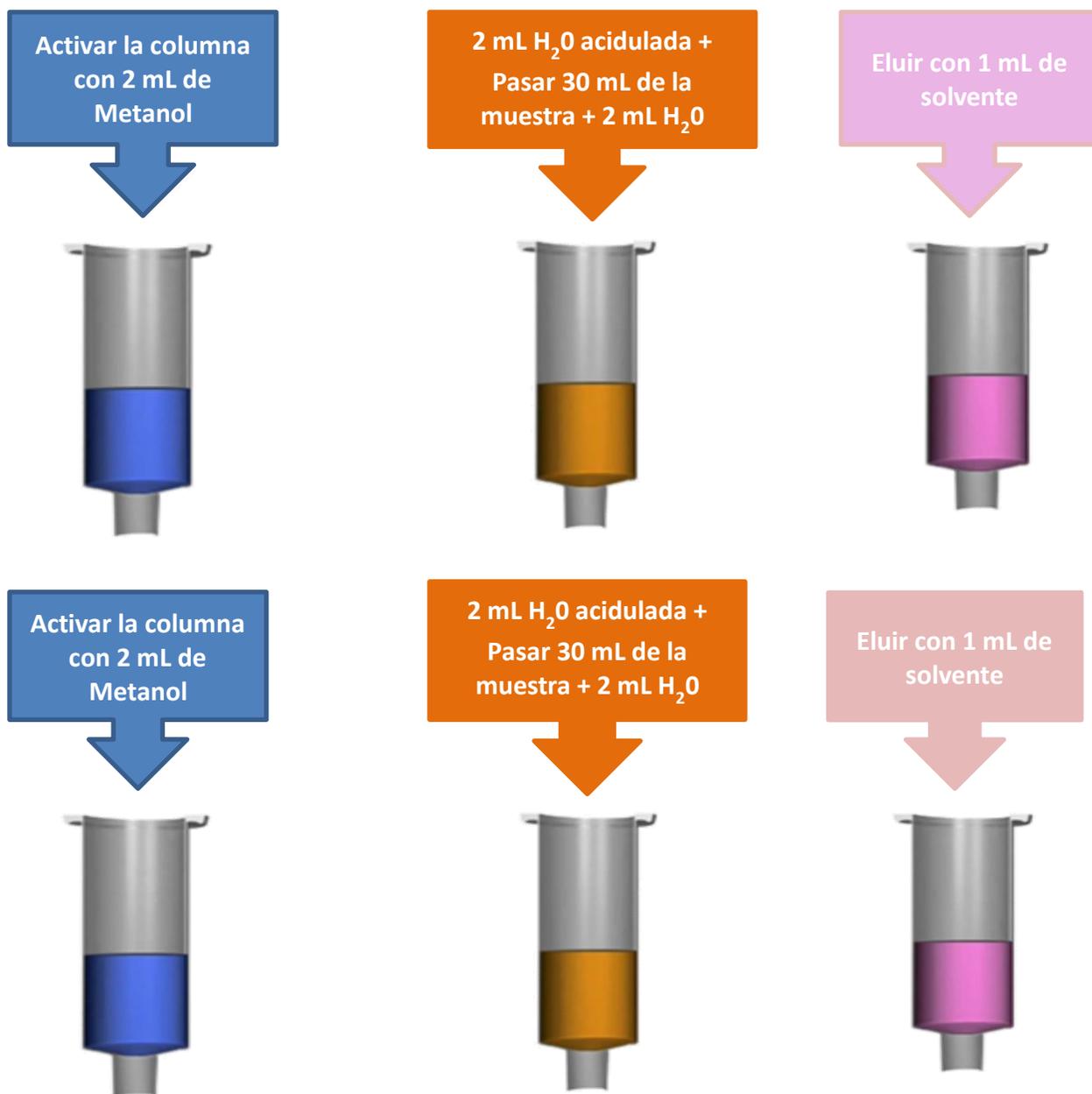


Figura 2.3 . Etapas de extracción en fase sólida

## 2.4. VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ANÁLISIS EN SUELO

La validación de la metodología de extracción en fase sólida para el análisis de la deltametrina (DE) en suelo, se realizó a partir de la determinación de los siguientes parámetros: especificidad, linealidad e intervalo lineal, límites de detección y cuantificación (LOD y LOQ, respectivamente), precisión (repetitividad y precisión intermedia) y exactitud (recuperación) según la definición sugerida en las guías de validación de métodos para el análisis.

El término validación ha sido definido en la literatura de diversas maneras y por numerosos autores. Una de ellas por las Normas ISO, indican que “la validación es la confirmación, mediante el examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto” (San Miguel E.,2011). Por otro lado, la Farmacopea Argentina define a la Validación “Acción documentada que demuestra que un procedimiento, proceso, equipo, material, actividad, o sistema conduce a los resultados previstos” (Farmacopea Argentina,2003). A continuación, se define cada uno de los atributos necesarios para validar un método analítico junto con una breve descripción de cómo deben determinarse.

### 2.4.1. Efecto matriz

En el análisis de agroquímicos mediante cromatografía de gases, es muy frecuente encontrarse con variación de la respuesta cromatográfica producidas por los componentes de la matriz, por ello “El efecto matriz se define como la variación de la señal cromatográfica inducida por los compuestos de la matriz”. En general estos fenómenos se caracterizan por aumentar la señal cromatográfica de algunos de los compuestos en estudio, una de las principales causas de este fenómeno la constituyen los diferentes tipos de sitios activos que se pueden encontrar a lo largo del sistema cromatográfico, la naturaleza de estos sitios activos se atribuye a impurezas de metales o grupos silanol, que se pueden encontrar en las superficies de la columna y del vaporizador (Ahumada F. y Guerrero D. ,2010).

Se evaluó el efecto matriz mediante la comparación de curvas de calibración realizadas en solvente y en blanco de matriz. Los resultados de estos ensayos se evaluaron mediante el cálculo del porcentaje de efecto matriz (relación áreas matriz-solvente) y análisis de covarianza. En la evaluación se observó que la deltametrina presenta un porcentaje de efecto matriz del 33 al 95%.

### 2.4.2. Linealidad e intervalo lineal

La *linealidad* de un método analítico es su capacidad de producir resultados directamente proporcionales a la concentración del analito dentro de un intervalo dado. En algunos casos puede ser necesaria la aplicación de transformaciones matemáticas para obtener una recta.

El intervalo correspondiente se refiere al rango de concentraciones del analito que pueden ser determinadas con precisión, exactitud y linealidad. Normalmente, se expresa con las mismas unidades que los resultados del ensayo.

La linealidad debe establecerse por medio de un método estadístico apropiado (por ej., cálculo de regresión por mínimos cuadrados). Los datos obtenidos a partir de la recta que mejor se ajusta se utilizan para estimar matemáticamente el grado de linealidad. Deben informarse el coeficiente de correlación ( $r^2$ ), la ordenada al origen (o intercepto) y la pendiente de la recta de regresión ( $y = A + B x$ ).

### 2.4.3. Precisión

La *precisión* de un método analítico es el grado de concordancia entre los resultados del ensayo individual cuando el método se aplica repetidamente a varias alícuotas de una muestra homogénea. Generalmente, se expresa como desviación estándar o desviación estándar relativa (también conocida como coeficiente de variación, CV) de una serie de mediciones. La precisión puede ser considerada en dos niveles: repetibilidad y precisión intermedia.

La *repetibilidad* expresa la precisión bajo las mismas condiciones operativas en un intervalo de tiempo corto. Puede evaluarse empleando un mínimo de nueve determinaciones que cubran el intervalo especificado para el método (por ej.: tres niveles de concentración y tres réplicas de cada nivel), o un mínimo de seis determinaciones al 100% del valor declarado. Como criterio de aceptación se calcula el CV, el cual debe ser igual o menor al 2 %.

La *precisión intermedia* expresa las variaciones intralaboratorio. Para evaluarla, se realiza un mínimo de cuatro series de determinaciones ejecutadas por dos operadores en dos días distintos utilizando el mismo instrumental. Cada serie consta de nueve determinaciones que cubren el intervalo especificado para el método (por ej.: tres niveles de concentración y tres réplicas de cada nivel). Como criterio de aceptación se calcula el CV global del ensayo, el cual debería ser menor al doble del CV del ensayo de repetibilidad ( $CV_{global} < 2 \times CV_{repet}$ ).

#### 2.4.4. Exactitud

La *exactitud* de un método analítico es la proximidad entre el resultado obtenido y el valor real. La exactitud debe establecerse en todo el intervalo especificado para el método analítico. La exactitud puede determinarse mediante un ensayo de recuperación, es decir la aplicación del método analítico a mezclas preparadas con todos los componentes del producto a las cuales se les agrega cantidades conocidas del analito dentro del intervalo lineal del método. Este procedimiento asegura que la matriz de la muestra son esencialmente las mismas. La exactitud debe evaluarse empleando un mínimo de nueve determinaciones sobre un mínimo de tres niveles de concentración que cubran el intervalo especificado. La exactitud se calcula como el *porcentaje de recuperación* obtenido a partir de la valoración de una cantidad agregada, conocida, del analito en la muestra. Como criterio de aceptación se establece una recuperación del  $100 \pm 2 \%$ .

#### 2.4.5. Límite de detección, LOD

El límite de detección (LOD) es la concentración más baja de analito que puede detectarse (aunque no necesariamente cuantificarse) en una muestra bajo condiciones experimentales establecidas. Existen diversos criterios para determinar LOD. En el caso de métodos instrumentales que exhiben ruido de fondo, puede emplearse una aproximación basada en la comparación de las señales medidas con muestras que contienen pequeñas cantidades conocidas de analito con muestras de blanco y determinando la relación señal/ruido (S/R). Una relación S/R de 3:1 o 2:1 se considera generalmente aceptable para estimar LOD. Otras aproximaciones se basan en realizar un análisis de regresión para estimar los valores de la ordenada al origen ( $y_A$ ) y su desviación ( $s_A$ ). Se define entonces al LOD a partir de la ecuación  $LD = y_A + 3s_A$

#### 2.4.6. Límite de cuantificación, LOQ

El límite de cuantificación (LOQ) es la menor concentración de analito que puede determinarse con precisión y exactitud en una muestra, bajo las condiciones experimentales establecidas. Se expresa en las mismas unidades de concentración empleadas para el analito de la muestra. Se han propuesto varios métodos para determinar LOQ. En métodos instrumentales que exhiben ruido de fondo, se puede emplear una aproximación basada en la comparación de las señales medidas con muestras que contienen pequeñas cantidades conocidas de analito con muestras de blanco y determinando la relación señal/ruido (S/R). Una relación S/R de 10:1 se considera generalmente aceptable para estimar LOQ. Otras aproximaciones se basan en realizar un análisis de regresión para estimar los valores de la

ordenada al origen ( $y_A$ ) y su desviación ( $s_A$ ). Se define entonces al LOQ a partir de la ecuación:  
 $LC = y_A + 10 \cdot s_A$

Cualquiera sea el procedimiento empleado, el LOQ debería ser luego confirmado por medio del análisis de un número apropiado de muestras con concentraciones cercanas o en el LOQ propuesto.

## 2.5. VALIDACION DE LA METODOLOGIA PARA LAS MUESTRAS DE SUELO

La validación del método propuesto se ha realizado en muestras de suelo superficial de 0-10 cm, recogidas en la localidad de Santa Rosa, fortificadas a cuatro niveles de concentración (0,25, 0,5, 0,75 y 1 mg L<sup>-1</sup>), teniendo en cuenta los valores de las concentraciones establecidos para el compuesto en estudio.

### 2.5.1. Preparación de soluciones de Deltametrina

Se preparó las curvas de calibración de Deltametrina (DE) para la validación del método analítico y para la determinación de los compuestos.

#### Reactivos y solventes

- **Solventes:**

- ✓ El Metanol grado HPLC, marca Merck o J.T. Baker
- ✓ El n-Hexano grado plaguicida marca Sintorgan.
- ✓ Se utilizó agua ultra pura obtenida de un sistema de purificación Milli Q marca Millipore.

- **Estándares:**

- ✓ Solución de Deltamethrin standard 500 µg/ml en metanol (Chemlab patrones High quality standard for GC, HPLC).
- ✓ Formulado de deltametrina: Nombre comercial DECIS FORTE 10 EC-Bayer, concentrado emulsionable Deltametrina 100 g/l.

- **Cartucho Bond Elut Agilent C18 (SPE):**

Especificaciones: octadecilsilano (C18), para compuestos no polares, Tamaño de partícula 40 µm, volumen 3 mL, el material del cartucho polipropileno. Masa del lecho 500 mg y modo de separación fase invertida.

- **Preparación De Estándares**

1. **De Chemlab patrones**

Se preparo con el **estándar de deltametrina Chemlab**, una solución 1 mg L<sup>-1</sup> en metanol. Se homogeneizó la solución y se almacenó en viales de vidrio color caramelo, en freezer a -20 °C. De estas soluciones se prepararon diferentes concentraciones para las curvas de calibración de la DE en solvente, de 0,0080 mg L<sup>-1</sup> a 1 mg L<sup>-1</sup>.

2. **Del Formulado**

Se trabajó con la formulación de deltametrina, Bayer, anteriormente descripta. Las soluciones **stock (madre)** fueron preparadas en concentraciones cercanas a 50 mg L<sup>-1</sup> en metanol y almacenadas en frascos ámbar a -20 °C.

- **Preparación de soluciones de trabajo**

A partir de estas soluciones *stock* en metanol se prepararon diluciones para obtener soluciones en un rango de concentraciones desde 0,0080 mg L<sup>-1</sup> hasta 1 mg L<sup>-1</sup>, dependiendo del destino. Estas soluciones fueron utilizadas tanto para la fortificación de las matrices con el fin de realizar los estudios de recuperación como para la preparación de las correspondientes curvas de calibración.

### 2.5.2. Extracción en Fase Solida (SPE)

Para realizar la extracción, como se explicó en la figura 2.3, se utilizaron cartuchos C-18 cuyas características ya fueron mencionadas. El mecanismo fue de fase invertida, el acondicionamiento y lavado de interferencias se realizó con agua acidulada, se ajustó el pH en 2 para controlar la ionización y permitir la extracción de la DE, se encuentra en forma no ionizada y pudieron ser extraídos con el solvente orgánico no polar n- hexano.

El proceso fue: en una 1<sup>º</sup> Etapa se activan los cartuchos con 2 mL de metanol, llevando posteriormente a sequedad, 2<sup>º</sup> Se pasaron sin dejar secar un ningún momento, 2 mL de agua acidulada a pH 2 con ácido orto fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), luego 30 mL de la muestra, seguidos de nuevamente 2 mL de agua a pH 2, 3<sup>º</sup> Se dejaron secar por completo y la DE se eluyó del cartucho utilizando 1 mL de Hexano, directamente en los viales de vidrio del GC, estos se guardaron en el freezer por lotes de trabajo y se analizaron una vez por semana.

En todo momento se utilizó como soporte y colectores de los cartuchos SPE el Manifolds de vacío Agilent SampliQ SPE de 20 posiciones, conectado a una bomba de vacío eléctrica.

### 2.5.3. ANÁLISIS QUÍMICO

#### 2.5.3.1. Método Cromatográfico para análisis de Deltametrina

La determinación de los plaguicidas se realizó en un equipo cromatográfico gaseoso, Agilent 7890 A con detector de microcaptura de electrones, como ya se mencionó en el ítem 2.3.1.4. en las siguientes condiciones:

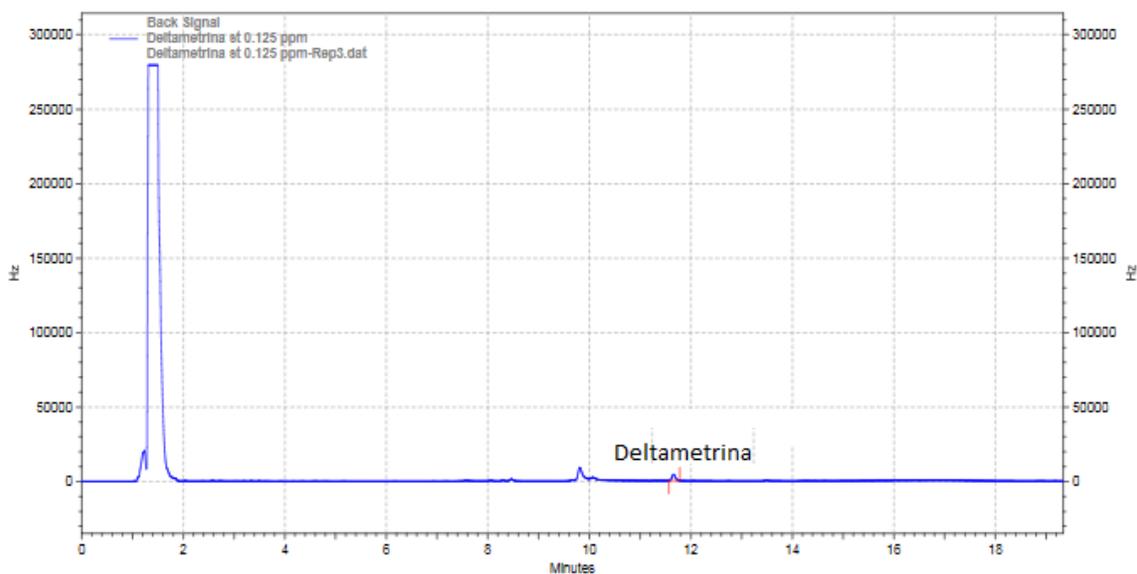
La temperatura del horno inició a 50°C con una 1ª rampa de 15°C/min hasta 100°C, luego 2ª rampa de 5°C/min hasta 180°C. El tiempo total de cada corrida cromatográfica fue de 46,1 min. Otras condiciones cromatográficas son las siguientes: gas de arrastre N<sub>2</sub> ultrapuro (99,999%), con un flujo constante de 4 mL/min para una velocidad lineal de 57 cm/s. Temperatura del puerto de inyección 250°C, usado con una razón de inyección automática en modo splitless. Temperatura del detector  $\mu$ -ECD 300°C constante, con gas N<sub>2</sub> como makeup a un flujo de 30 mL/min.

Para el procesamiento de datos se utilizó el software ZCrom. El volumen de inyección fue de 1  $\mu$ L.

#### 2.5.3.2. Identificación y confirmación

La Deltametrina fue identificada por inyección de varias concentraciones del Estándar en CG. En las condiciones estudiadas la DE presentó un tiempo de retención de **11,67 min**, según se observa en la Figura 2.4.

Posteriormente se realizó la identificación, siguiendo el mismo procedimiento con diluciones de la solución Stock de la DE del formulado comercial, identificándose el pico de la misma en el mismo tiempo de retención.

**Figura 2.4.** Cromatograma de la DE con la solución stock del formulado.

### 2.5.3.3. Efecto matriz

Se evaluó el efecto matriz mediante la comparación de curvas de calibración realizadas en solvente (Hexano) y en blanco de matriz, utilizando la DE del formulado comercial.

La preparación de la curva en 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 del pesticida de interés a una concentración conocida. Se realizó este procedimiento para cada uno de los puntos de la curva de calibración.

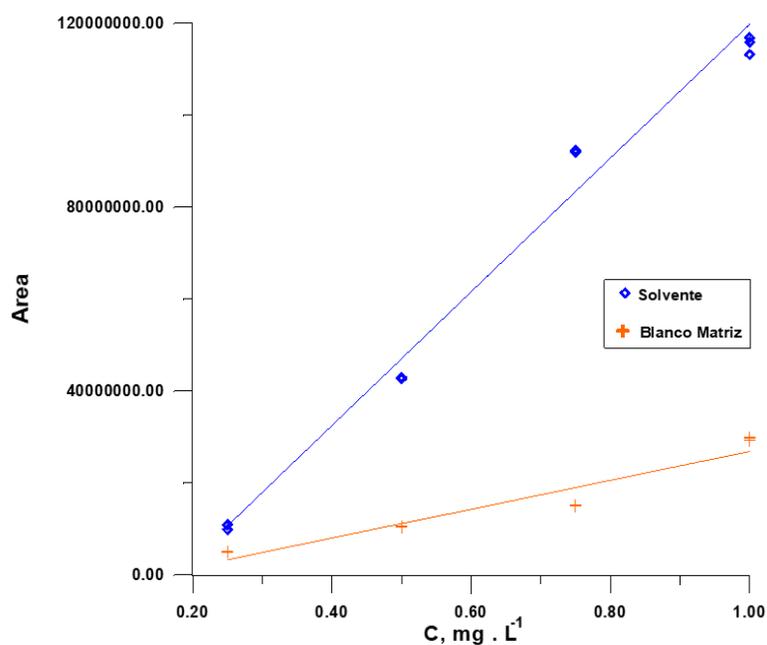
Los resultados de estos ensayos se evaluaron mediante el cálculo del efecto matriz y su % (relación áreas matriz-solvente), Tabla 2.4.

$$\text{Efecto matriz} = \frac{\text{Area matriz}}{\text{Area solvente}} \rightarrow \% \text{Efecto matriz} = \text{Efecto matriz} \cdot 100$$

**Tabla 2.4.** Resultado de porcentaje de efecto matriz DE y probabilidades obtenidas mediante el análisis de ANOVA

Concentración mg L <sup>-1</sup>	Promedio% Efecto matriz	ANOVA (p)
0,25	95 ± 1,0	0,0177
0,5	45 ± 0,8	0,0039
0,75	33 ± 0,8	0,0025
1	36 ± 0,9	0,0235

Del análisis de los resultados estadísticos obtenidos ( $p < 0,05$ ) se pudo concluir que existen diferencias significativas presentando un efecto matriz, entre las matrices, lo cual indica que las respuestas cromatográficas se ven afectadas por el tipo de matriz. Por ello se trabajaron con curvas de calibración de la matriz en estudio, en la Figura 2.5. se puede observar cómo ambas curvas difieren entre sí.



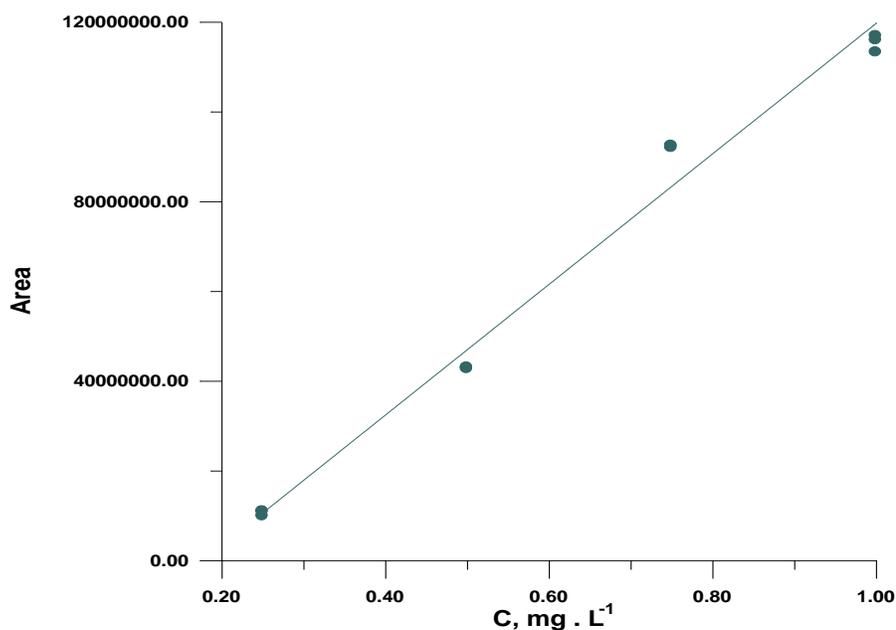
**Figura 2.5.** Efecto Matriz DE

### 2.5.3.4. Linealidad

De acuerdo con los resultados de efecto de matriz obtenidos, la linealidad de la metodología fue evaluada, después de concentrar, mediante la preparación de las curvas de calibración de blanco de matriz, Figura 2.6.

A partir de la solución Stock de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  se preparó una solución de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , luego se preparó los estándares del pesticida de concentración  $0,25$ ;  $0,50$ ;  $0,75$  y  $1 \text{ mg L}^{-1}$ .

Con los datos de áreas obtenidos y con la ayuda del programa GRAPHER se graficó el área vs concentración, para la DE obteniéndose comportamientos lineales, con ecuaciones del tipo  $y = ax + b$  y se calculó el coeficiente de correlación ( $R^2$ ).



**Figura.2.6.** Curva de calibrado en Blanco Matriz en GC, la deltametrina por SPE.

**Tabla 2.5.** Rango de Concentración y parámetros de regresión obtenidos

Pesticida	Rango de Concentración (mg L <sup>-1</sup> )	Resultados de regresión		
		Pendiente	Intercepto	R <sup>2</sup>
DC	0,25 – 1,00	100000000 ± 622	-30000000 ± 340	0,983

La DC presenta comportamiento lineal en el rango de concentraciones estudiados, Tabla 2.5.

### 2.5.3.5. Precisión (Repetibilidad)

La Repetibilidad del método se evaluó mediante la fortificación de 3 réplicas para cada uno de los 4 niveles seleccionados.

La precisión de la metodología para el compuesto se evaluó con estudios de repetibilidad, aplicando la determinación del coeficiente de variación (%CV) a través de la Ecuación siguiente

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

Donde S es la desviación estándar y  $\bar{X}$  es el promedio estadístico, de las áreas del cromatograma. La Tabla 2.6. presenta los %CV de la DE. Para repetibilidad, se obtuvieron %CV inferiores del 2 %, estos valores inferiores en algunas ocasiones, indica que la dispersión es bastante baja y a la vez indica que la metodología es precisa.

**Tabla 2.6. Resultados de la repetibilidad de la metodología**

Concentración (mg L <sup>-1</sup> )	S	$\bar{X}$	%CV
0,25	63988,63	10582610	0,60467
0,50	172166,636	42847264	0,4018
0,75	247021,102	92222827	0,2678
1,00	1899665,16	115366677	1,6466

### 2.5.3.6. Exactitud (Recuperación)

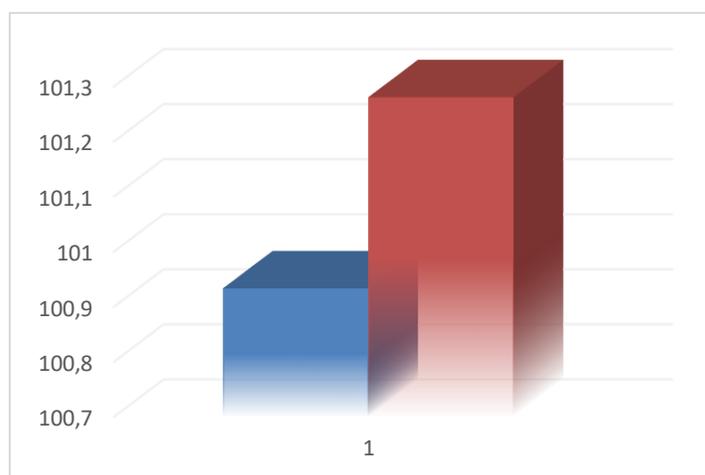
La estimación de la recuperación del método se realizó a partir de un triplicado (n=3) de las muestras de suelo fortificadas a los niveles de 0,25; 0,5; 0,75 y 1,0 mg L<sup>-1</sup>. El valor de

recuperación se calculó como la relación entre la concentración experimental y la teórica y expresado en porcentaje.

El estudio en todos los niveles estudiados de concentración proporciona recuperaciones comprendidas entre 100 – 101 %, según se puede observar en la Tabla 2.7 y la Figura 2.7.

**Tabla 2.7.** Recuperación de la DE %

Concentración (mg L <sup>-1</sup> )	0,25	0,5	0,75	1
% Recuperación	100,93	100,98	100,11	101,28



**Figura.2.7.** Recuperación DE en %

Como conclusión, en lo relativo a los valores de recuperación, hay que resaltar que la DE presenta muy buenas recuperaciones.

### 2.5.3.7. Límite de detección y cuantificación

Se evaluaron los límites de cuantificación y detección a partir de los cromatogramas obtenidos para el nivel de fortificación de 0,25 mg L<sup>-1</sup>. El cálculo de los límites se realizó utilizando el método de la extrapolación de la relación entre la señal y el ruido (S/N) de los picos cromatográficos. En ningún caso se utilizaron señales con una S/N superior a 200. Para realizar el cálculo, el LOQ se ha establecido para una concentración que proporcionaría una relación señal/ruido de 10, mientras que para el caso del LOD la relación señal/ruido sería de tres.

Como conclusión el método fue lineal en el rango de concentraciones estudiado. El límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) dieron los valores de 0,008 y 2,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 2.5.3.8. Conclusiones

El método analítico propuesto para la determinación de residuos de la Deltametrina en muestras de suelo son lo suficientemente reproducibles y sensibles para cuantificar este insecticida. Pudiéndose confirmar su identidad a nivel de trazas, con concentraciones de ppm, utilizando el SPE como método de pre concentración de la muestra y posterior cuantificación por CG con detector con microcaptura electrónica ( $\mu$ -ECD).

En las muestras de suelo recolectadas durante dos años en los meses descriptos, en las zonas determinadas en ítem 2.3. no se han detectado a la DE, al nivel de ppm.

## 2.6. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE LA DELTAMETRINA EN EL SUELO

### 2.6.1. Reactivos y solventes

- Agua desionizada
- Solución Stock de 50 mg L<sup>-1</sup> de Deltametrina (DE) del formulado comercial Bayer
- Metanol grado HPLC y n-Hexano grado plaguicida
- Solución de CaCl<sub>2</sub> al 0,01 M (disolver 1,1098 g de CaCl<sub>2</sub> en agua desionizada y diluir a 1 L con agua desionizada)

### 2.6.2. Procedimiento experimental

En tubos de centrífuga de 50 mL se agregaron: 1 g de suelo y 40 mL de solución DE en cloruro de calcio, de diferentes concentraciones (0,0083; 0,0166; 0,0250; y 0,0333 mg L<sup>-1</sup>) realizando el ensayo de cada concentración por triplicado, se agregó un blanco en tres tubos sin el suelo, para comprobar que no adsorban la DE los tubos. Se agitaron a una velocidad de 80 rpm en un baño termostático con agitación Dubnoff, a 25°C en los tiempos: 3, 6, 12, 24, y 48 horas. Transcurrido el tiempo de agitación, se centrifugó a 3500 rpm durante 15 minutos, se guardó el sobrenadante y se descarta el material sedimentado. El sobrenadante se filtró mediante un Kitasato con embudo de Buchner y papel de filtro, con bomba de vacío. A 30 ml del filtrado se extrae la DE mediante cartuchos SPE, cada cartucho estaba sujeto a las posiciones del Manifold de vacío conectado a una bomba, Figura 2.8. La elución fue con 1 mL de hexano, es decir se concentra 30 veces el volumen, y se recolectaron en viales de GC, estos fueron guardados en Freezer a -20 °C hasta su análisis por Cromatografía gaseosa (GC).



**Figura 2.8.** Baño termostático con agitación; equipo de filtración al vacío; y cartuchos SPE con Manifold.

### 2.6.3. Resultado obtenido

El tiempo de equilibrio determinado fue de 24 hs

## 2.7. BIBLIOGRAFÍA

- ❖ **Ahumada F.** D.A., Guerrero D. J.A. (2010). Study of matrix effect in pesticide analysis by gas chromatography. *VITAE*. 17(1): 51-58. Colombia
- ❖ **Barbeito V.**, y Bono A. (2006). Determinación De Fracciones Texturales Para Suelos De La Región Semiárida Pampeana Usando Variaciones Al Método De Bouyoucos.
- ❖ **Barker, S. A.** (2000). Matrix solid-phase dispersion. *Journal of chromatography A*, 885(1-2), 115-127
- ❖ **Castellanos, R. J. Z.** (2000). Manual de Interpretación de Análisis de Suelos y Aguas. México: Intagri Gto.
- ❖ **Dewis, J.**, y Freitas, F. (1970). Métodos físicos y químicos de análisis de suelos y aguas. Boletín de Suelos de la FAO (FAO) spa no. 10.
- ❖ **Eurolab España.** P.P. Morillas y colaboradores (2016). Guía Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Disponible en < [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org) > [Consultado septiembre2020].
- ❖ **Farmacopea Argentina** (2003). Ministerio de Salud de la Nación. Secretaría de Políticas, Regulación e Institutos. ANMAT. INAME. 7(1). Buenos Aires. [http://www.anmat.gov.ar/webanmat/fna/pfds/Farmacopea\\_Argentina\\_2013\\_Ed.7.pdf](http://www.anmat.gov.ar/webanmat/fna/pfds/Farmacopea_Argentina_2013_Ed.7.pdf)
- ❖ **Jackson M. L.**, (1970). Análisis químico de suelos. Ed. Constable and Cie.
- ❖ **Kleinbaum, L.L.K.**, (1989). Applied regression analysis and multivariable methods. 2° ed. Pacific Grove, US, Brooks/Cole Publishers. 227.
- ❖ **Kuehl R. O.** (2001). Diseño de experimentos. Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación. 2° Ed. Thomson Learning´. México.
- ❖ **Lizcano Toledo R.**, et.al., (2017). Muestreo de suelos, técnicas de laboratorio e interpretación de análisis de suelos, SENA. Impreso en Panamericana Formas e Impresos S. A. Colombia. Disponible en < [https://www.researchgate.net/publication/323823646\\_Muestreo\\_de\\_Suelos\\_Tecnicas\\_de\\_Laboratorio\\_e\\_Interpretacion\\_de\\_Analisis\\_de\\_Suelos](https://www.researchgate.net/publication/323823646_Muestreo_de_Suelos_Tecnicas_de_Laboratorio_e_Interpretacion_de_Analisis_de_Suelos) > [Consultado septiembre2020].
- ❖ **Hadi, S.C.** (2006). Regression Analysis by Example. 4th ed. New Jersey, John Wiley & Sons. p. 129.
- ❖ **Herrán J.**, García, C. (2015). Técnicas de caracterización de suelos y abonos orgánicos. Fundación Produce Sinaloa A. C. Disponible en < [https://www.researchgate.net/publication/287982212\\_Tecnicas\\_de\\_caracterizacion\\_de\\_suelos\\_y\\_abonos\\_organicos](https://www.researchgate.net/publication/287982212_Tecnicas_de_caracterizacion_de_suelos_y_abonos_organicos) > [Consultado septiembre 2020].
- ❖ **Millán F.**, Hétier J. M., Métodos De Análisis De Suelo. Apéndice Analítico. Disponible en < [https://www.researchgate.net/profile/Fernando\\_Millan4/publication/305731419\\_Apendice\\_Analitico\\_METODOS\\_DE\\_ANALISIS\\_DE\\_SUELO\\_Descripciones\\_y\\_reflexiones\\_Fernando\\_Millan\\_Jean-Marie\\_Hetier/links/579e8bf908ae802facbdee2c.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Fernando_Millan4/publication/305731419_Apendice_Analitico_METODOS_DE_ANALISIS_DE_SUELO_Descripciones_y_reflexiones_Fernando_Millan_Jean-Marie_Hetier/links/579e8bf908ae802facbdee2c.pdf) > [Consultado junio2020].
- ❖ **Moret S.**, Conte L.S. (2014). Estrazione in fase solida (SPE). In: Il campione per l'analisi chimica. Food. Springer, Milano. [https://doi.org/10.1007/978-88-470-5738-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-88-470-5738-8_6) > [Consultado junio2020].

- ❖ **Paneque Pérez V. M.**, et.al., (2010). Instituto Nacional de Ciencias Agrícolas (INCA). Ediciones INCA. La Habana, Cuba. Disponible en [http://ediciones.inca.edu.cu/files/folletos/folleto\\_suelos.pdf](http://ediciones.inca.edu.cu/files/folletos/folleto_suelos.pdf)> [Consultado junio2020].
- ❖ **Plasencia A.** (2017). Análisis de Suelos. Cátedra de Edafología. Facultad de Agronomía y Zootecnia. Universidad Nacional de Tucumán.
- ❖ **San Miguel E.** (2011). Validación De Técnicas Analíticas. Transferencia A Los Laboratorios Regionales. Laboratorio Central De Veterinaria (Algete). Madrid. Disponible en < [http://www.fao.org/fileadmin/user\\_upload/remesa/docs/RELABSA/Madrid-Algete\\_Juin\\_2011/20\\_VALIDACION\\_DE\\_TECNICAS\\_ANALITICAS.\\_TRANSFERENCIA\\_A\\_LOS\\_LABORATORIOS\\_REGIONALES.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/remesa/docs/RELABSA/Madrid-Algete_Juin_2011/20_VALIDACION_DE_TECNICAS_ANALITICAS._TRANSFERENCIA_A_LOS_LABORATORIOS_REGIONALES.pdf)> [Consultado junio2020].
- ❖ **Tan Kim H.** (2005). Soil Sampling, Preparation, and Analy. Second Edition. Taylor & Francis group.
- ❖ **Valenzuela-Quintanar A.I.**, Armenta-Corral R., Moreno-Villa E., Gutiérrez-Coronado L., Grajeda-Cota P. y Orantes-Arenas C. (2006). Optimización y validación de un método de dispersión de matriz en fase sólida para la extracción de plaguicidas organofosforados en hortalizas. Rec. Fac. Agron. (LUZ). 23: 464-474.
- ❖ **Valls Puig, J.** (2004). Extracción en fase sólida (SPE) para tratamiento de muestras de alimentos para análisis por cromatografía. 10.13140/RG.2.2.16345.52325. Disponible en < <https://www.researchgate.net/publication/307633978>> [Consultado junio2020].

---

**CAPÍTULO 3****3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN****3.1. PRINCIPIOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN.**

La adsorción es un fenómeno de superficie en el que las moléculas de adsorbato (gas o líquido) se unen a una superficie sólida (adsorbente).

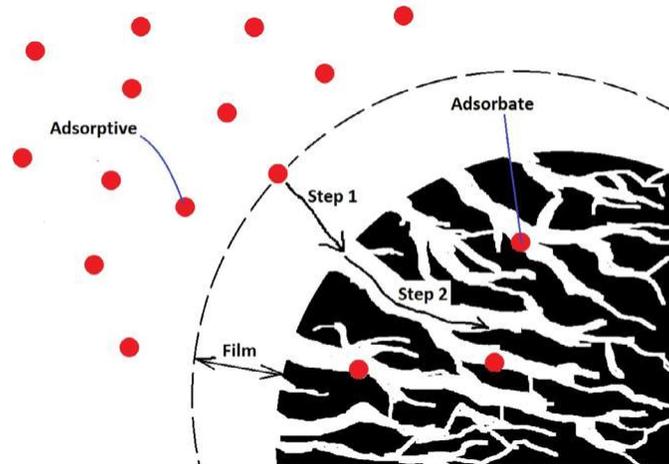
En la práctica, se realiza como una operación, ya sea en modo continuo o discontinuo, en una columna llena de adsorbentes porosos. En tales circunstancias, los efectos de transferencia masiva son inevitables. El proceso completo de adsorción incluye, por lo tanto, transferencia de masa y consta de tres etapas, (Ho YS, Ng JCY., McKay G.,2000):

Etapa 1: difusión de la película (difusión externa), que es el transporte del adsorbato desde la fase fluida a la superficie externa del adsorbente.

Etapa 2: difusión de poros [difusión intrapartícula (IPD)], que es el transporte del adsorbato desde la superficie externa hacia los poros.

Etapa 3: reacción superficial, que es la unión del adsorbato a la superficie interna del adsorbente.

La Figura 3.1. representa la trayectoria de una molécula de adsorbato durante el proceso de la adsorción. Las primeras dos etapas son de transporte, y la última es de reacción (etapa 3, no etiquetado en la Fig.3.1). Cada etapa presenta una resistencia al adsorbente. La tasa de adsorción global (medida a través de un experimento) está determinada por la resistencia total, que es la suma de las resistencias de los tres componentes en serie (Amanullah M, Viswanathan S, Farooq S, 2000). La reducción de la resistencia de cualquier componente aumenta la velocidad de adsorción. La tercera etapa es típicamente muy rápida en comparación con la primera y la segunda, y por lo tanto presenta una resistencia insignificante. Si una etapa contribuye de manera dominante a la resistencia total, hasta el punto de que reduce a las otras dos resistencias, solo aumenta marginalmente la tasa de adsorción de adsorbato, entonces es la etapa limitante de la velocidad de la adsorción.



**Figura 3.1.** Adsorción de una molécula de adsorbato en la superficie interna de un adsorbente poroso. La etapa 1 es la difusión de película, y la 2 es la difusión de poros.

Las resistencias al transporte dependen de numerosos factores, incluidos los tipos de adsorbatos y adsorbentes, sus propiedades y condiciones de funcionamiento. La etapa de control de velocidad puede cambiar durante el proceso de adsorción (Plazinski W, Rudzinski W. A, 2010).

Entre adsorbente y adsorbato son posibles dos tipos de interacción, una física o fisisorción y una química o quimisorción (Keller JU, Staudt R, 2005 y Ruthven DM, 1984). La fisisorción es el resultado de fuerzas atractivas entre las moléculas de adsorbente y adsorbato (Vithanage M, et al, 2016), mientras que la quimisorción proporciona un enlace más fuerte ya que implica la transferencia o el intercambio de electrones entre las especies de adsorbente y adsorbato.

Como guía, un calor de adsorción isostérico entre 5 y 40 kJ mol<sup>-1</sup> indicaría fisisorción, mientras que uno entre 40 y 125 kJ mol<sup>-1</sup> indica quimisorción (Zhou L, et al, 2014 y Kara M, et al, 2003).

La facultad de formar una monocapa de un adsorbente, es su capacidad para alojar una sola capa de especies adsorbidas en la superficie del adsorbente. A menudo, cuando la concentración de adsorción es alta, debido a la atracción intermolecular, capas adicionales se acumulan en la primera monocapa, formando así una adsorción de multicapa, que es de naturaleza física (Keller JU, Staudt R, 2005).

La heterogeneidad de la superficie adsorbente afecta significativamente el equilibrio de adsorción y la cinética. Las curvas de adsorción heterogéneas contienen más de un tipo de sitio de adsorción que puede unir al adsorbato, y cada tipo de sitio tiene un calor de adsorción diferente. Sorprendentemente, la isoterma de Langmuir, que se basa en sitios de

superficie homogéneos, puede describir una gran cantidad de sistemas de adsorción, muchos de los cuales poseen características de superficie heterogéneas (Foo K.Y, Hameed B.H, 2010).

El estudio de adsorción comprende dos aspectos principales: *estudios de equilibrio* y *estudios cinéticos*. El equilibrio de adsorción por parte del adsorbente se rige por la termodinámica. La velocidad de adsorción del adsorbente depende del mecanismo de adsorción. La comprensión del equilibrio de adsorción ha avanzado mucho, ya que existe una amplia variedad de isothermas de equilibrio para describir la absorción de equilibrio de cualquier adsorbente objetivo. Por el contrario, la teoría de la cinética de adsorción se desarrolla mucho más lentamente a pesar de su importancia para las aplicaciones prácticas de un adsorbente dado.

La base para el estudio cinético es la isoterma cinética, que se obtiene experimentalmente al estudiar la cantidad adsorbida en función del tiempo. Las investigaciones cinéticas desarrollan un modelo para describir la tasa de adsorción. Idealmente, el modelo debería, con una complejidad mínima: (i) revelar el mecanismo que limita la velocidad y (ii) extrapolar a las condiciones operativas de interés. El cumplimiento de estos dos objetivos debería permitir identificar las condiciones de funcionamiento con una resistencia mínima a la transferencia de masa y predecir el rendimiento del adsorbente.

### 3.2. MODELANDO LA CINÉTICA DE LA ADSORCIÓN POR LOTES

Como se ha mencionado, la cinética de adsorción puede ser representada por una gráfica de Cantidad Adsorbida vs. Tiempo, que se conoce como **isoterma cinética**. Su forma representa la cinética subyacente del proceso que depende de factores materiales, como los tipos de adsorbentes y adsorbatos, y de factores experimentales, como la temperatura y el pH (Slimani R, et al, 2011 y Regti A, Laamari M., Stiriba S., 2017). Por lo general, se realiza un experimento por lotes para recopilar datos cinéticos. Es importante garantizar condiciones experimentales constantes durante la adsorción por lotes.

La isoterma cinética idealmente debería arrojar luz sobre la cinética intrínseca, que es la cinética química sobre la superficie adsorbente en ausencia de limitaciones de transporte. La operación por lotes es un método atractivo para estudiar la cinética intrínseca. Los efectos de transferencia de masa se reducen o eliminan con relativa facilidad mediante la aplicación de: (i) alta velocidad de agitación (espesor de película reducido) y (ii) tamaño de partícula pequeño (resistencia de difusión de poro reducida) (Froment G.F, 1975).

La cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente en el tiempo  $t$ ,  $q_t$  (mg / g) es:

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

Donde  $C_i$  = concentración inicial de adsorbato en la fase fluida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_t$  = concentración de adsorbato en el líquido en el tiempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$  = volumen de la solución, L;  $m$  = masa de adsorbente, g.

El porcentaje de eliminación se obtuvo usando:

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

Donde:  $C_i$  = concentración inicial de adsorbato en la fase fluida ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_t$  = concentración de adsorbato en el líquido en el tiempo  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$  = volumen de la solución.

### 3.3. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN

#### 3.3.1. Pseudo primer orden (PFO)

La ecuación fue propuesta por Lagergren en 1898 para la adsorción de ácido oxálico y malónico sobre el carbón (Lagergren S., 1898). Tiene la siguiente forma diferencial:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Donde:  $q_t$  = capacidad de adsorción en el tiempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $t$  = tiempo (min) y  $k_1$  = constante de velocidad ( $\text{min}^{-1}$ ). Al integrarse con las condiciones iniciales de  $q = 0$  cuando  $t = 0$ , la ecuación queda:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2,303} \cdot t$$

Graficando  $\log(q_e - q_t)$  vs.  $t$  se obtiene una línea recta con una pendiente  $\frac{k}{2,303}$  para los sistemas que obedecen a este modelo.

La constante de velocidad  $k_1$  es una función de las condiciones del proceso. Disminuye con el aumento de la concentración inicial (Chinoune K., 2016 y Naushad M, Alothman ZA, Inamuddin Javadian H., 2015). Se interpreta que  $1/k_1$  es la escala de tiempo para que el proceso alcance el equilibrio, por lo tanto, se necesita más tiempo ( $k_1$  más pequeño) si la concentración inicial ( $C_i$ ) es mayor. El parámetro  $k_1$ , entonces, es el factor de escala de tiempo cuyo valor predice qué tan rápido se puede alcanzar el equilibrio en el sistema.

La dependencia del valor de la constante  $k_1$ , de la concentración inicial de soluto varía de un sistema a otro. Por lo general, disminuye con el aumento de la concentración inicial de soluto en la fase de líquida. Sin embargo, también hay sistemas cuyo comportamiento puede predecirse bien por la ecuación de PFO y los valores de  $k_1$  obtenidos son independientes de la concentración inicial de soluto. Algunos informes han encontrado que  $k_1$  es una función creciente de  $C_i$  o independiente de  $C_i$  (Yousef RI, El-Eswed B, Al-Muhtaseb A., 2011 y Biswas S, Mishra U, 2015). Se espera que el valor de  $k_1$  esté influenciado por condiciones experimentales, como el pH y la temperatura. Como el equilibrio (isotermas) se ve afectado

por estos dos factores, aislar sus efectos al valor de  $k_1$  sería experimentalmente difícil. Como era de esperar, un tamaño de partícula pequeño se asocia con grandes valores de  $k_1$  (Vincent T., et al, 2014).

Se ha argumentado que el modelo PFO es válido durante largos períodos de adsorción cuando el sistema está cerca del equilibrio (Lagergren S., 1898 y Rudzinski W, Plazinski W, 2007) y únicamente en la fase inicial de adsorción (Ho YS, McKay G., 1999 y McKay G, Ho YS, Ng JCY, 1999).

No se puede sacar una generalización de esta aparente contradicción porque las comparaciones sistemáticas se hacen imposibles por la alta variabilidad de las condiciones experimentales, como el rango de concentración y la dosis de adsorbente. No se ha alcanzado un consenso sobre las condiciones de funcionamiento "estándar"; como tal, se informa una amplia gama de datos a partir de los cuales no se pueden establecer comparaciones significativas o conclusiones con respecto a la cinética (Liu Y, Liu YJ., 2008 y El-Khaiary MI, Malash GF., 2011). Un ejemplo de esta situación es en estudios paramétricos (donde se estudian los efectos de los parámetros operativos), en los que solo se informa el rango del parámetro variable en estudio, mientras que el conjunto acompañante de condiciones constantes no está completamente establecido.

El mecanismo de control de la velocidad depende de las condiciones experimentales y la cobertura de la superficie (tiempo de adsorción). En consecuencia, la validez de un modelo se limita a un cierto rango operativo del mecanismo asumido bajo el cual se desarrolla o interpreta. Douven y col. (Douven S, Paez CA, Gommès CJ, 2015) definió tres números adimensionales que definen el rango de validez de tres modelos cinéticos.

Los modelos de pseudo primer orden son válidos solo en cualquiera de estos dos conjuntos de condiciones: (i) control de reacción y adsorción del régimen de Henry, o (ii) control de reacción y dosis alta de adsorbente.

### 3.3.2. Pseudo Segundo Orden (PSO)

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay (Ho YS, McKay G., 1999) y dado a conocer en 1999. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas más investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos ensayados (Namasivayam C., Kadirvelu K., 1999 y Anoop Krishnan K., Anirudhan T.S, 2003).

Como se supone que la capacidad de sorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el sorbente, entonces la ley de velocidad cinética se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$$

Separando las variables en la ecuación da:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 \cdot t$$

Al integrar esto para las condiciones de contorno  $t = 0$  a  $t = t$  y  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$ , se obtiene:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t$$

Que es la ley de velocidad integrada para una reacción de pseudo-segundo orden. La ecuación anterior se puede reorganizar para obtener:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Donde  $k_2$  es la constante cinética de Pseudo segundo orden ( $\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) y  $h = k_2 \cdot q_e^2$ , siendo  $h$  ( $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) la velocidad inicial de adsorción. La velocidad inicial de adsorción ( $q \rightarrow 0$ ) es  $k_2 q_e^2$ . Un gráfico de una línea recta es compatible con una cinética de PSO. La ordenada al origen es  $\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$

La ecuación de velocidad me da la cantidad adsorbida en el tiempo  $t$ :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}}, \text{ o } q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}$$

La mayoría de la cinética de adsorción ambiental puede ser modelada bien por PSO, lo que indica su superioridad a otros modelos. Similar al  $k_1$  del PFO, la constante  $k_2$  es un factor de escala de tiempo que disminuye con el aumento de la concentración inicial ( $C_0$ ) (Arami M., et al, 2005 y Cheung CW, Porter JF, Mc KAY G., 2001). Los efectos del pH y la temperatura sobre  $k_2$  no están bien estudiados debido a las dificultades que surgen de los efectos sobre las formas isotérmicas de equilibrio. El tamaño de partícula pequeño produce un valor de  $k_2$  mayor debido a la resistencia reducida de la difusión de intrapartícula (IPD) (Vincent T, 2014).

Douven y col. (Weber WJ, Morris JC., 1963) propuso un modelo de adsorción-difusión basado en la difusión de poros y la reacción superficial de Langmuir. Su modelo proporciona un ajuste excelente a la cinética de PSO si se cumplen las siguientes condiciones: (i) control de reacción, adsorción no lineal (saturada) y (ii) una cantidad suficiente de adsorbente para adsorber la mitad del adsorbato en fase fluida.

Las constantes de velocidad del modelo de pseudo segundo orden se emplean para calcular la velocidad de adsorción inicial,  $h$  ( $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ), donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio ( $\text{mg. g}^{-1}$ ),  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) es determinado experimentalmente de la pendiente e intercepto de la gráfica  $t/q_t$  versus  $t$ .

$$h = k_2 \cdot q_e^2$$

Si se representan los valores calculados frente a la concentración inicial de adsorbato, nos da información como varia la velocidad inicial con la concentración inicial. Si  $h$  aumenta con la concentración hay una mayor interacción entre las moléculas de adsorbato, lo que disminuiría el proceso de adsorción, aunque se utiliza la misma cantidad de adsorbente. Esta puede no ser suficiente para que las moléculas de adsorbato sean adsorbidas rápidamente cuando se aumenta la concentración.

### 3.3.3. Elovich (ME)

Propuesto por primera vez por Roginsky y Zeldovich en 1934 para describir la adsorción de CO en dióxido de manganeso (Roginsky S, Zeldovich Y.B., 1934), la ecuación de Elovich se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(\beta \cdot q_t)$$

El modelo cinético de Elovich se aplica a los sistemas de adsorción heterogéneos sólido-líquido, este modelo es adecuado para aplicaciones generales que tienen una cinética de quimisorción y cubre una amplia gama de adsorciones lentas (Heidari et al., 2009), su ecuación lineal se describe a continuación:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(k_E) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

La cinética observando la ecuación de Elovich debería producir una línea recta en la gráfica de  $q_t$  vs.  $\ln t$ , donde  $q_t$  es la cantidad de adsorbato adsorbido en el tiempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_E$  es una constante relacionada con la tasa de quimisorción ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) y  $\beta$  es una constante que representa el alcance de la cobertura de la superficie y la energía de activación para la quimisorción.

La ecuación de Elovich *descuida la desorción y se sabe que describe bien la quimisorción* (Acevedo B, 2015). Es físicamente poco sólida, ya que predice una  $q$  infinita en largos períodos de tiempo. Por lo tanto, es adecuado para una cinética lejos del equilibrio donde la desorción no ocurre debido a la baja cobertura de la superficie.

Este modelo ha encontrado aplicaciones en el modelado cinético de fase líquida. Las constantes  $k_E$  y  $\beta$  aumentan al aumentar la concentración inicial de adsorbato. Cuando la temperatura de la solución aumenta, los valores observados de  $k_E$  aumentaron, pero  $\beta$  disminuyó (Shehata FA, 2009).

### 3.3.4. Avrami (AV)

El coeficiente de la velocidad de adsorción podría tener una dependencia temporal durante el proceso de adsorción (Haerifar M, Azizian S, 2012). Se dice que un sistema cinético con un coeficiente de velocidad dependiente del tiempo exhibe “cinética de tipo fractal”. La ecuación de velocidad de Avrami es un modelo que describe tal comportamiento cinético (Cestari A.R, et al., 2004 y Lopes ECN, et al., 2003). La ecuación es:

$$\frac{dq_t}{dt} = k \cdot n \cdot t^{n-1} \cdot (q_e - q_t)$$

Donde  $k$  es la constante cinética de Avrami y es una constante del modelo relacionado con el mecanismo de adsorción.  $K \cdot n \cdot t^{n-1}$  puede interpretarse como el coeficiente de velocidad efectiva. La forma integrada es (para  $q(t=0) = 0$ )

$$q_t = q_e - q_e \cdot \exp(-k_{AV} \cdot t^n)$$

La función exponencial de Avrami es una ecuación cinética resultante de la adaptación de la modelización de la cinética de descomposición térmica. Esta ecuación de velocidad es de primer orden con respecto a la fuerza impulsora ( $q_e - q_t$ ) pero puede ser de orden fraccional con respecto a  $t$ , ya que  $n$  puede ser un número entero o fracción. Para  $n = 1$ , se produce un PFO.

Las constantes de la ecuación pueden ser calculadas fácilmente por la linealización de la ecuación precedente para obtener la expresión siguiente:

$$\ln \left( \ln \left( \frac{q_e}{q_e - q_t} \right) \right) = \ln k_{AV} + n \cdot \ln t$$

Una representación gráfica de  $\ln(\ln(q_e/(q_e - q_t)))$  vs  $\ln t$  debe ser lineal con pendiente  $n$ . La constante de velocidad  $k_{AV}$  puede obtenerse de la ordenada al origen.

### 3.3.5. Potencia fraccional (FTR)

El modelo de función de potencia fraccional es una forma modificada de la ecuación de Freundlich y puede expresarse mediante la ecuación siguiente (Kuo S., Lotse E, 1973)

$$q_t = k_{FR} \cdot t^n$$

o su forma lineal como se da en la ecuación:

$$\ln q_t = \ln k_{FR} + n \cdot \ln t$$

Donde:  $k_{FR}$  y  $n$  son constantes y  $n < 1$ . La función:  $k_{FR}$  también es una constante, que es la velocidad de sorción específica en la unidad de tiempo, es decir, cuando  $t = 1$ .

El valor de  $n$  es independiente de la temperatura y la concentración; mientras que el valor de  $k_{FR}$  depende de la concentración en la solución (Kuo y Lotse, 1974).

### 3.4. MODELOS DE DIFUSIÓN

#### 3.4.1. Intraparticula (IPD)

Weber y Morris (Weber W.J, Morris J.C., (1963) proponen un modelo para el modelo de cinética de adsorción limitada por IPD.

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C_i$$

Donde  $k_{id}$  es la constante de velocidad en el modelo IPD ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) y  $C_i$  es la adsorción inicial ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Una gráfica de  $q$  vs  $\sqrt{t}$  debe ser lineal,  $k_{id}$  y  $C_i$  corresponden a la pendiente y la intersección, respectivamente.  $k_{id}$  generalmente aumenta al aumentar la concentración inicial de adsorción (Nazari G, Abolghasemi H, Esmaili M., 2016 y Víctor-Ortega MD, Ochando-Pulido JM, Martínez-Férez A.,2016).

Este modelo es el tercer modelo más común para la cinética de adsorción de líquidos en la remediación ambiental después de los modelos PFO y PSO. Para la cinética controlada únicamente por IPD, la línea debe pasar por el origen ( $C_i = 0$ ) (Liu X, Zhang L., 2015 y Vázquez G., 2012). Sin embargo, en la mayoría de los estudios, el gráfico de este modelo: (i) muestra la multilinealidad durante todo el período de adsorción y (ii) proporciona un mejor ajuste si no es forzado a través del origen ( $C_i > 0$ ) (Yousef RI, et al.,2011; Chen Z, et al., 2014 y Rahman N, Haseen U., 2014).

#### 3.4.2. Modelo de difusión de película o laminar

El modelo de difusión de película, propuesto por Mc Kay donde  $k_f$  es la constante de velocidad para la difusión de película,  $\text{min}^{-1}$ ; (Boyd GE, Adamson A.W, Myers LS.,(1947),  $F$  es el logro fraccional específica que la difusión de la película está involucrada en el proceso de sorción, si la gráfica  $\ln(1-F)$  vs.  $t$  es lineal, y es el paso limitante de la velocidad si la línea pasa por el origen:

$$\ln(1 - F) = k_F \cdot t$$

El grado de sorción se expresó por el logro fraccional del equilibrio,  $F$ :  $F = q_t / q_e$ , donde  $q_t$  y  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) son la cantidad de DE sorbido en el tiempo  $t$  y en equilibrio (24 h).

O visto desde el otro punto de vista:

Cuando la acumulación de adsorción en la superficie del sorbente es igual a la velocidad de difusión de adsorción a través de la película líquida (capa límite), como en un sistema

dominado por difusión de película, la concentración de adsorción en fase líquida en masa puede expresarse como (Mohan D, Singh K., 2002).

$$\frac{dC}{dt} = -k_F \cdot (C - C_s)$$

donde  $k_F$  = coeficiente de difusión de la película ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $C_s$  = concentración de adsorbato en la interfaz líquido-sólido ( $\text{mg L}^{-1}$ ). En tiempos cortos,  $C_s$  es insignificanamente pequeño ( $C_s \approx 0$ ). La ecuación anterior se puede integrar para producir:

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-k_F \cdot t)$$

El coeficiente de difusión de la película se puede estimar a partir de una gráfica de :  $\ln(C / C_0)$  vs  $t$ .

### 3.5. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.5.1. Estudio de la isoterma de reacción

Las isotermas de equilibrio fueron realizadas a tres temperaturas, 281, 298 y 318 K y a cuatro concentraciones iniciales, 0,0083, 0,017, 0,025 y 0,033  $\text{mg L}^{-1}$ . Las mismas se realizaron mezclando 1 g de suelo con 40 mL de cada solución en tubos de centrifuga tapados, agitándose en un baño termostático con agitación Dubnoff a 80 opm. Se agitó hasta 48 horas para permitir el equilibrio.

#### 3.5.2. Estudio de la velocidad de adsorción

Las condiciones de operación que influyen en la velocidad de adsorción incluyen la concentración inicial de  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ), la masa de suelo  $m$  (g), la velocidad de agitación  $A$  (opm) y el tamaño de partícula del suelo  $d_p$  (cm). En esta tesis, se investigó la concentración inicial en la cinética de adsorción, ya que están más directamente conectados con la difusión intrapartícula que la masa de suelo y la velocidad de agitación, el tamaño de partícula se consideró constante, la velocidad de agitación desempeña un papel más importante en la hidrodinámica de la fase líquida.

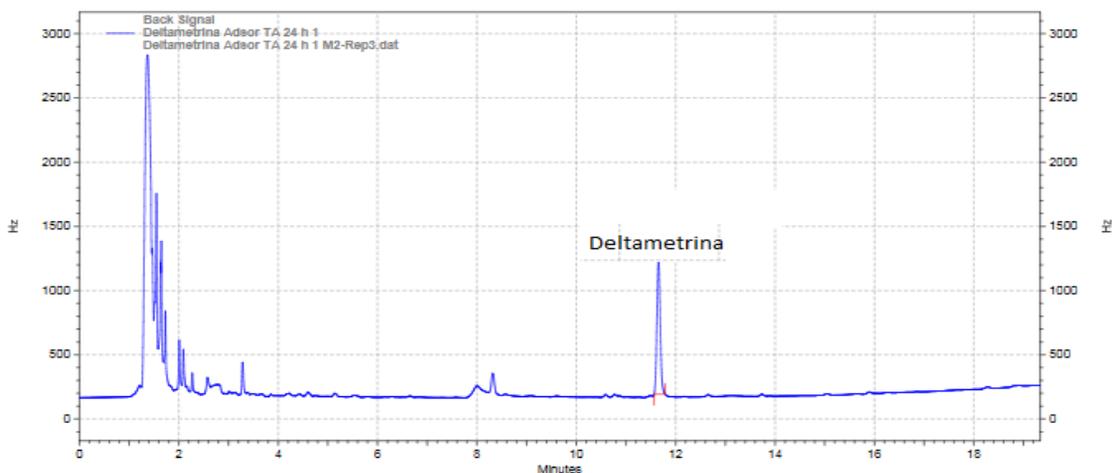
Los estudios cinéticos se llevaron a cabo en tubos de centrifuga con tapa de 50 mL. La solución se colocó en un baño termostático. Todos los experimentos por lotes duraron aproximadamente 48 hs y las muestras se tomaron a intervalos de tiempo predeterminados. En todos los experimentos, el volumen de la solución fue de 40 mL, la masa de suelo fue de 1 g y la velocidad de agitación fue de 80 opm. Se emplearon cuatro concentraciones iniciales de DE preparados con cloruro de calcio 0,01 M, necesario para mantener la fuerza iónica de

la solución, cada concentración se ensayó por triplicado para cada sistema para el estudio del efecto de concentración inicial sobre la adsorción.

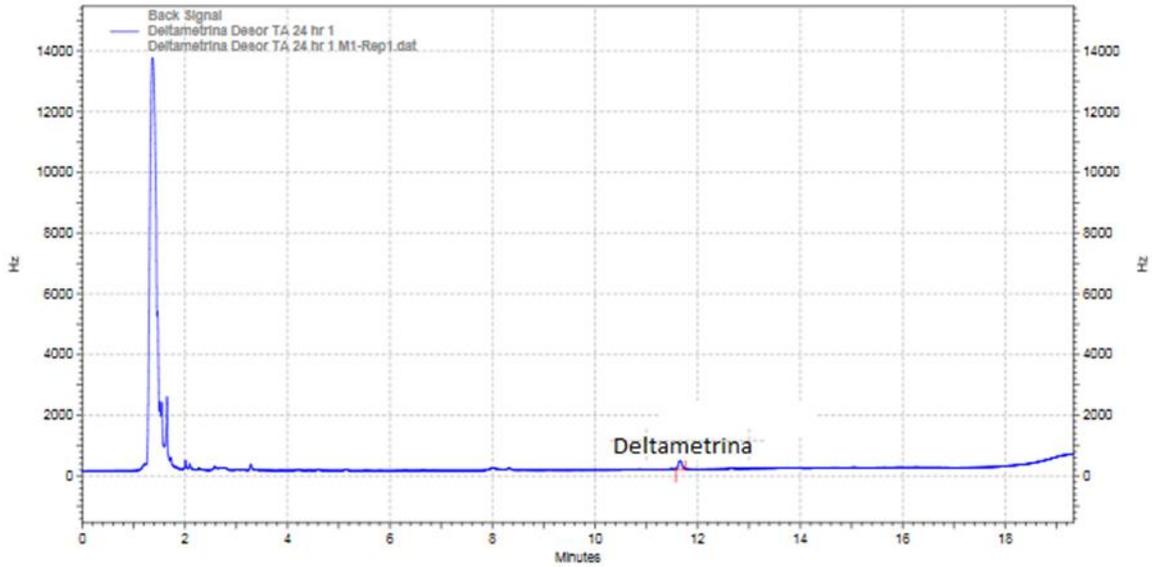
Transcurrido el tiempo de agitación se centrifugó, se filtró, y del filtrado se mide 30 ml que es sometido a extracción por SPE, siguiendo la misma metodología explicada en el punto 2.6.2 y cada extracto se guardó en viales en freezer a  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta su posterior análisis por GC, con el sedimento de los tubos se procedió a realizar la desorción.

Se identifico a la DE en el tiempo de retención que ya se había determinado de  $t_r=11,67$  min. en el capítulo 2, figura 3.2 adsorción de la DE y figura 3.3 desorción de la DE

**Figura 3.2.** Cromatograma de adsorción de DE



**Figura 3.3.** Cromatograma de desorción de DE.



### 3.6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.6.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

##### 3.6.1.1. Influencia de la concentración inicial

Para la identificación de la dinámica de la adsorción de Deltametrina (DE) sobre el suelo, se estudió la evolución de la concentración de la DE en la disolución con respecto al tiempo, a pH 4,89. Las condiciones de operación para esta experimentación fueron las siguientes:  $m_{\text{suelo}} = 1\text{g}$ ;  $V_{\text{disolución}} = 40\text{ mL}$ ;  $C_{\text{DE}} = 0,0083\text{-}0,033\text{ mg L}^{-1}$ .

La velocidad de adsorción indicada por  $dq / dt$  muestra la cantidad de adsorbato que se puede adsorber de la fase líquida al adsorbente dentro de una unidad de tiempo. En un diagrama que representa la relación  $q_t$  vs  $t$ , la pendiente en cada punto de la curva representa la tasa de adsorción instantánea  $dq / dt$ . Sin embargo, la gráfica  $q_t$  vs  $t$  no arroja mucha luz sobre cuán cerca está el proceso de adsorción en el momento  $t$  hacia su estado de equilibrio, que también es una preocupación importante para la operación de adsorción. Para una operación de adsorción por lotes, el enfoque temporal del equilibrio se puede ilustrar mediante un gráfico de la absorción fraccional  $f$  frente al tiempo  $t$ , donde  $f = q_t / q_e$ .

El efecto de la concentración inicial sobre la cinética de adsorción para el sistema en estudio se muestra en la Figura 3.4 en términos de la relación  $q_t$  vs  $t$  y la relación  $f$  vs  $t$  en la figura 3.5. El efecto de la concentración inicial sobre la adsorción a las otras temperaturas estudiadas tiene una tendencia similar a la mostrada en las Figuras. 3.4 y 3.5.

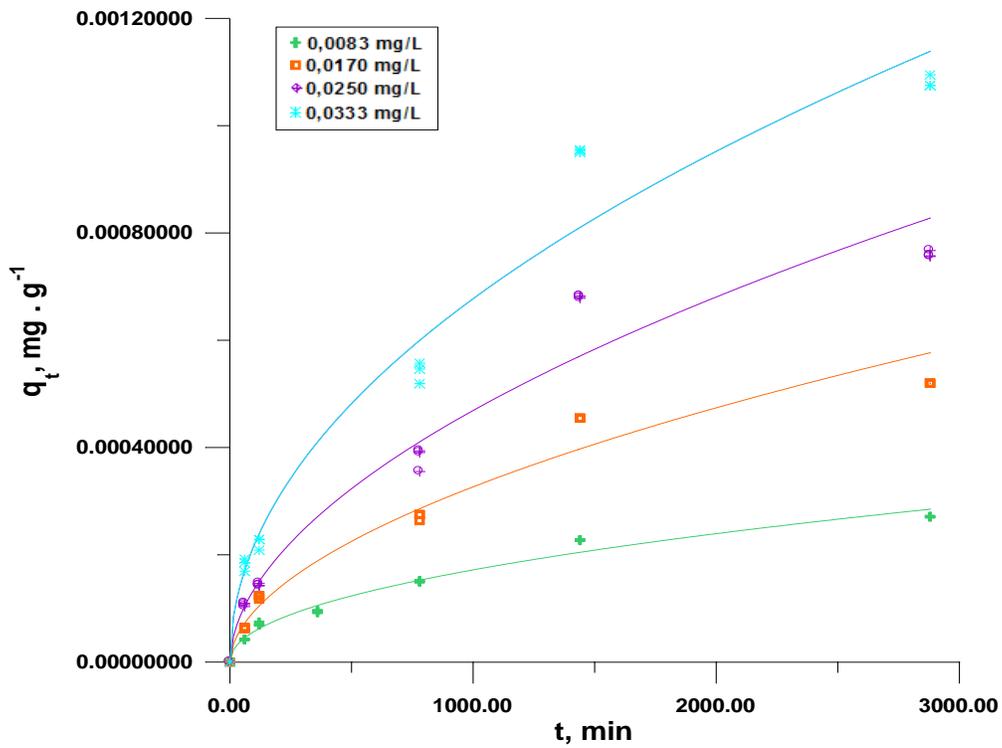


Figura 3.4. Efecto de la concentración inicial sobre la adsorción de la DE en términos de la relación  $q_t$  vs  $t$  a  $T = 298$  K

La Figura 3.4 muestra que a medida que se incrementó la concentración inicial dio lugar a una mayor capacidad de adsorción.

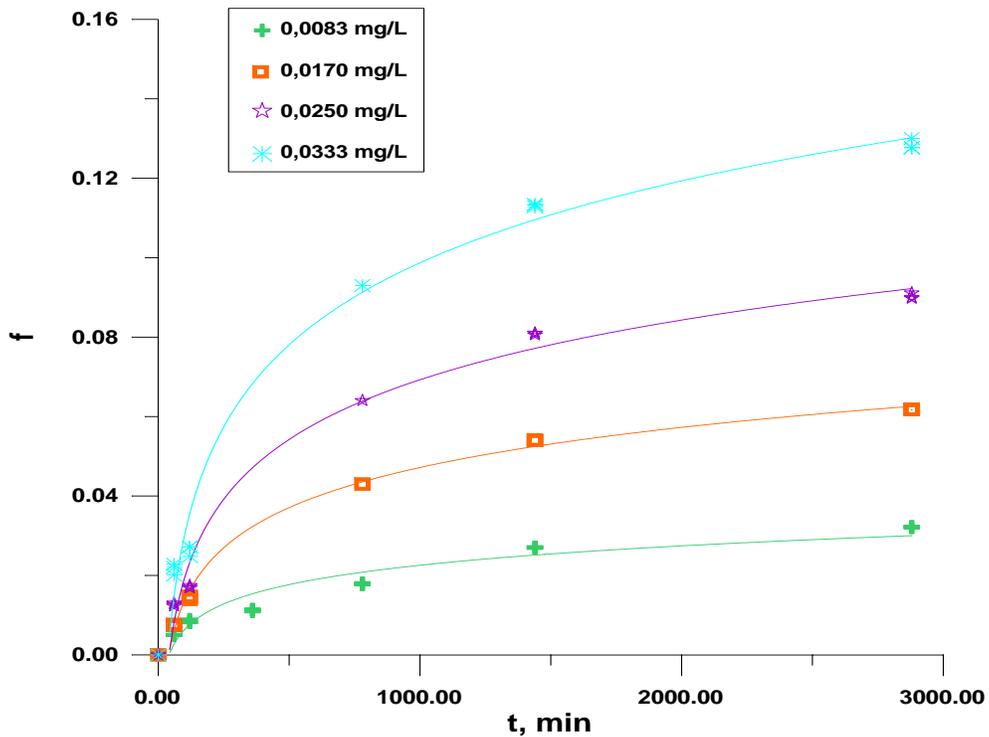


Figura 3.5. Efecto de la concentración inicial sobre la adsorción de la DE en términos la relación  $f$  vs  $t$  a  $T = 298$  K.

Al analizar la gráfica, las dos a 298 K, se puede destacar que, a mayor concentración inicial es más efectiva la adsorción puesto que los sitios del suelo se encuentran en contacto con la DE de manera rápida y efectiva. Las cuatro curvas representadas en la gráfica son de naturaleza exponencial logarítmica, hasta el momento en el que alcanza el equilibrio (24 horas) teniendo en cuenta que comienzan desde el origen puesto que la adsorción en el tiempo cero es nula. En la gráfica anterior se puede verificar que la relación entre el adsorbente y el adsorbato debe tener equivalencia, es decir, que a menor concentración de DE iniciales menor es la capacidad de adsorción, tal como puede evidenciar en la Figura 3.4, por esta razón se desprende que *la capacidad de adsorción aumenta proporcionalmente con la concentración de DE presentes en la solución*, sin embargo se debe tener presente que, en el caso que la solución esté sobresaturada del pesticida, el fenómeno de adsorción no se favorece, debido a que los sitios en el suelo no sólo no serían suficientes sino que también se generaría choques entre las moléculas por las fuerzas de interacción presentadas en la solución.

Las Figuras 3.4 y 3.5 revelan que la tasa de adsorción ( $dq_t / dt$ ) disminuye con el tiempo hasta que se acerca gradualmente al estado de equilibrio debido a la disminución continua de la fuerza impulsora ( $q_e - q_t$ ). También demuestran que la absorción de adsorbato  $q_t$  aumenta al aumentar la concentración inicial. Por otro lado, la Figura 3.5 muestra que la adsorción fraccional  $f$  también aumenta al aumentar la concentración inicial.

Inicialmente la velocidad con que transcurre el proceso es muy elevada y disminuye posteriormente en forma paulatina hasta alcanzar el equilibrio (velocidad de adsorción = 0). El proceso de adsorción se puede dar por finalizado, transcurridos 3000 minutos, desde donde se observa que la concentración de DE en la disolución, prácticamente empieza a permanecer constante. Una vez alcanzadas estas condiciones, se obtiene un porcentaje de adsorción para una concentración de  $0,0333 \text{ mg L}^{-1}$  de 50% para la temperatura de 281 K, de 76,2% para 298 K y 94% para 318 K.

Una conclusión se puede decir que la cantidad de DE adsorbido aumenta con el aumento de la concentración inicial de DE. Durante los primeros minutos, se encontró que la velocidad de sorción aumentaba de 0.78 a 3.8 mg / g min para un aumento en la concentración inicial de  $0,0083$  a  $0,0333 \text{ mg L}^{-1}$ . De la Figura 3.4 también se observó que la absorción de DE es rápida durante los primeros 60 minutos y, a partir de entonces, avanza a una velocidad más lenta y finalmente alcanza la saturación. Estas observaciones muestran que la concentración inicial de DE no tiene efecto sobre el tiempo de equilibrio.

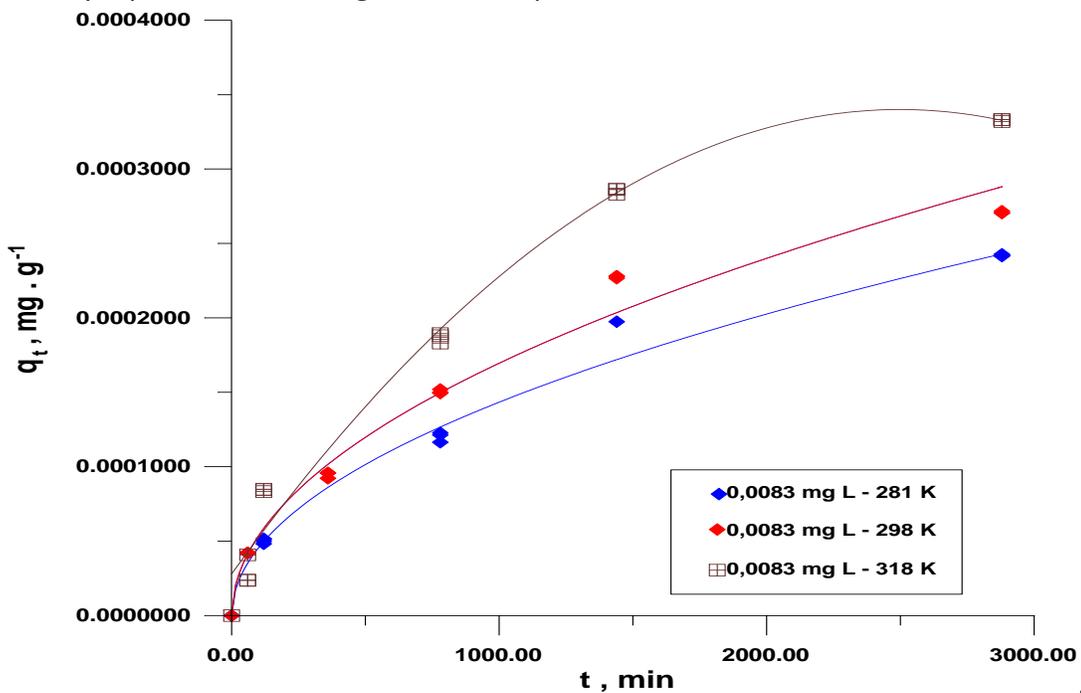
La mayor tasa de sorción en el período inicial (primeros 40 min) puede deberse a un mayor número de sitios vacantes disponibles en la etapa inicial, como resultado, existen mayores gradientes de concentración entre adsorbato en solución y adsorbato en la superficie adsorbente. Este aumento en el gradiente de concentración tiende a aumentar en la cantidad de DE en las etapas iniciales. A medida que pasa el tiempo, esta concentración se

reduce debido a la acumulación de partículas de DE en los sitios vacíos, lo que lleva a una disminución en la tasa de sorción en etapas posteriores de 40 min.

### 3.6.1.2. Efecto de la temperatura

La isoterma de adsorción representa el equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución y por esta razón, es dependiente de la temperatura. La temperatura afecta el equilibrio porque las interacciones entre la superficie y las moléculas en solución dependen de la temperatura. En la literatura sobre adsorción en fase líquida se ha reportado que la temperatura puede afectar el equilibrio de adsorción de las tres formas siguientes: i) El equilibrio de adsorción se favorece disminuyendo la temperatura, ii) El equilibrio de adsorción se favorece aumentando la temperatura y iii) El equilibrio de adsorción es independiente de la temperatura.

La Figura 3.6 muestra que la capacidad de adsorción de la DE se incrementa con el aumento de la temperatura; se propone entonces que se trata de un proceso endotérmico, lo cual se atribuye a que la adsorción surge de las fuerzas de Van Der Waals y dipolo asociadas con calores bajos de adsorción (Regti A, et al., 2017). El aumento de la capacidad de adsorción se puede evaluar comparando los valores de  $q_m$  (ver Tabla 1) a diferentes temperaturas. El aumento de la capacidad de adsorción incrementando la temperatura se puede explicar suponiendo que, al aumentar la temperatura, el adsorbato en solución posee mayor energía y entonces, mayor cantidad de adsorbato se pueden adsorber sobre el adsorbente ya que tienen la energía suficiente para hacerlo



**Figura 3.6.** Efecto de la temperatura en la adsorción de DE con concentración inicial  $0,0083 \text{ mg L}^{-1}$  y  $1 \text{ g}$  de suelo.

### 3.6.1.3. Identificación del Modelo Cinético

#### 3.6.1.3.1. Comparación de la aplicabilidad de diferentes modelos cinéticos

Obtenidos los resultados experimentales, se procedió al análisis matemático de los mismos a fin de identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de cinética de adsorción en estudio. Para ello se realizó el tratamiento matemático de los mismos, utilizando técnicas de ajuste no lineal, haciendo uso de la herramienta matemática GRAPHER. Este ajuste se llevó a cabo para los modelos cinéticos de Pseudo Primer Orden, de Pseudo Segundo Orden, de Elovich, el de Avrami, la potencia fraccional y de dos modelos de Difusión Intrapartícula y de film con el fin de establecer qué modelo predice con mayor exactitud la cinética de adsorción

#### 3.6.1.3.2. Modelo cinético de Pseudo Primer Orden (PFO)

Teniendo en cuenta la tendencia exponencial de las curvas representadas en la Figuras 3.4, 3.5 y 3.6, se podría esperar que los datos cinéticos se ajustaran a un Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden, según la bibliografía consultada, donde se establece que la cinética de adsorción de la DE desde una fase líquida a una fase sólida, se puede explicar cómo una reacción reversible en donde hay un equilibrio entre ambas fases.

Con el objeto de comprobar si el proceso de adsorción de DE sobre el suelo, corresponde al modelo cinético de Pseudo primer orden, se realizó un ajuste lineal para determinar los parámetros del modelo y luego el ajuste no lineal de los datos experimentales a este modelo.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.1 y en la Figura 3.7 y 3.8 se puede visualizar la linealidad del modelo. Como puede observarse en la Figura 3.9 el modelo no responde a los datos experimentales, a pesar de tener buenos coeficientes de correlación (0,977 a 0,990) en las tres temperaturas y para cada concentración estudiada.

De la tabla se desprende que a medida que aumenta la temperatura aumenta la constante  $k_1$ , al igual que la cantidad  $q_e$ . Lo mismo se observa a medida que aumenta la concentración a una misma temperatura, lo que indica un aumento de la adsorción con la concentración inicial, debido al aumento de la cantidad  $q_e$ .

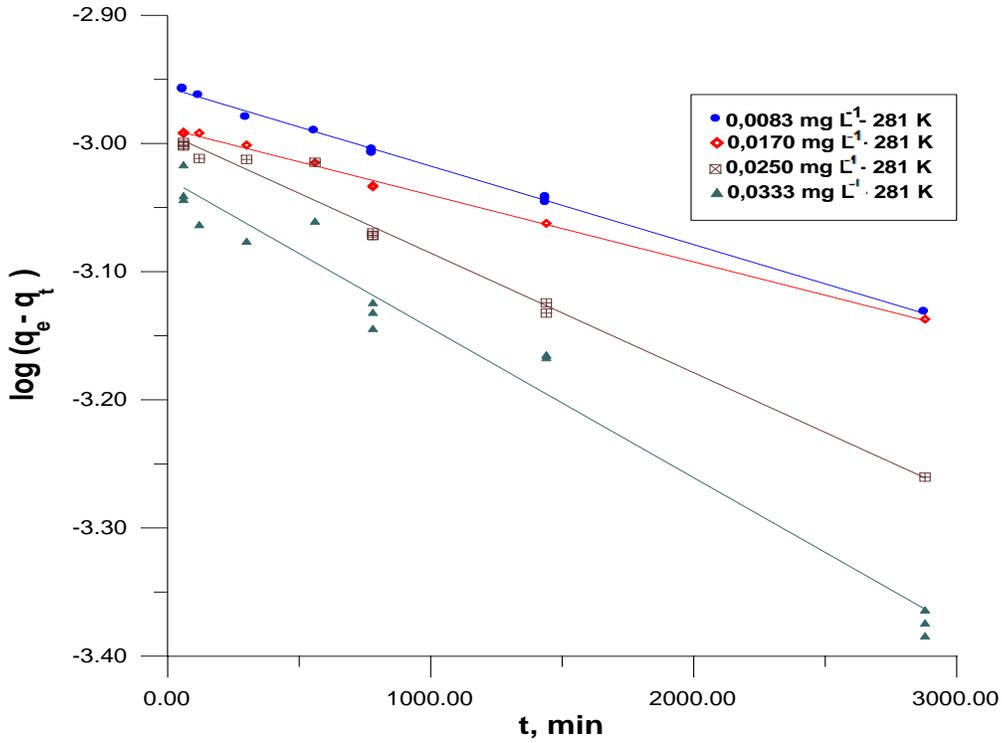


Figura 3.7. Grafica lineal de pseudo primer orden para la temperatura de 281 K y las cuatro concentraciones.

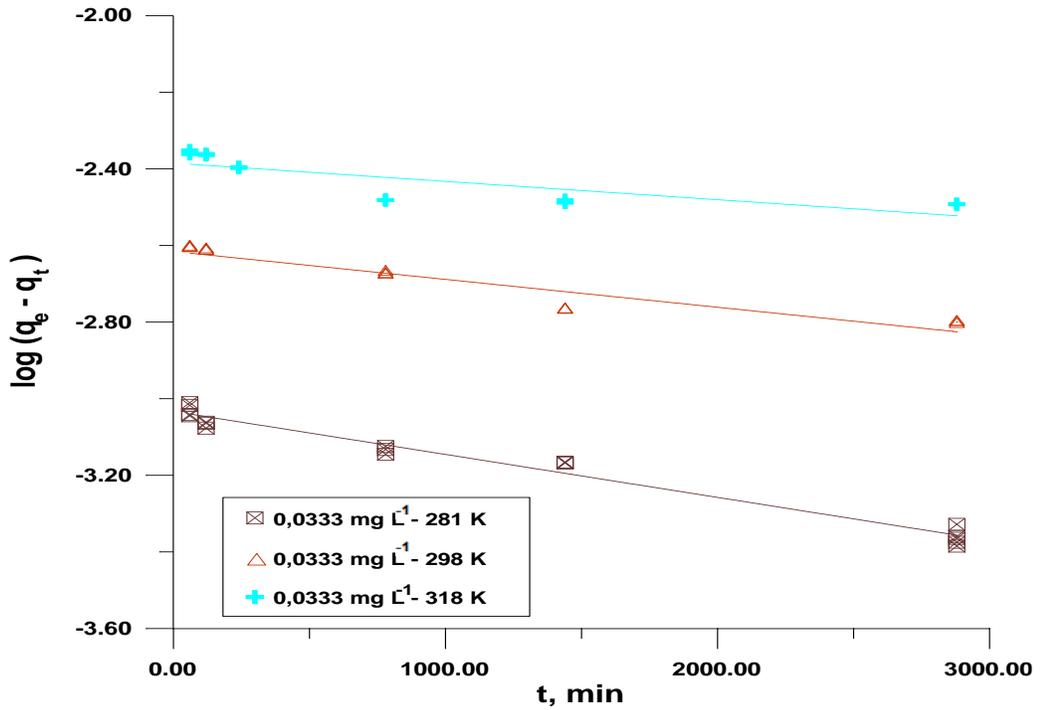
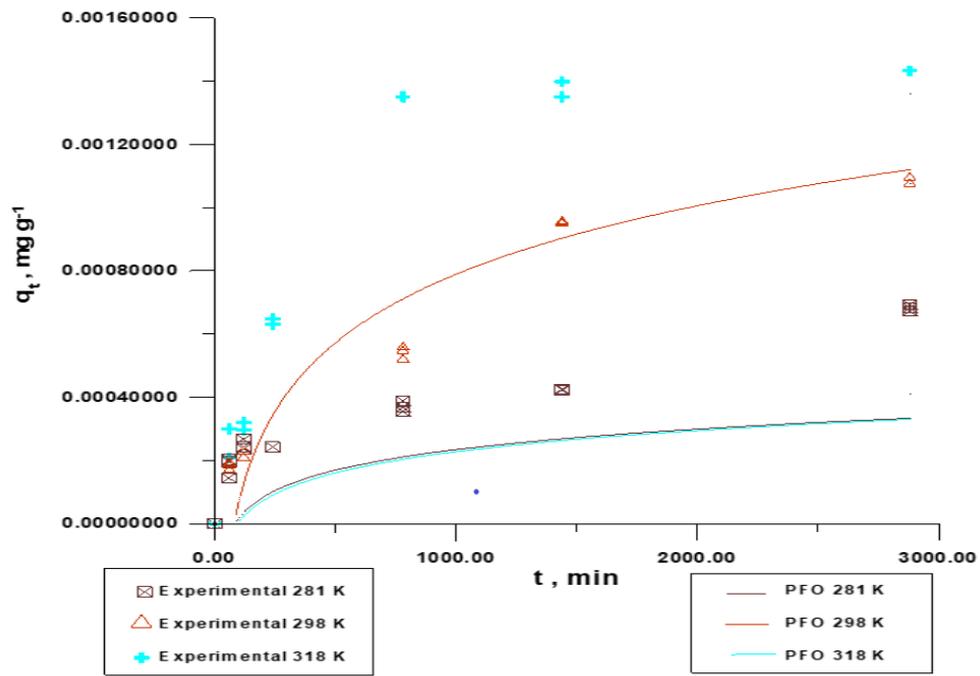


Figura 3.8. Grafica lineal de pseudo primer orden para las diferentes temperaturas y una concentración.



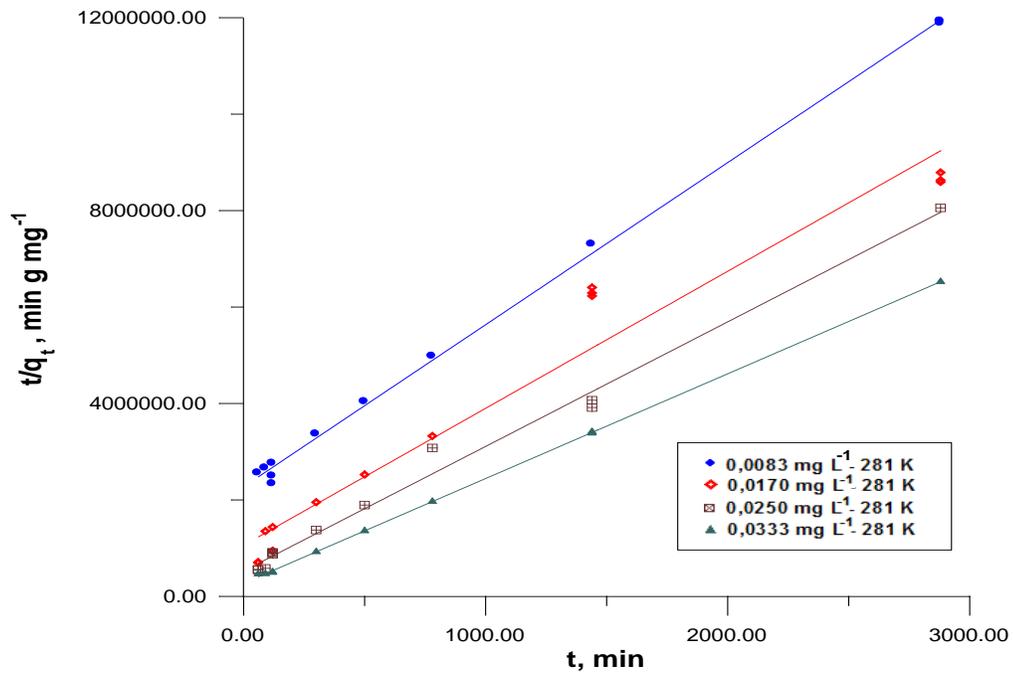
**Figura 3.9.** Ajuste del modelo de pseudo primer orden a los datos experimentales,  $C_0$  0,033  $\text{mg L}^{-1}$ , 1 g de suelo.

**Tabla 3.1.** Parámetros de los modelos Cinéticos Adsorción DE  $C_0= 0,0333$  mg/L a) Pseudo primer orden (PFO), b) Pseudo segundo orden (PSO), c) Elovich (ME), e) Avrami (AV), f) Potencia fraccional (FRT) y g) Parámetros cinéticos.

<b>a) PFO</b>					
T (K)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	$2,13 \times 10^{-4}$	$8,97 \times 10^{-4}$	0,977	$1,82 \times 10^{-2}$	0,64
298	$2,64 \times 10^{-4}$	$2,53 \times 10^{-3}$	0,990	$2,54 \times 10^{-3}$	0,32
318	$4,03 \times 10^{-4}$	$4,50 \times 10^{-3}$	0,989	0,10	0,92
<b>b) PSO</b>					
T (K)	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	3,78	$6,93 \times 10^{-4}$	0,999	$5,09 \times 10^{-4}$	0,25
298	5,37	$6,91 \times 10^{-4}$	0,987	$1,34 \times 10^{-3}$	0,17
318	7,22	$1,01 \times 10^{-3}$	0,997	$2,42 \times 10^{-3}$	0,32
<b>c) ME</b>					
T (K)	$k_E$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$\beta \times 10^{-4}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	0,046	1,24	0,957	$2,27 \times 10^{-4}$	0,17
298	0,053	1,42	0,958	$1,16 \times 10^{-3}$	0,16
318	0,059	3,89	0,998	$6,23 \times 10^{-4}$	0,17
<b>d) AV</b>					
T (K)	$k_{AV}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	n	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	$3,6 \times 10^{-2}$	0,40	0,986	$3,11 \times 10^{-4}$	0,15
298	$1,1 \times 10^{-2}$	0,45	0,984	$5,00 \times 10^{-4}$	0,11
318	$9,1 \times 10^{-1}$	0,30	0,990	$8,09 \times 10^{-4}$	0,19
<b>e) FRT</b>					
T (K)	$k_{FR}$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	n	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	$5,8 \times 10^{-5}$	0,29	0,992	$1,19 \times 10^{-4}$	0,13
298	$2,4 \times 10^{-5}$	0,49	0,983	$1,10 \times 10^{-4}$	0,08
318	$2,9 \times 10^{-5}$	0,75	0,988	$9,52 \times 10^{-4}$	0,10
<b>f) Parámetros cinéticos</b>					
T (K)	281	298	318	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	ln A
				12,98	
K ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	3,78	5,37	7,22	$\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
				10,49	-229,74

### 3.6.1.3.3. Modelo de Pseudo segundo orden

En las Figuras 3.10 y 3.11 se observan los datos experimentales obtenidos que se ajustan de forma aceptable a una línea recta. Esto se verifica con el valor del coeficiente de correlación, los cuales van de 0,987 a 0,999, por lo que podría asegurarse que los datos experimentales se ajustarían de forma adecuada a este modelo. Además, esto sugiere la suposición detrás del modelo de pseudo-segundo orden de que el proceso de adsorción de DE se debe a la quimisorción.



**Figura 3.10.** Modelo de pseudo segundo orden linealizado a 281 K y diferentes concentraciones iniciales.

La constante de velocidad de pseudo-segundo orden  $k_2$ , la cantidad de DE adsorbido en el equilibrio  $q_e$ , y los valores correspondientes del coeficiente de correlación de regresión lineal  $R^2$  se dan en la Tabla 3.1.

Los valores de  $R^2$  en el modelo PSO para la concentración  $0,0333 \text{ mg/L}$  son más altos que los de PFO en dos de las tres temperaturas estudiadas. Igual observación se puede extraer con las demás concentraciones estudiadas de DE.

En la Tabla 3.1, también se observa que la constante de velocidad de pseudo-segundo orden  $k_2$  y la capacidad de sorción de equilibrio aumentan con el aumento de la temperatura. Lo mismo se observa con el incremento de la concentración inicial de DE .

De los gráficos lineales, Figura 3.13, correspondientes de  $k_2$ ,  $h$  y  $q_e$ , se pueden expresar en función de  $C_0$  para DE a 318 k, cómo:

$$k_2 = 111,87 \cdot C_0 + 3,2454, R^2 = 0.99940$$

$$h = 0,0005194 \cdot C_0 - 0,0000041, R^2 = 0.990$$

$$q_{e, \text{predicted}} = 0.0002617 \cdot C_0 - 0,0000017, R^2 = 0.9962$$

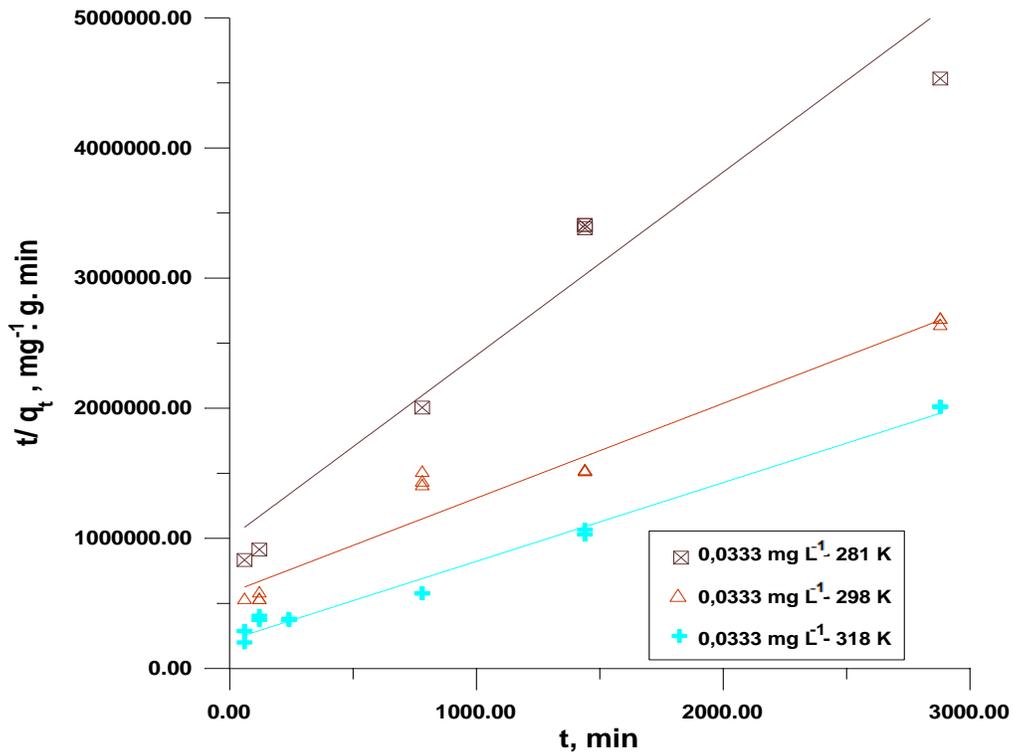


Figura 3.11. Modelo de pseudo segundo orden linealizado a diferentes temperaturas y concentración inicial de 0,0333 mg L<sup>-1</sup>.

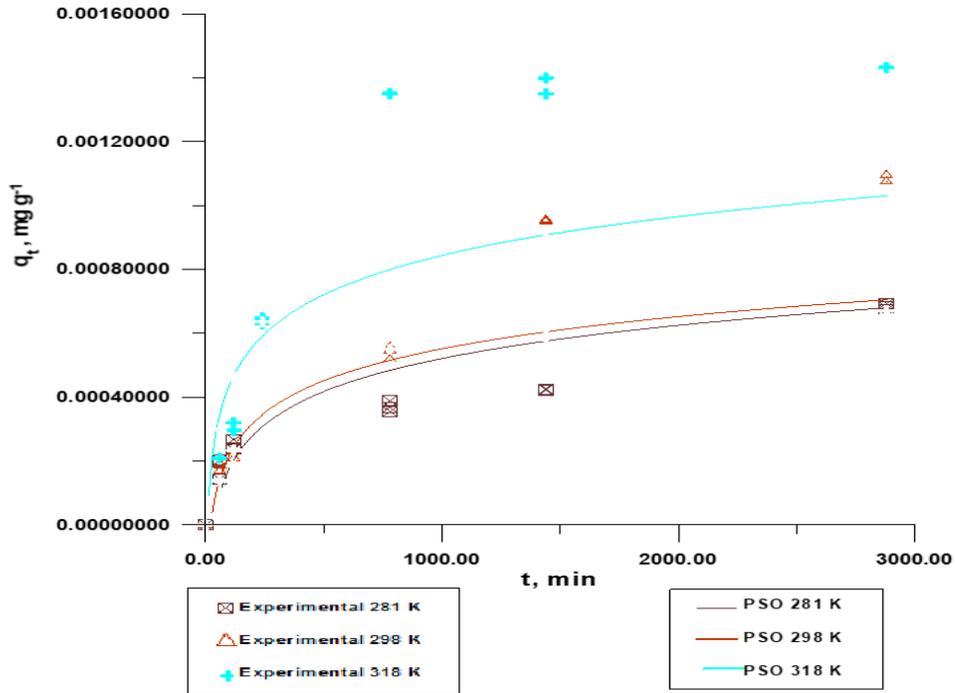


Figura 3.12. Ajuste del modelo de pseudo segundo orden a los datos experimentales,  $C_0$  0,033 mg L<sup>-1</sup>, 1 g de suelo.

En la figura 3.12 al graficar los valores de  $q_t$  que se predijeron aplicando las constantes cinéticas calculadas en sus correspondientes expresiones cinéticas, se ve que a pesar de tener unos coeficientes  $R^2$  altos, los valores calculados no se ajustan a los datos experimentales.

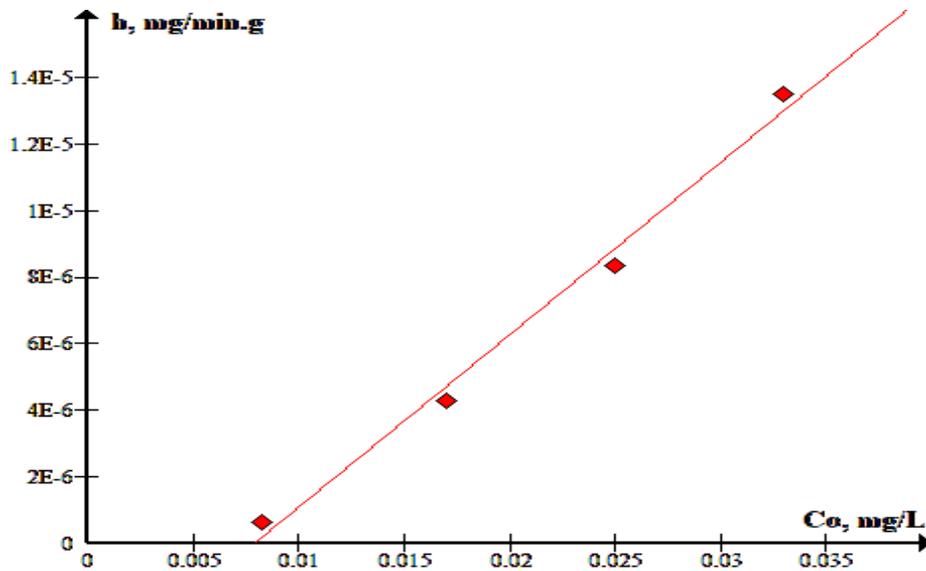
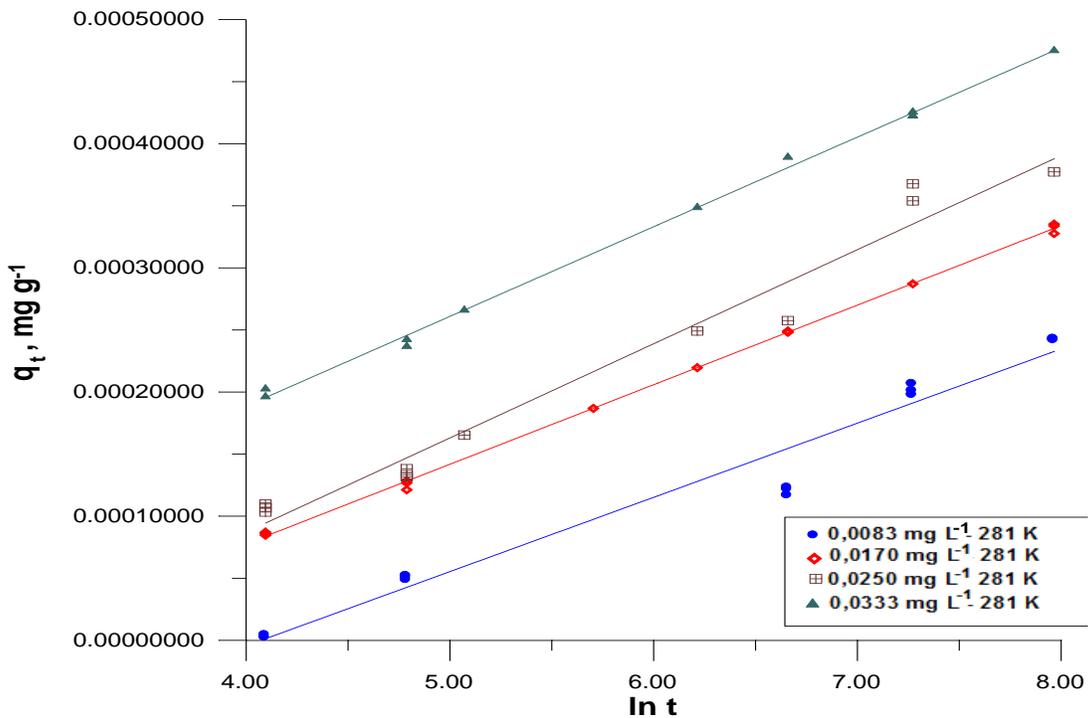


Figura 3.13. Valores de las velocidades iniciales a la temperatura de 318 K

### 3.6.1.3.4. Modelo de Elovich

Si bien en la bibliografía no existe un ajuste de este modelo a los resultados de la adsorción de la DE por el suelo, se prueba el modelo esperando que los resultados se ajusten al mismo.

Los parámetros obtenidos se muestran en la tabla 3.1 y se representan su forma lineal en la Figura 3.14 diferentes concentraciones iniciales a una temperatura, y Figura 3.15 una concentración a diferentes temperaturas. Luego se realizó el Ajuste de los valores experimentales al modelo de Elovich Figura 3.16, a las tres temperaturas estudiadas.



**Figura 3.14.** Modelo cinético lineal de Elovich adsorción de DE en suelo ( $C_0$  0,0083 mg L<sup>-1</sup> a 0,033 mg L<sup>-1</sup>; dosis de adsorbente = 1 g; temperatura=281 K).

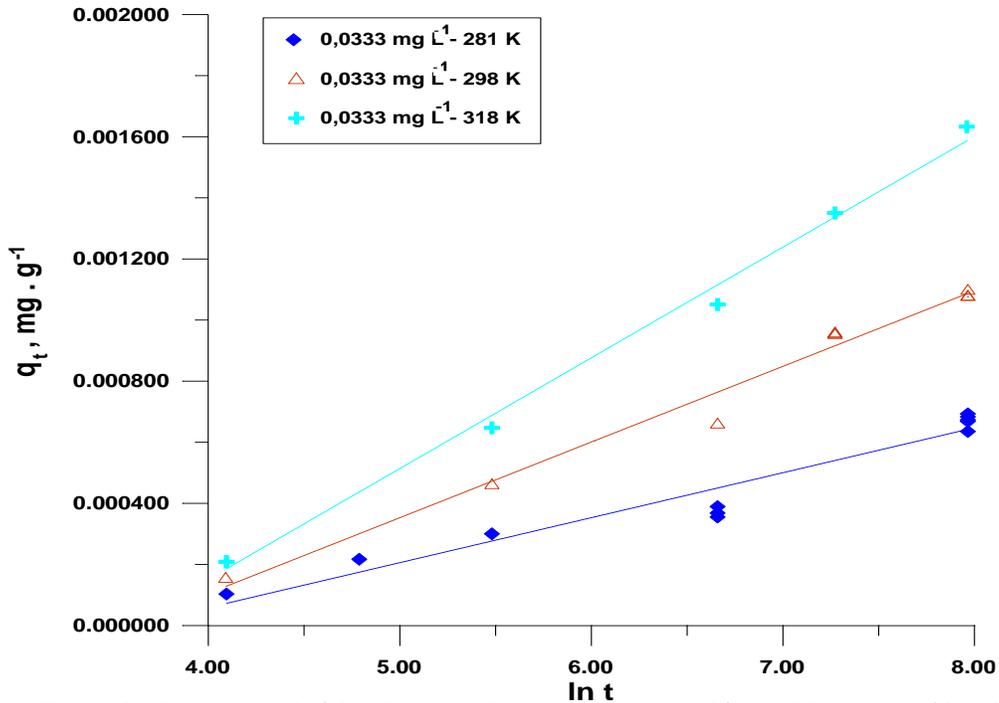


Figura 3.15. Modelo cinético lineal de Elovich en la adsorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas).

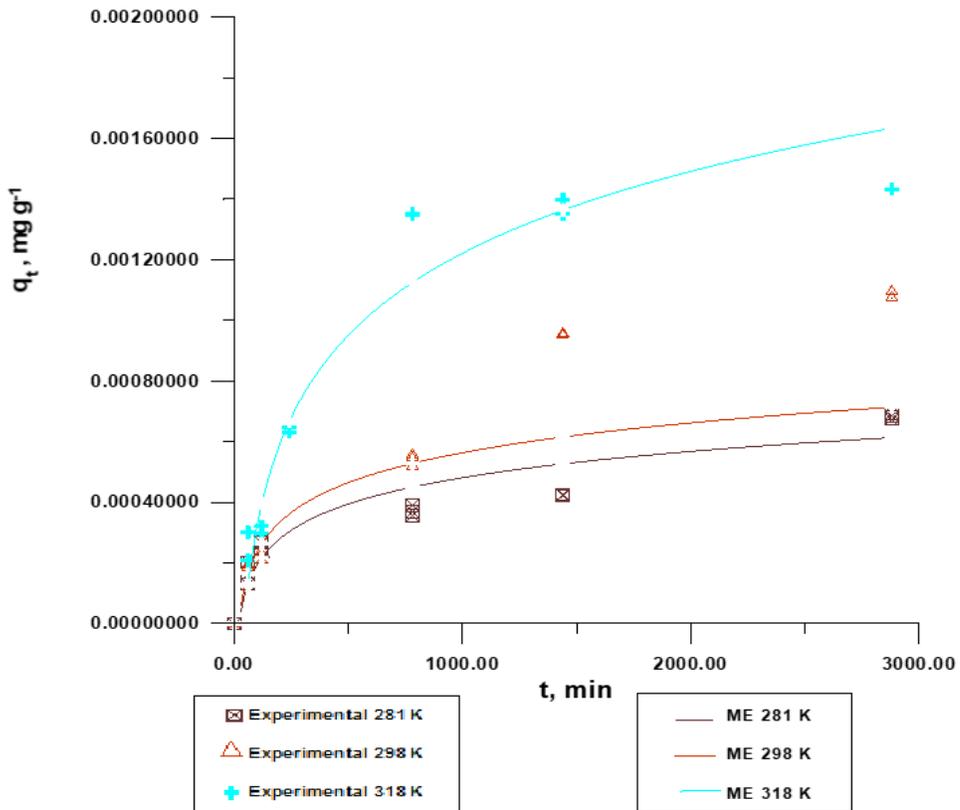


Figura 3.16. Aplicabilidad del modelo cinético de Elovich en la sorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas)

Como puede observarse, este modelo presenta un mejor ajuste que los anteriores, con la excepción de la temperatura ambiente. El parámetro  $\beta$  de la ecuación que se relaciona con la cobertura de la superficie, indica el número de sitios disponibles para la sorción, en este caso; el valor de  $\beta$  se incrementa y esto significa que existe mayor superficie de sorción disponible para la sorción. Esto ocurre con el aumento de la concentración a una misma temperatura. En la Tabla 3.1 se observa un pequeño incremento de este parámetro a medida que aumenta la temperatura para cada concentración.

También el parámetro  $k_E$  va aumentando con la concentración inicial, indicando una velocidad de quimisorción más rápida. Sin embargo, no hay un aumento considerable a medida que aumenta la temperatura.

#### **3.6.1.3.5. Modelo de Avrami**

Este modelo es una adaptación del modelo cinético de descomposición térmica. El exponente de Avrami  $n$  depende del mecanismo de crecimiento y dimensionalidad.  $k_{av}$  es la constante de velocidad de reacción cuya dependencia con la temperatura es usualmente dada por la ecuación de Arrhenius en términos de la energía de activación aparente. Los valores de  $n$  y  $k$  proveen una información del tipo de mecanismo de reacción que domina durante la reacción y muestra además cuán rápido funciona dicho mecanismo (Haerifar M, Azizian S., 2012). Para comparar cuantitativamente la aplicabilidad del modelo cinético utilizado, se calculó el error relativo promedio y el chi cuadrado.

Los parámetros cinéticos de Avrami obtenidos se resumen en las Tablas 3.1.

Del análisis de la Tabla 3.1, puede verse que el orden  $n$  permanece casi invariante y la constante de velocidad de Avrami  $k_{av}$ , aumenta con el incremento de la temperatura para la adsorción de DE sobre el suelo. Este hecho está de acuerdo con la existencia de diferentes procesos que controlan la velocidad de adsorción.

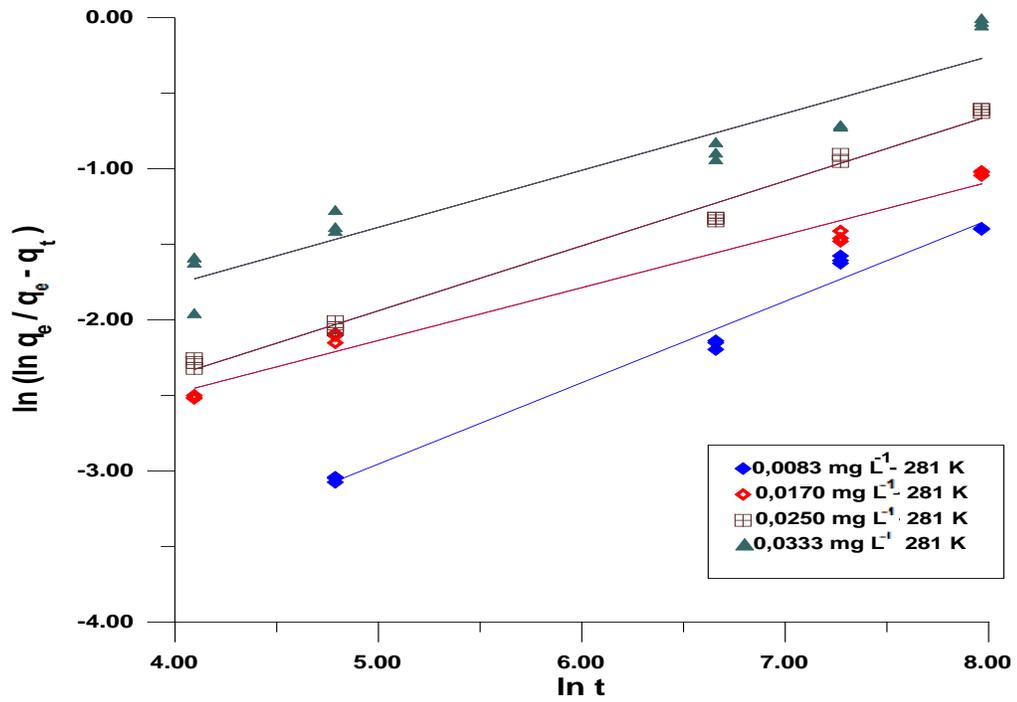


Figura 3.17. Modelo cinético lineal de Avrami en la sorción de DE en suelo , de  $C_0 = 0,0083$  mg L<sup>-1</sup> a  $C_0 = 0,033$  mg L<sup>-1</sup>; dosis de adsorbente = 1 g; 281 K .

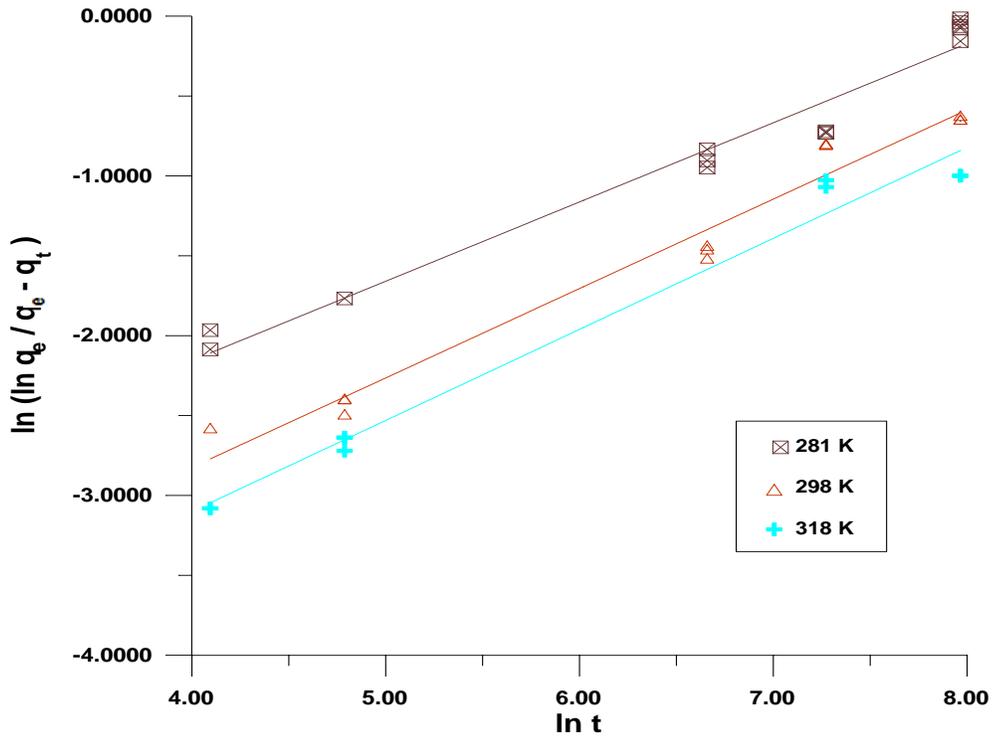
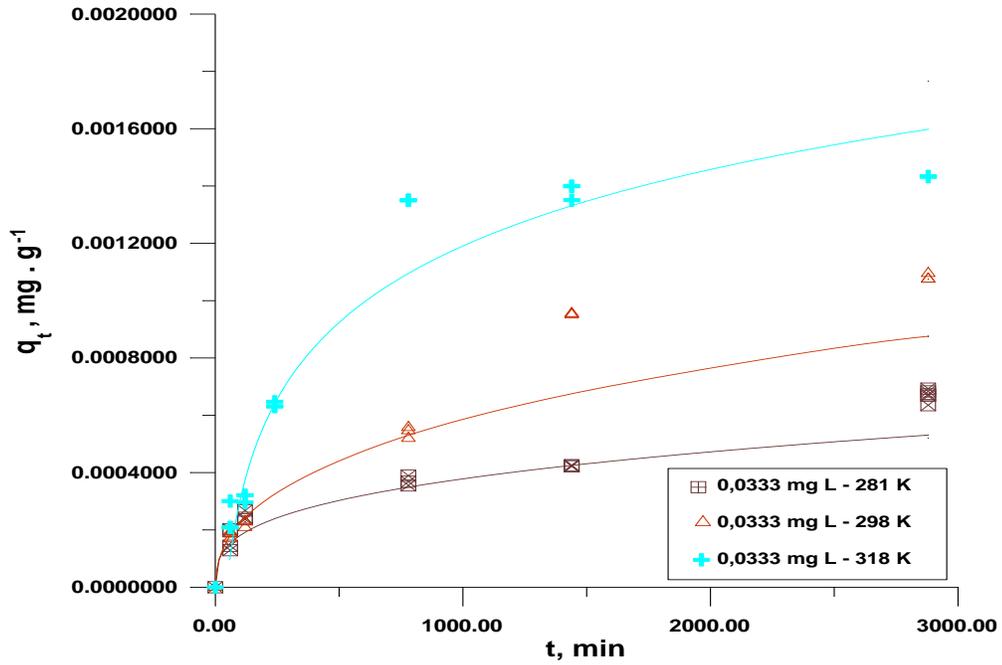


Figura 3.18. Aplicabilidad del modelo cinético lineal de Avrami en la sorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033$  mg L<sup>-1</sup>; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas).



**Figura 3.19.** Ajuste del modelo cinético de Avrami en la adsorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas) línea continua, con los valores experimentales puntos.

### 3.6.1.3.6. Modelo de Freundlich modificado o de potencia fraccionaria

La Figura 3.20 muestra el ajuste lineal del modelo de potencia fraccionaria la adsorción de DE en suelo a una misma temperatura y diferentes concentraciones iniciales. La Figura 3.21 muestra los mismo, pero a diferente temperatura y una misma concentración. De igual manera, los parámetros del modelo se presentan en la tabla 3.1.

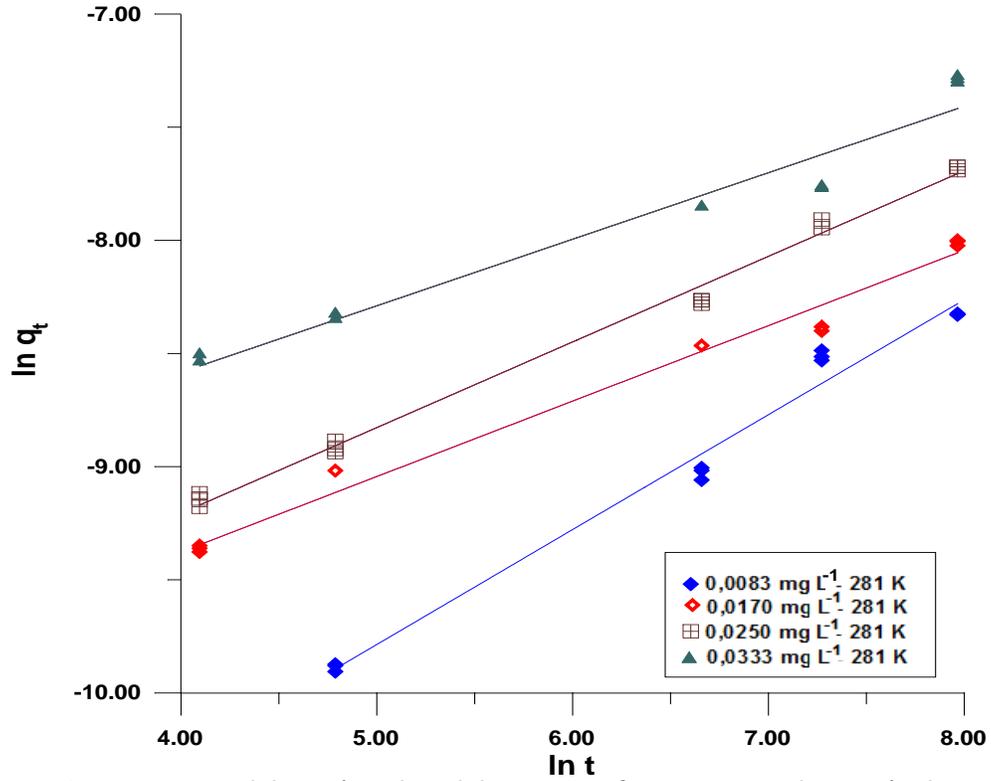


Figura 3.20. Modelo cinético lineal de potencia fraccionaria en la sorción de DE en suelo (de  $C_0 = 0,0083$  a  $0,033$  mg L<sup>-1</sup>; dosis de adsorbente = 1 g; temperatura=281 K)

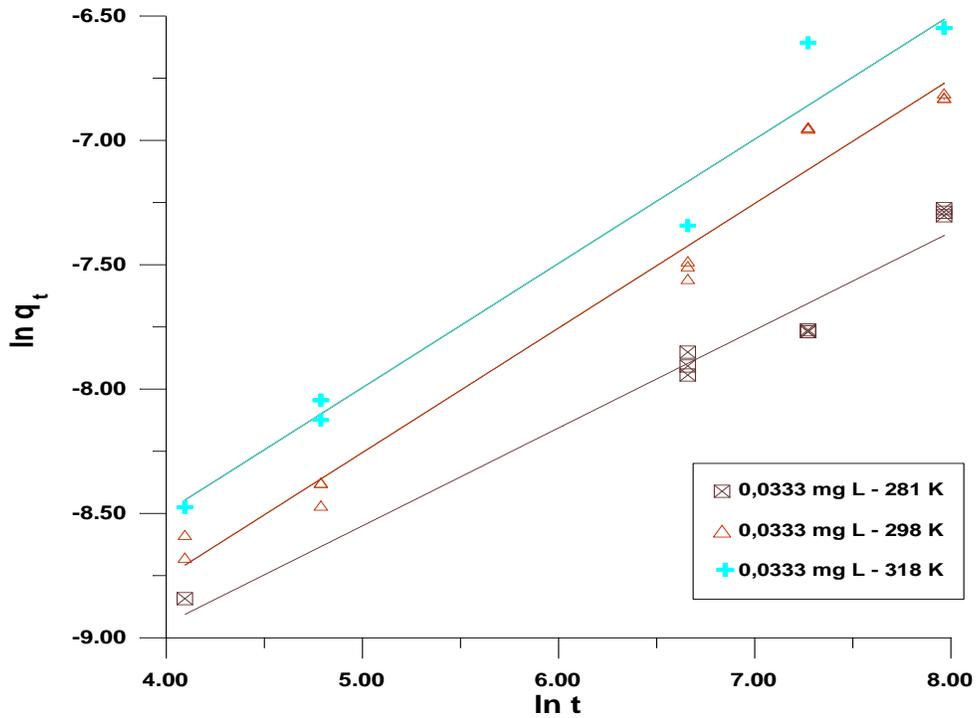
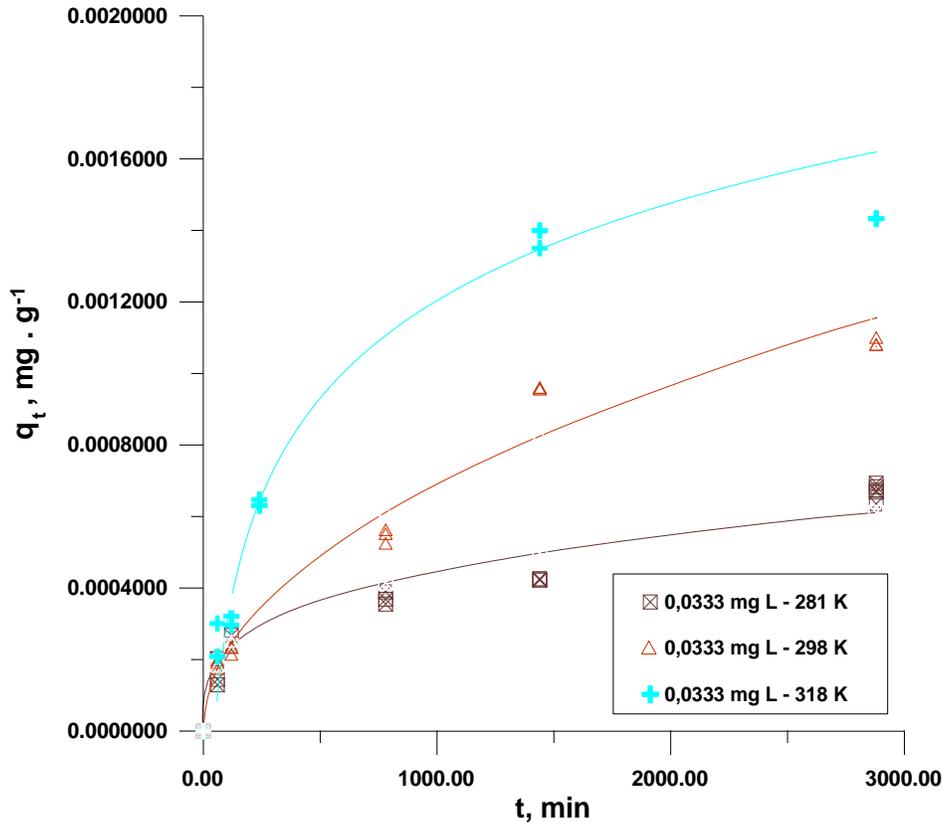


Figura 3.21. Modelo cinético lineal de potencia fraccionaria en la sorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033$  mg L<sup>-1</sup>; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas).

Puede observarse en la Figura 3.22 que existe una buena correlación entre los datos predichos por el modelo y los datos experimentales, por lo que se puede asumir también que éste puede ser un modelo adecuado para describir el sistema en estudio. Esta ecuación es empírica y, por lo tanto, su uso no aporta información sobre el mecanismo de retención. Sin embargo, sí se observa una tendencia del modelo a ajustar los datos experimentales en etapas tempranas del proceso de sorción de DE, indica que un mecanismo basado en cinética de reacción puede controlar el proceso de adsorción.



**Figura 3.22.** Aplicabilidad del modelo cinético de potencia fraccionaria en la sorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas). Línea continua modelo, puntos valores experimentales.

### 3.6.1.3.7. Modelos de difusión (MD)

Los modelos cinéticos estudiados hasta ahora no tratan los mecanismos de interacción, los datos experimentales fueron analizados para evaluar el rol de la difusión en los procesos de adsorción de la DE. En general se acepta que los procesos de difusión pueden producirse mediante tres etapas bien diferenciadas: a) transporte externo de masa (o difusión externa), por el cual el adsorbato es transportado desde el seno de la disolución hasta el exterior de la superficie del adsorbente b) difusión interna (o difusión intrapartícula), el adsorbato se

transporta desde la superficie externa de la partícula de adsorbente hasta los sitios activos de adsorción y c) adsorción del compuesto en los sitios activos (Liu Y, Liu YJ., 2008).

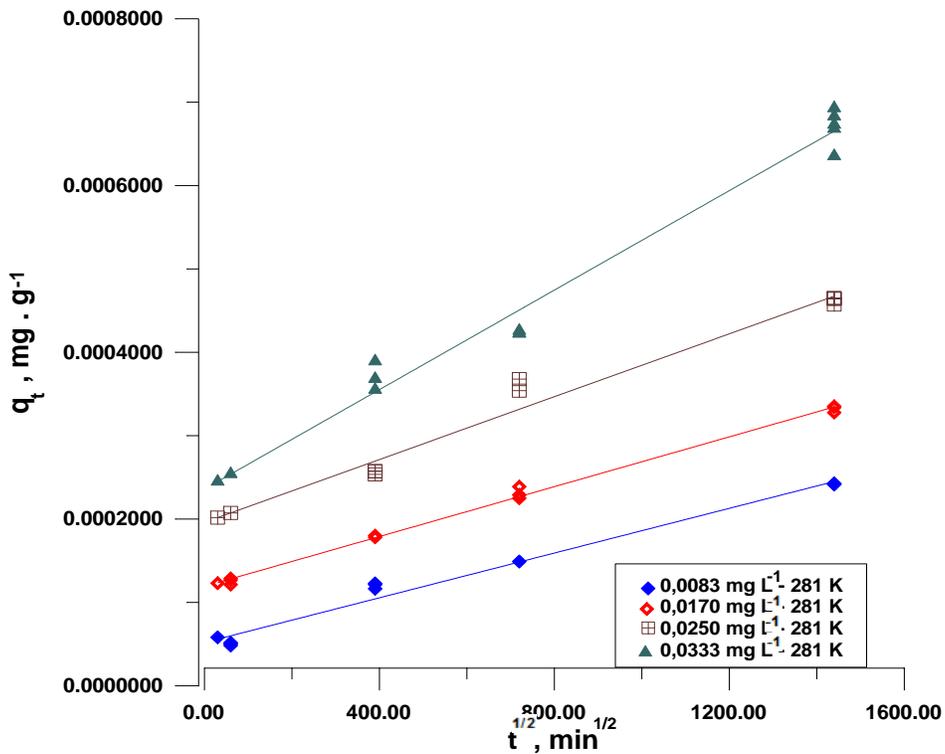
Si se comparan los pasos de difusión interna o externa con el proceso de adsorción, en este último paso el equilibrio de adsorción entre soluto en disolución y el soluto sobre el adsorbente se considera que es instantáneo, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración del soluto en la disolución. Es sabido que, en ausencia de difusión interna, el equilibrio de adsorción se alcanza dentro de algunos minutos (Tien C., 2008). Para ver esto más claro para el tratamiento de los datos experimentales obtenidos anteriormente se utilizó un modelo de difusión interna basado en la segunda ley de Fick, el modelo de difusión interna o intrapartícula y el modelo de difusión de película lineal.

#### **3.6.1.3.7.1. Modelos de intrapartícula (IPD)**

El modelo cinético de difusión intrapartícula diseñado por Weber y Morris (1963) es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente. Según Weber y Morris, si la difusión intrapartícula es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica del adsorbato retenido frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ( $t^{0.5}$ ) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando la difusión intrapartícula sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la eliminación del adsorbato.

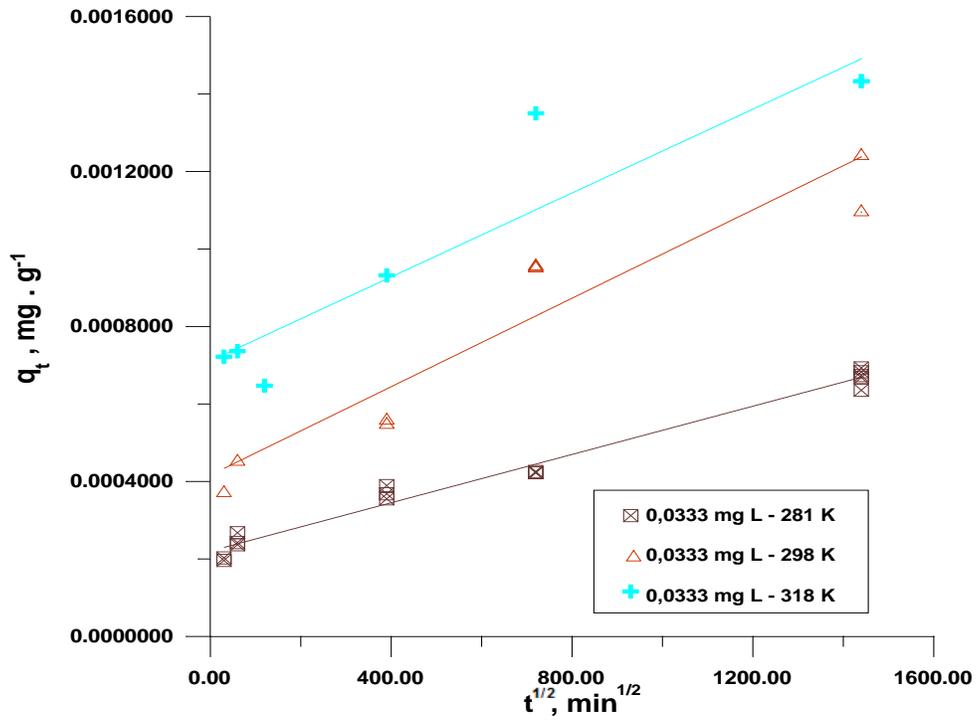
Se pueden obtener dos regiones, la primera región lineal es atribuida a la difusión en la superficie o seno del fluido y la segunda región lineal a la difusión en la intrapartícula, la divergencia en el valor de pendiente de cero indica que el proceso de difusión en la intrapartícula no es el único paso limitante de la velocidad, sin embargo, muchos otros procesos controlan la velocidad de adsorción, todos ellos pueden estar operando simultáneamente. En la Figura 3.23 se presenta los datos experimentales del modelo donde se gráfica  $q_t$  frente al  $t^{0.5}$  el cual presenta un solo tramo lineal. Es decir, no se presenta multilínealidad, con lo cual la cinética del proceso de adsorción, podría deberse a la difusión en los macroporos, o a la difusión en la capa límite y no a la difusión en los microporos.

En la Figura 3.23 y 3.24 se ve la relación lineal entre  $q_t$  y  $t^{1/2}$ .

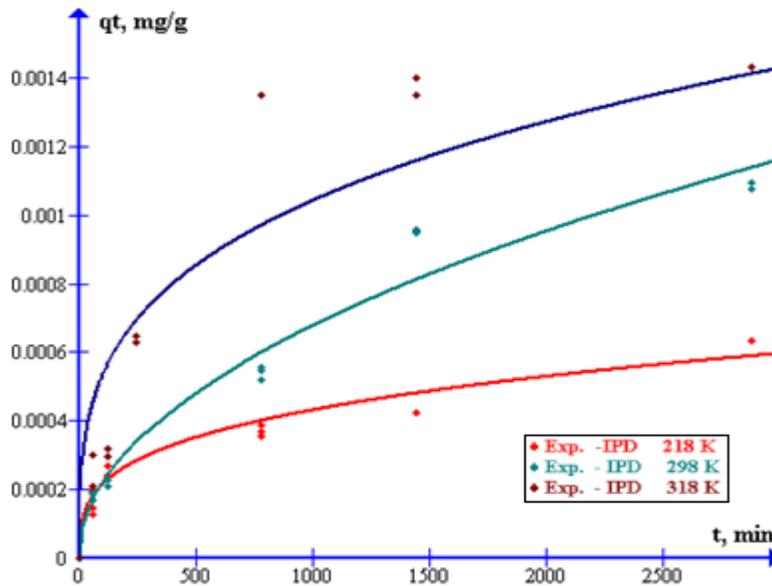


**Figura 3.23.** Modelo de difusión de intrapartícula en la sorción de DE en suelo, ( $C_0$  de 0,033 mg L<sup>-1</sup>, 0,017 mg L<sup>-1</sup>, 0,025 mg L<sup>-1</sup>, 0,0083 mg L<sup>-1</sup>; dosis de adsorbente 1 g; temperatura 281 K)

Inicialmente, se encontró para todas las Figuras una relación lineal entre  $q_t$  y  $t^{1/2}$ , sugiriendo que el proceso de difusión externa juega un rol significativo en la adsorción de la DE en el suelo. Puede verse para todos las concentraciones iniciales que existe una sola pendiente tanto para tiempos cortos como para tiempos largos, lo que indica que hay procesos de difusión interna que ocurren en la adsorción de DE. Como esto sucede la DE puede ser transportada por difusión externa y su velocidad puede ser lenta luego de la saturación de la superficie las moléculas de DE ingresan al material adsorbente a través de los poros del mismo por difusión intrapartícula, de manera que la resistencia a la difusión aumenta, disminuyendo la velocidad de difusión.



**Figura 3.24.** Aplicabilidad del modelo de difusión de intrapartícula en la sorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas).



**Figura 3.25.** Aplicabilidad del modelo intrapartícula en la sorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas ).

La temperatura afecta la cinética de adsorción. Con un incremento de la misma se acelera la difusión interna y externa. El efecto de la temperatura sobre la cinética de adsorción se relaciona con el aumento en la movilidad del adsorbato y el cambio que se

produce entre las interacciones adsorbato-adsorbente (Ho Y.S, Mc Kay G., 1999). Los resultados obtenidos con el estudio del modelo difusional se exponen en la Tabla 3.2.

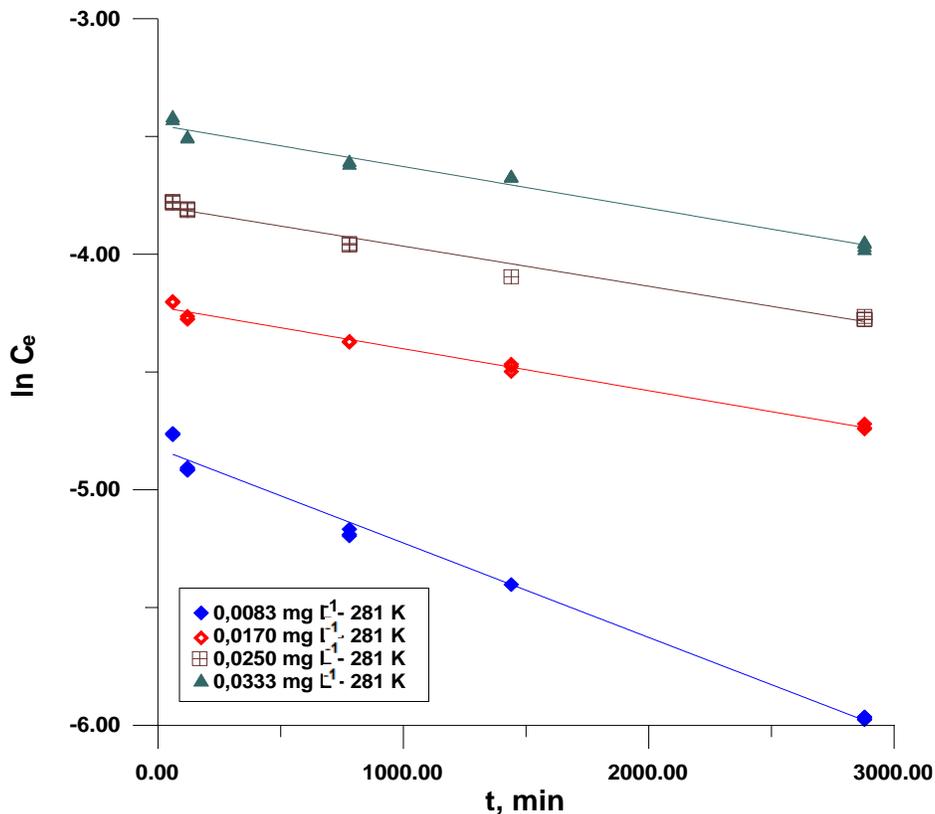
Debido a que las líneas representadas en las Figuras 3.23 y 3.24 no pasan por el origen se concluye que el proceso de difusión intrapartícula que está envuelto en la cinética de adsorción de la DE, no es el único paso que controla la velocidad.

La figura 3.25 es el ajuste no lineal del modelo, se observa un buen ajuste a baja temperatura, 281 K, con el aumento de temperatura se van alejando los puntos experimentales del modelo.

### 3.6.1.3.7.2. Modelos de difusión de película lineal (DF)

El que no pase por el origen el modelo de intrapartícula nos está diciendo que no está gobernada la cinética por un solo proceso de difusión y por ello se prueba este modelo, cuya linealidad puede observarse en las Figuras 3.26 , 3.27 y el ajuste no lineal Figura 3.28. Los resultados obtenidos con el estudio del modelo de film se muestran en la Tabla 3.2.

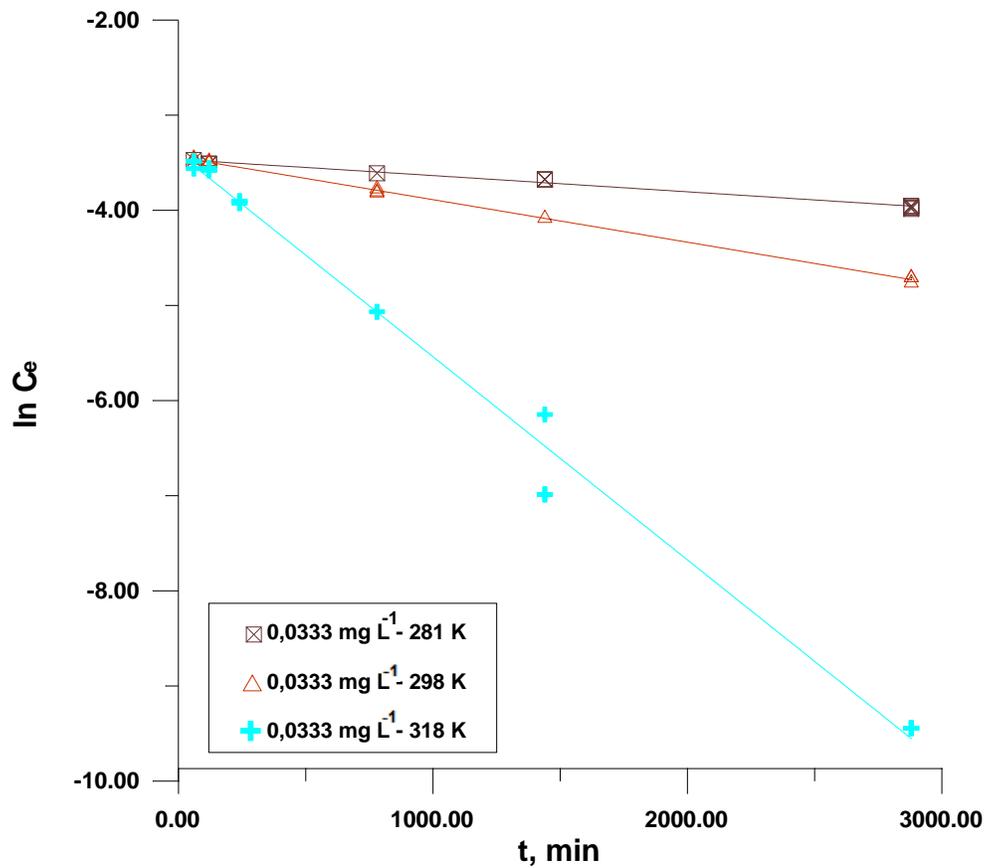
La figura 3.28 es el ajuste no lineal del modelo, no se observa un buen ajuste de este modelo a ninguna de las temperaturas estudiadas.



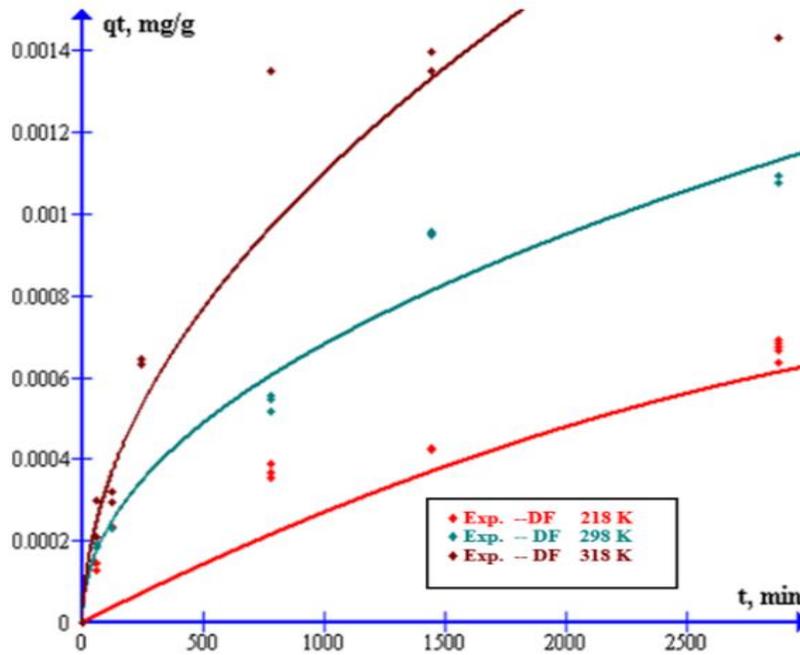
**Figura 3.26.** Aplicabilidad del modelo de difusión de película lineal en la sorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,025 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,017 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,0083 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; temperatura=281 K).

**Tabla 3.2.** Parámetros de los modelos difusionales Sorción (a) Intraparticula (IPD); (b) difusión de película lineal (DF), en la adsorción de la DE.

a)IPD					
T (K)	$k_{id}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )	$C_i$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	$3,00 \times 10^{-7}$	$2,33 \times 10^{-4}$	0,983	$1,33 \times 10^{-4}$	0,57
298	$1,10 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-4}$	0,995	$1,40 \times 10^{-2}$	1,31
318	$3,06 \times 10^{-6}$	$1,75 \times 10^{-4}$	0,974	$7,86 \times 10^{-3}$	0,20
b)DF					
T (K)	$K_F$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	ARE	
281	$2,81 \times 10^{-4}$	0,979	$9,15 \times 10^{-3}$	2,59	
298	$1,57 \times 10^{-4}$	0,990	$6,28 \times 10^{-3}$	2,84	
318	$1,57 \times 10^{-4}$	0,987	$4,42 \times 10^{-2}$	0,78	



**Figura 3.27.** Aplicabilidad del modelo de difusión de película lineal en la sorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas)



**Figura 3.28.** Aplicabilidad del modelo difusión de película o laminar en la sorción de DE en suelo, ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente 1 g; a diferentes temperaturas ).

### 3.6.2. ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN ERROR

Las funciones de error son estadísticas que cuantifican el error entre los parámetros del modelo y los valores experimentales. La regresión lineal es un método estándar desarrollado basado en el criterio de mínimos cuadrados. Los parámetros del modelo se determinan bien por la pendiente y la intersección, los cuales están claramente definidos como funciones de los datos experimentales. Los parámetros ajustados se establecen por regresión para minimizar los errores de suma de cuadrados entre los valores predichos y experimentales. En la regresión no lineal estándar, los parámetros ajustados también se configuran para minimizar los errores de suma de cuadrados. Sin embargo, otras funciones de error pueden definirse como la función objetivo en lugar de la función de mínimos cuadrados más utilizada para la regresión de datos. A diferencia de la regresión lineal, la regresión no lineal es un procedimiento iterativo, durante el cual los valores de los parámetros del modelo se iteran en función de un algoritmo elegido para minimizar la función de error predefinida ( $R^2$  debe maximizarse) (Ma X, et al, 2012). Esta iteración regresiva se realiza convenientemente mediante el uso de software informático, en esta tesis se usó el GRAPH2.5.

Los valores altos de  $R^2$  corresponden a estadísticas de error bajo en la mayoría de los casos.

El coeficiente de correlación está restringido a  $0 < R^2 \leq 1$ . Un valor  $R^2$  más cercano a la unidad indica un mejor ajuste.

Cuando los valores de  $R^2$  son demasiado cercanos para discriminar los modelos utilizados, deben usarse otras funciones de error para discriminar el modelo que mejor se ajusta.

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

1- Coeficiente de correlación,  $R^2$

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

2- Estadística de chi-cuadrado,  $\chi^2$

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

3- Error relativo promedio (ARE)

$$ARE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right|$$

### 3.6.3. CINÉTICA DE DESORCIÓN.

#### 3.6.3.1. Influencia de la concentración inicial

Al igual que en la adsorción, se estudió la evolución de la concentración de la DE en la disolución con respecto al tiempo.

La velocidad de desorción indicada por  $dq / dt$  muestra la cantidad de adsorbato que se puede desorber del adsorbente a la fase líquida dentro de una unidad de tiempo. En un diagrama que representa la relación  $q_t$  vs  $t$ , la pendiente en cada punto de la curva representa la tasa de desorción instantánea  $dq / dt$ .

El efecto de la concentración inicial sobre la cinética de desorción para el sistema en estudio a la temperatura de 298 K se muestra en la Figura 3.29 en términos de la relación  $q_t$  vs  $t$ . El efecto de la concentración inicial sobre la desorción a las otras temperaturas estudiadas tiene una tendencia similar a la mostrada en las Figuras. 3.29

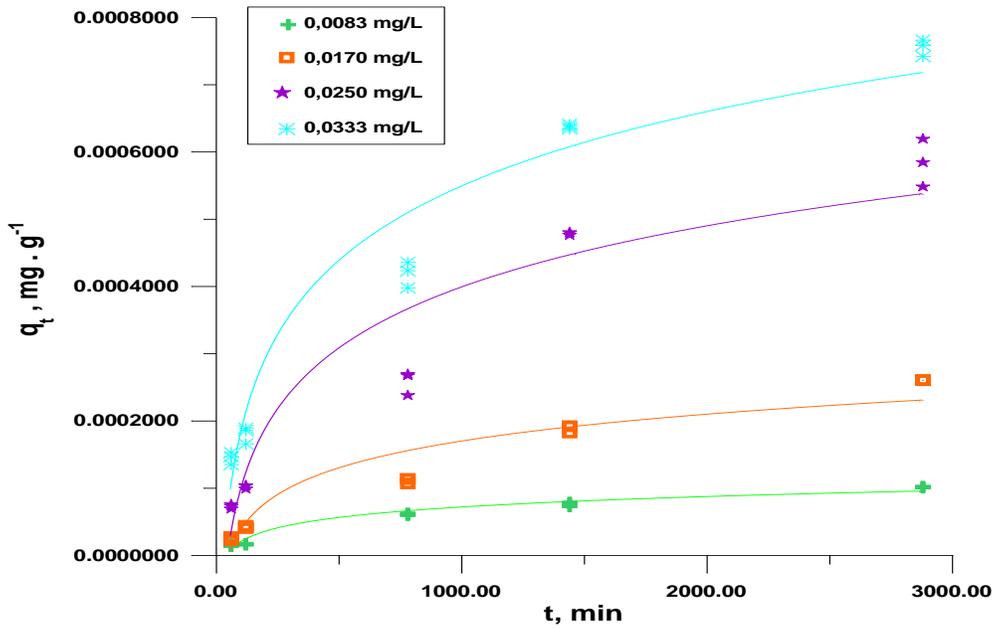


Figura 3.29. Efecto de la concentración inicial sobre la desorción de la DE. T=298 K.

### 3.6.3.2. Efecto de la temperatura

La Figura 3.30 muestra que la capacidad de desorción de la DE se incrementa con el aumento de la temperatura; se propone entonces que se trata de un proceso endotérmico.

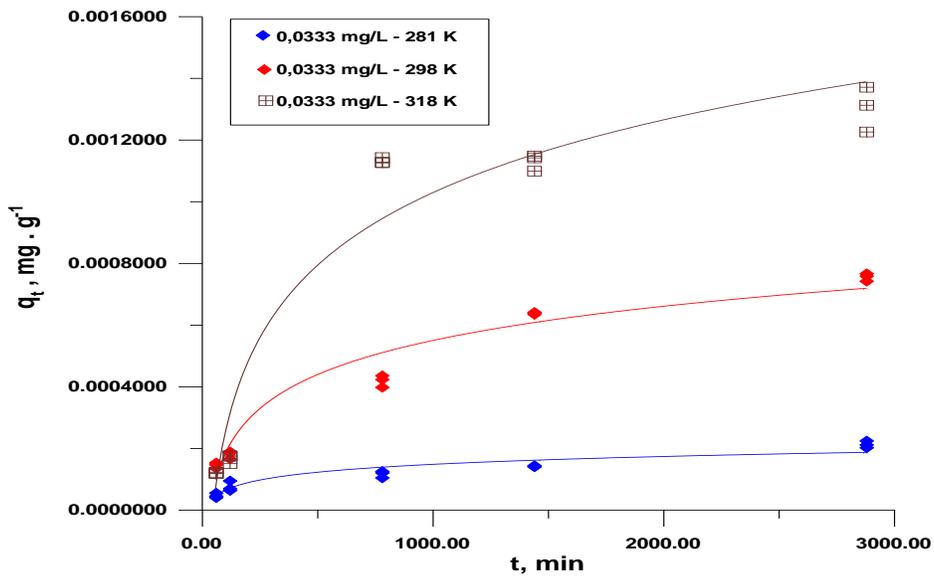


Figura 3.30. Efecto de la temperatura sobre la desorción de la DE  $C_0=0,0333 \text{ mg L}^{-1}$ .

### **3.6.3.3. Identificación del Modelo Cinético**

#### **3.6.3.3.1. Comparación de la aplicabilidad de diferentes modelos cinéticos.**

La descripción de los modelos de cinética de desorción se realizó ajustando los resultados analíticos obtenidos a modelos de regresión no lineal. El modelo a utilizar fue aquel cuyos parámetros y sus diferencias son estadísticamente más probables y brindaron la mayor información que permita explicar los procesos observados.

#### **3.6.3.3.2. Modelo cinético de Pseudo Primer Orden (PFO)**

Al igual que en la adsorción, la tendencia exponencial de las curvas representadas en la Figuras 3.31 y 3.32, se podría esperar que los datos cinéticos se ajustaran a un Modelo Cinético de Pseudo Primer Orden, donde se establece que la cinética de desorción de la DE, se puede explicar cómo una reacción reversible en donde hay un equilibrio entre ambas fases.

Se realizó un ajuste lineal para determinar los parámetros del modelo y luego el ajuste no lineal de los datos experimentales a este modelo.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3 y en la Figura 3.31 y 3.32 se puede visualizar la linealidad del modelo. Como puede observarse en la Figura 3.33 el modelo no responde a los datos experimentales, a pesar de tener buenos coeficientes de correlación (0,974 a 0,998) en las tres temperaturas y para cada concentración estudiada. Su aplicación no resulta estadísticamente válida, ya que presentan los valores estadísticos más altos.

**Tabla 3.3.** Parámetros de los Modelos Cinéticos de Desorción  $C_0= 0,0333$  mg/L, a) Pseudo primer orden (PFO) b) Pseudo segundo orden (PSO) c) Elovich (ME), e) Avrami (AV), f) Potencia fraccional (FRT) y g) Parámetros cinéticos.

a)PFO					
T (K)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	$5,57 \times 10^{-5}$	$9,93 \times 10^{-4}$	0,992	$3,53 \times 10^{-3}$	0,57
298	$4,41 \times 10^{-5}$	$8,29 \times 10^{-3}$	0,998	$4,39 \times 10^{-3}$	0,86
318	$3,51 \times 10^{-4}$	$4,60 \times 10^{-3}$	0,974	$4,56 \times 10^{-2}$	0,80
b)PSO					
T (K)	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	2,01	$3,21 \times 10^{-4}$	0,931	$7,18 \times 10^{-4}$	0,11
298	2,31	$8,74 \times 10^{-4}$	0,989	$1,64 \times 10^{-4}$	0,15
318	2,53	$1,37 \times 10^{-3}$	0,987	$3,40 \times 10^{-4}$	0,24
c)ME					
T (K)	$k_E$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$\beta x$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	0,069	$3,23 \times 10^3$	0,996	$6,54 \times 10^{-5}$	0,13
298	0,029	$5,87 \times 10^3$	0,994	$1,72 \times 10^{-4}$	0,16
318	0,025	$3,40 \times 10^3$	0,998	$4,97 \times 10^{-4}$	0,22
d) AV					
T (K)	$k_{AV}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	n	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	$1,32 \times 10^{-2}$	0,33	0,986	$6,69 \times 10^{-5}$	0,12
298	$2,55 \times 10^{-3}$	0,46	0,992	$3,24 \times 10^{-5}$	0,065
318	$5,74 \times 10^{-4}$	0,67	0,986	$2,15 \times 10^{-3}$	0,22
e)FRT					
T (K)	$k_{FR}$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	n	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	$1,3310^{-5}$	0,34	0,989	$2,89 \times 10^{-5}$	0,14
298	$2,21 \times 10^{-5}$	0,45	0,998	$3,27 \times 10^{-5}$	0,063
318	$1,32 \times 10^{-5}$	0,62	0,969	$1,11 \times 10^{-3}$	0,31
f) Parámetros cinéticos					
T (K)	281	298	318	$E_a$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\ln A$
				4,61	1,41
K ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	2,01	2,31	2,53	$\Delta H$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
				2,13	-264,91

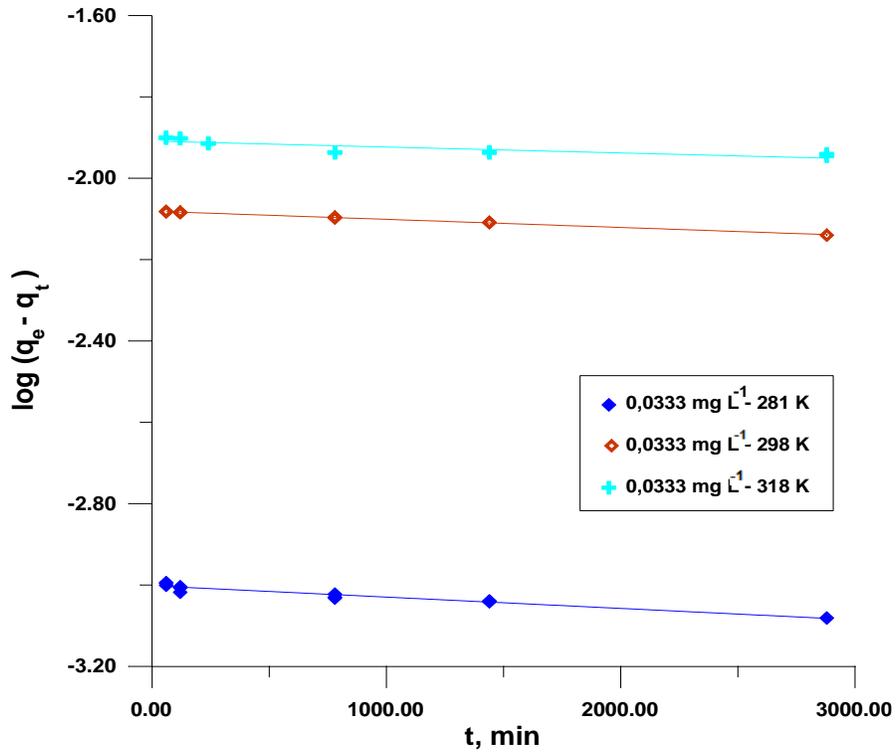


Figura 3.31. Grafica lineal de pseudo primer orden, en la desorción de la DE, a diferentes temperaturas y una concentración.

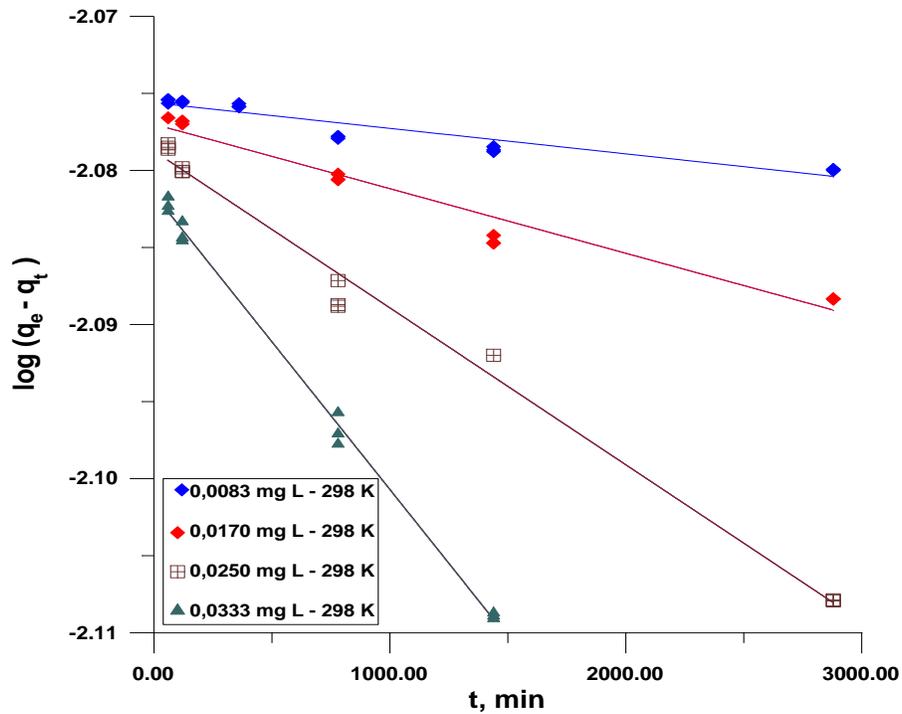
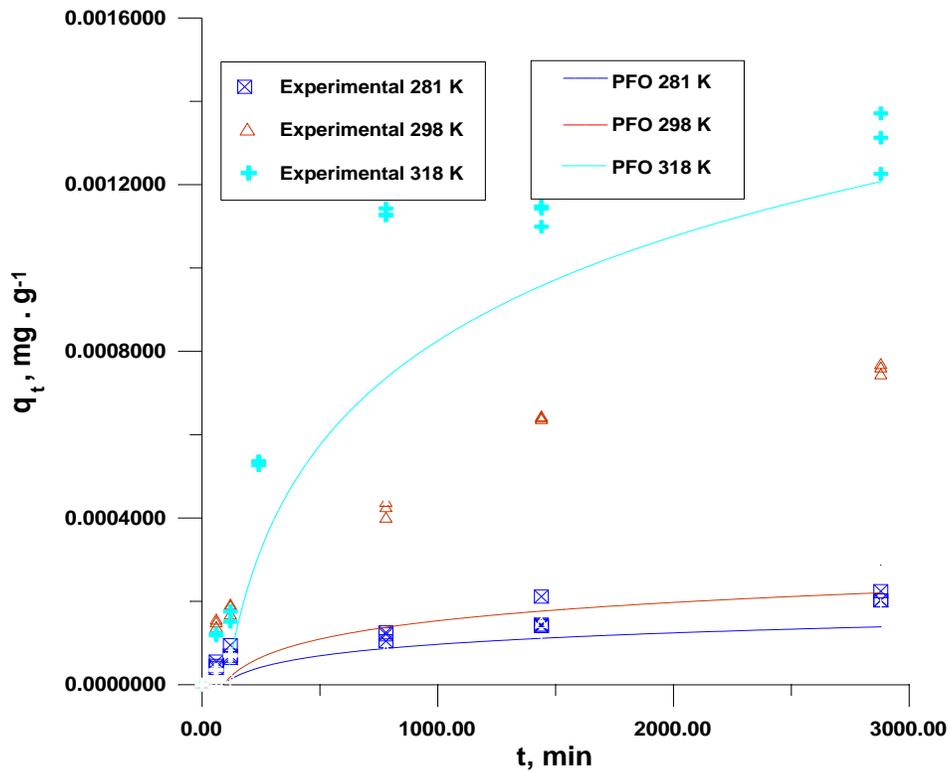


Figura 3.32. Grafica lineal de pseudo primer orden, de la desorción de DE, a la temperatura de 298 K y las cuatro concentraciones.



**Figura 3.33.** Ajuste del modelo de pseudo primer orden a los datos experimentales, en la desorción de la DE.

### 3.6.3.3.3. Modelo de Pseudo segundo orden

En la Figuras 3.34 y 3.35 se observan los datos experimentales obtenidos que se ajustan de forma aceptable a una línea recta. Esto se verifica con el valor del coeficiente de correlación, los cuales van de 0,931 a 0,989, por lo que podría asegurarse que los datos experimentales se ajustarían de forma adecuada a este modelo, aunque menos que el de pseudo primer orden.

La constante de velocidad de pseudo-segundo orden  $k_2$ , la cantidad de DE desorbido en el equilibrio y los valores correspondientes del coeficiente de correlación de regresión lineal  $R^2$  se dan en la Tabla 3.3. Los valores de  $R^2$  en el modelo PSO para la concentración 0,0333 mg/L son más bajos que los de PFO en las tres temperaturas estudiadas. Igual observación se puede extraer con las demás concentraciones estudiadas de DE. En la Tabla 3.3, también se observa que la constante de velocidad de pseudo-segundo orden  $k_2$  y la capacidad de desorción de equilibrio aumentan con el aumento de la temperatura. Lo mismo se observa con el incremento de la concentración inicial de DE.

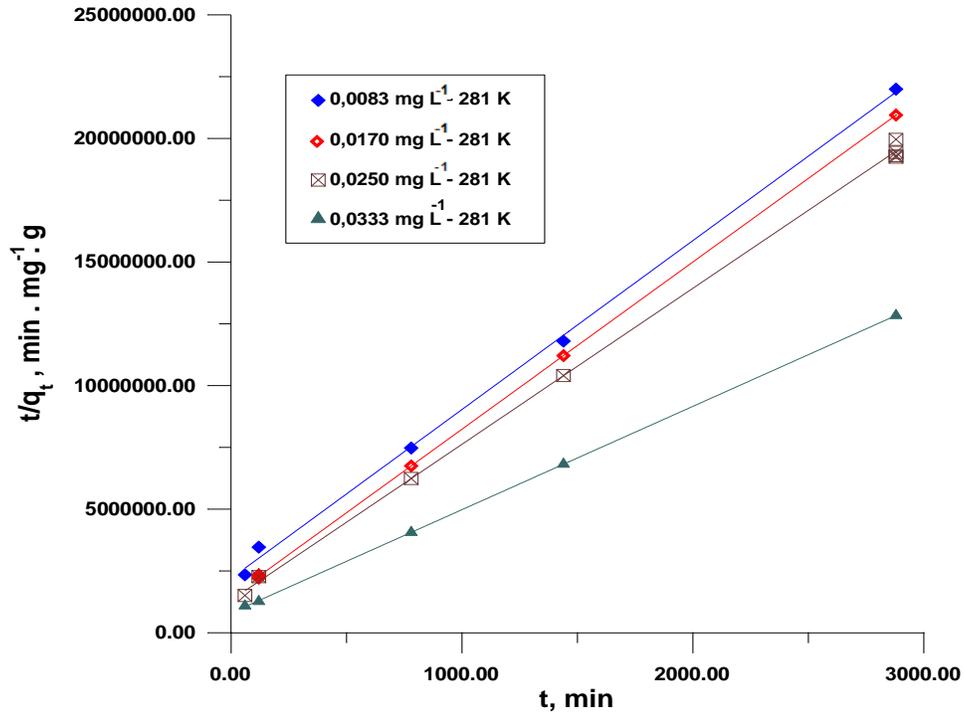


Figura 3.34. Modelo de pseudo segundo orden linealizado a 281 K y diferentes concentraciones iniciales, desorción de la DE.

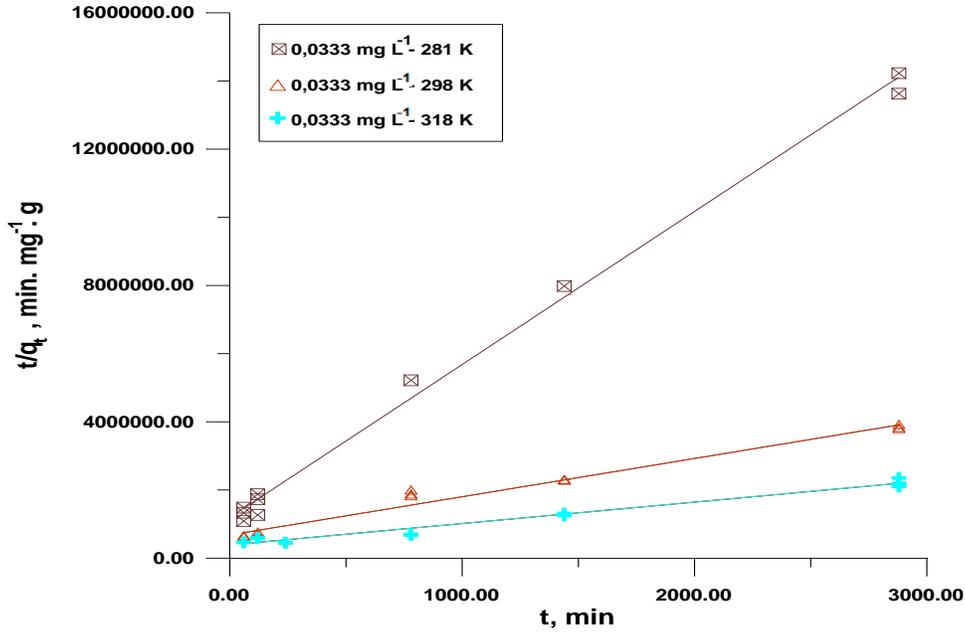
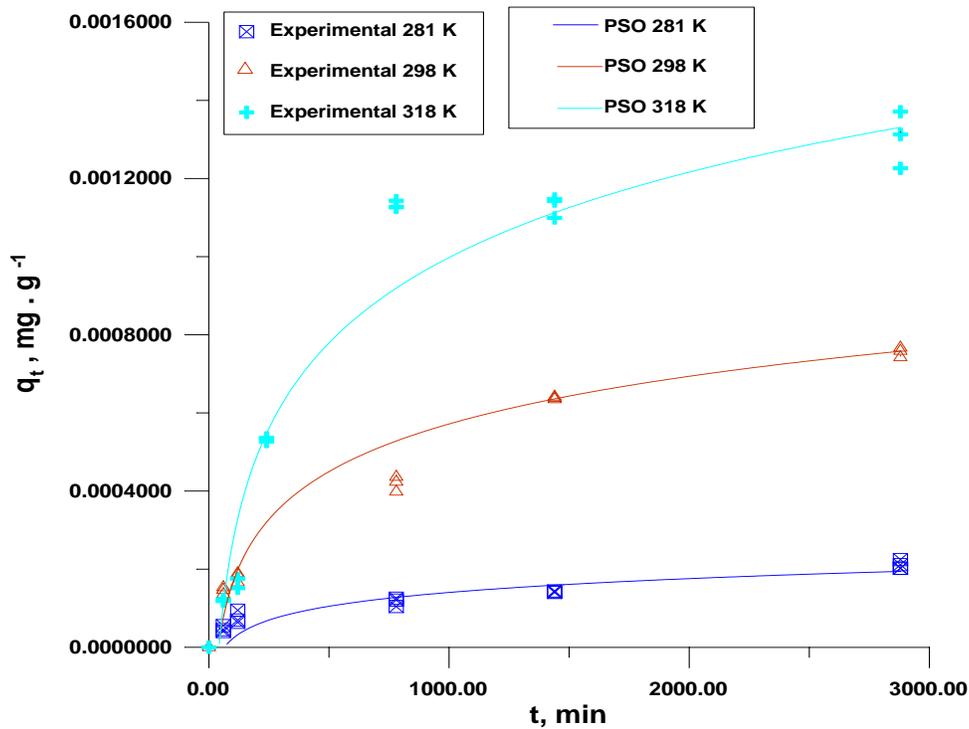


Figura 3.35. Modelo de pseudo segundo orden linealizado a diferentes temperaturas y una concentración inicial, desorción de la DE.



**Figura 3.36.** Ajuste de los resultados experimentales al Modelo Cinético Pseudo segundo Orden.  $C=0,033 \text{ mg L}^{-1}$  y tres temperaturas, desorción de la DE.

En la figura 3.36 al graficar los valores de  $q_t$  que se predijeron aplicando las constantes cinéticas calculadas en sus correspondientes expresiones cinéticas, se ve que a pesar de tener unos coeficientes  $R^2$  bajos, los valores calculados se ajustan a los datos experimentales, estadísticamente está más favorecida.

#### 3.6.3.3.4. Modelo de Elovich

En los experimentos de desorción, en los primeros 60 minutos se liberó a la solución del suelo más del 70% de la DE total adsorbido a lo largo del ensayo. Estos datos indican una alta velocidad de reacción de la DE, como así también de liberación, lo cual lleva a confirmar, la limitada aplicabilidad del modelo de Elovich a estas situaciones, ya que este modelo no provee un adecuado ajuste en la primera fase de la adsorción, cuando los procesos son muy rápidos.

Los parámetros obtenidos se muestran en la tabla 3.3 y se representan su forma lineal en la Figura 3.37 y 3.38 y la no lineal en la Figura 3.39.

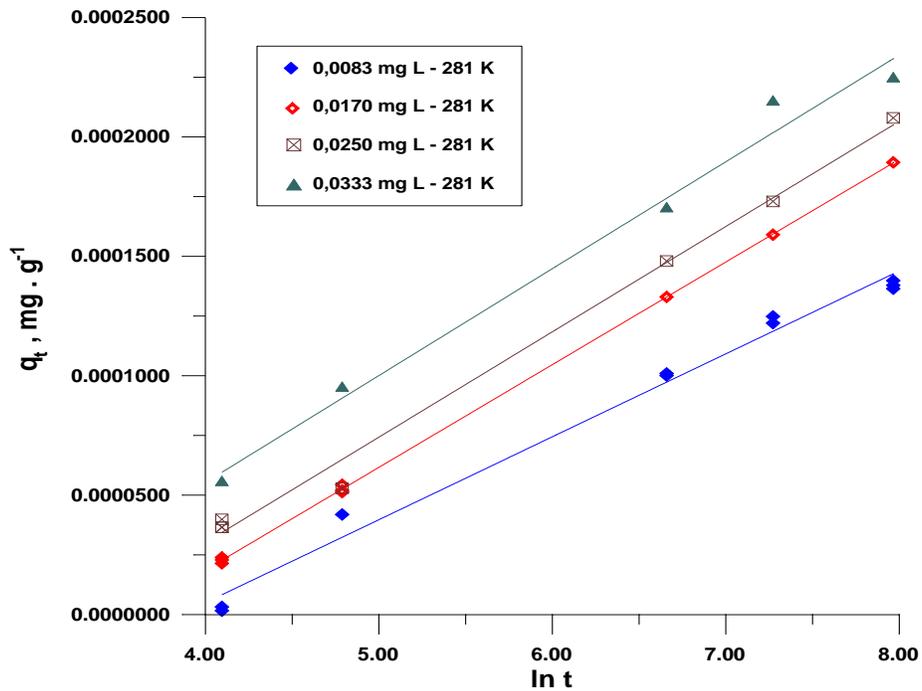


Figura 3.37. Aplicabilidad del modelo cinético lineal de Elovich en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,025 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,017 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,0083 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente= 1 g; temperatura=281 K).

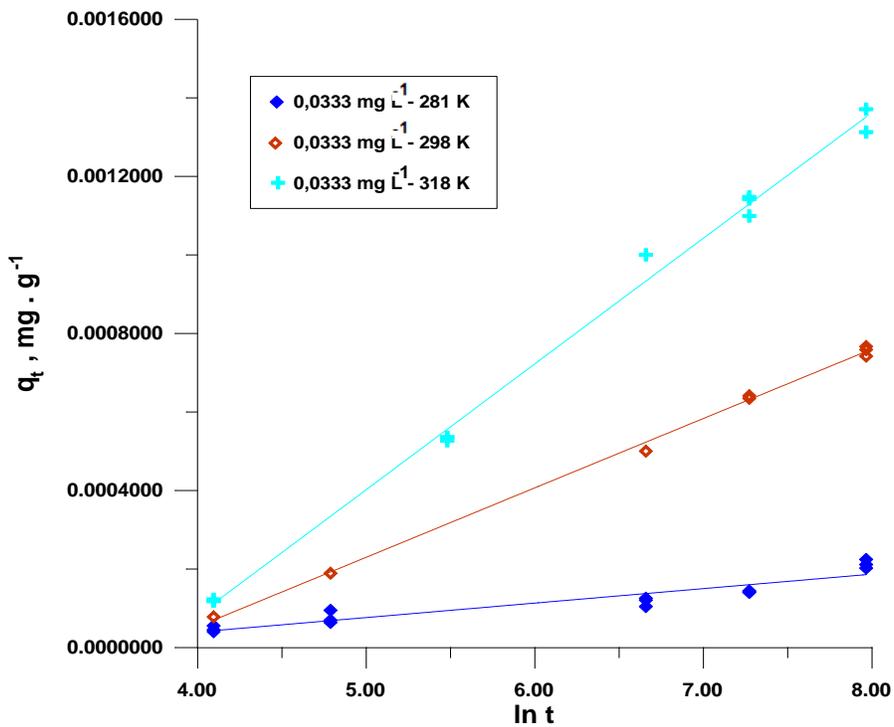
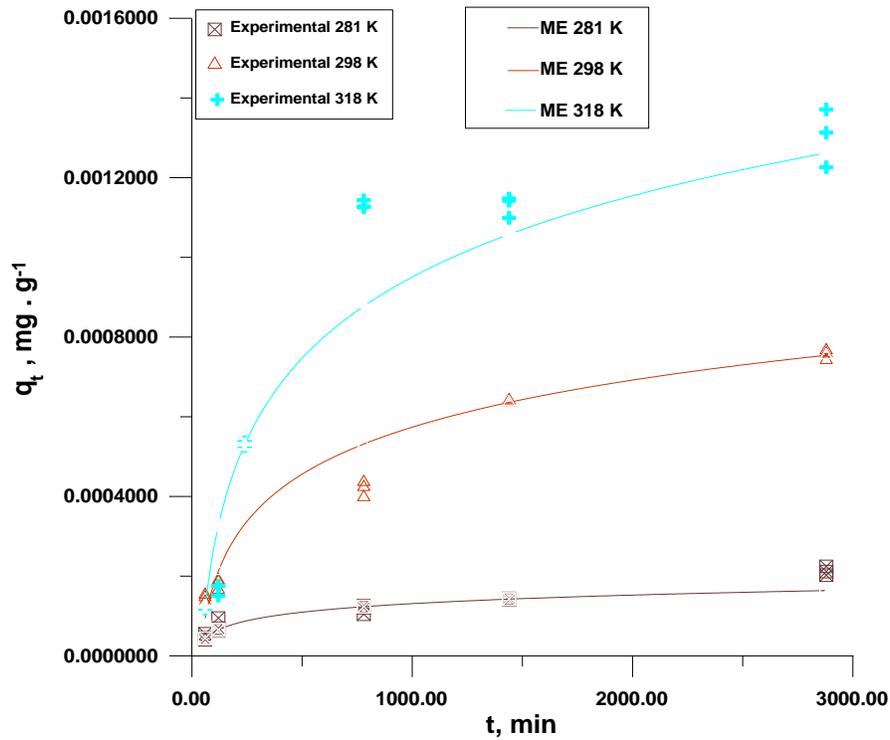


Figura 3.38. Aplicabilidad del modelo cinético lineal de Elovich en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas).

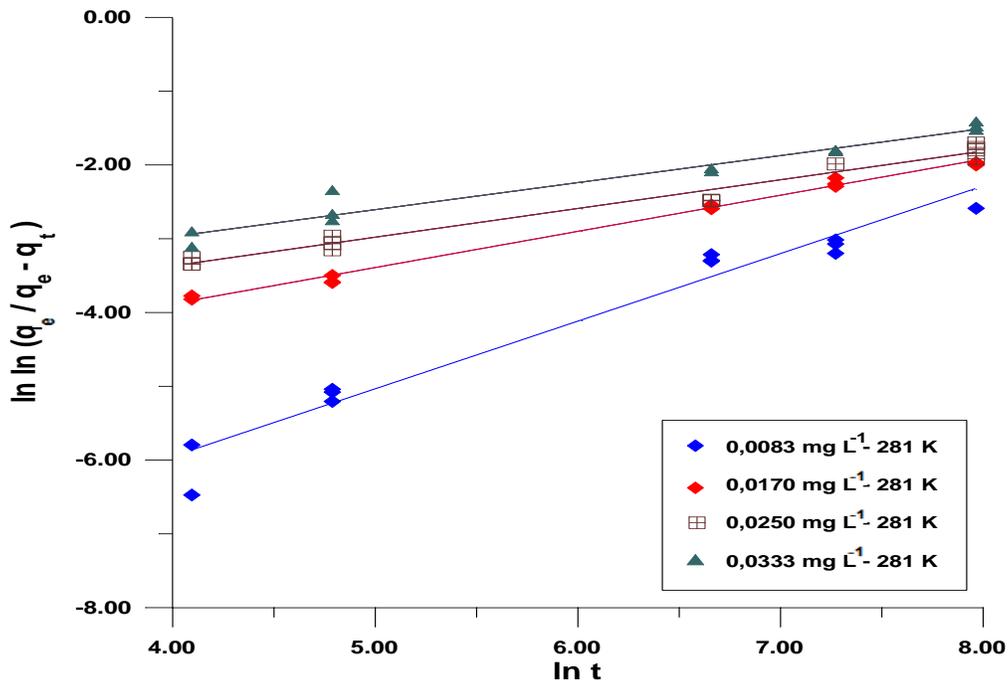


**Figura 3.39.** Aplicabilidad del modelo cinético de Elovich en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas)

Como puede observarse, este modelo presenta un mejor ajuste que los anteriores. El coeficiente  $\beta$  es altamente significativo y para las tres temperaturas, por lo cual el valor  $1/\beta$  que representa la pendiente, permitiría la comparación entre las distintas situaciones. Además, el parámetro  $k_E$  va aumentando con la concentración inicial, indicando una velocidad de desorción más rápida. Sin embargo, no hay un aumento considerable a medida que aumenta la temperatura.

### 3.6.3.3.5. Modelo de Avrami

Los parámetros cinéticos de Avrami obtenidos se resumen en las Tablas 3.3.



**Figura 3.40.** Aplicabilidad del modelo cinético lineal de Avrami en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,025 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,017 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,0083 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; temperatura=281 K)

Del análisis de la Tabla 3.3, puede verse que el orden  $n$  aumenta a medida que aumenta la temperatura y la constante de velocidad de Avrami  $k_{av}$ , disminuye con el incremento de la temperatura para la desorción de DE sobre el suelo. Este hecho está de acuerdo con la existencia de diferentes procesos que controlan la velocidad de adsorción.

En las Figuras 3.40 y 3.41 se representa la forma lineal del modelo de Avrami y la no lineal en la figura 3.42, y observamos que los datos experimentales se ajustan bien a los datos obtenidos por el modelo.

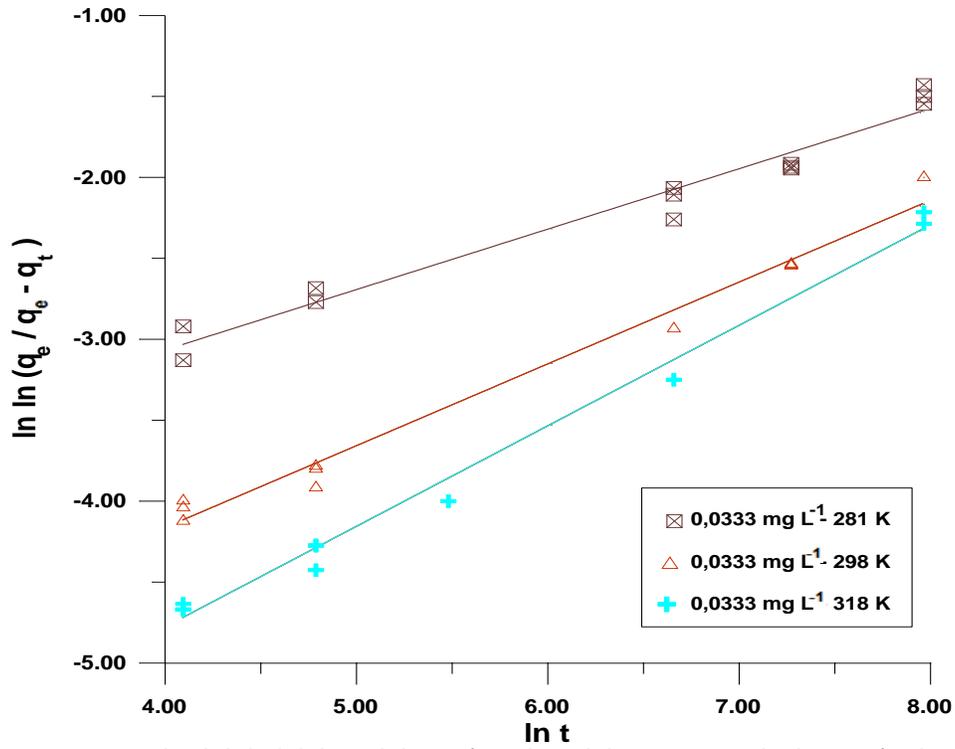


Figura 3.41. Aplicabilidad del modelo cinético lineal de Avrami en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas)

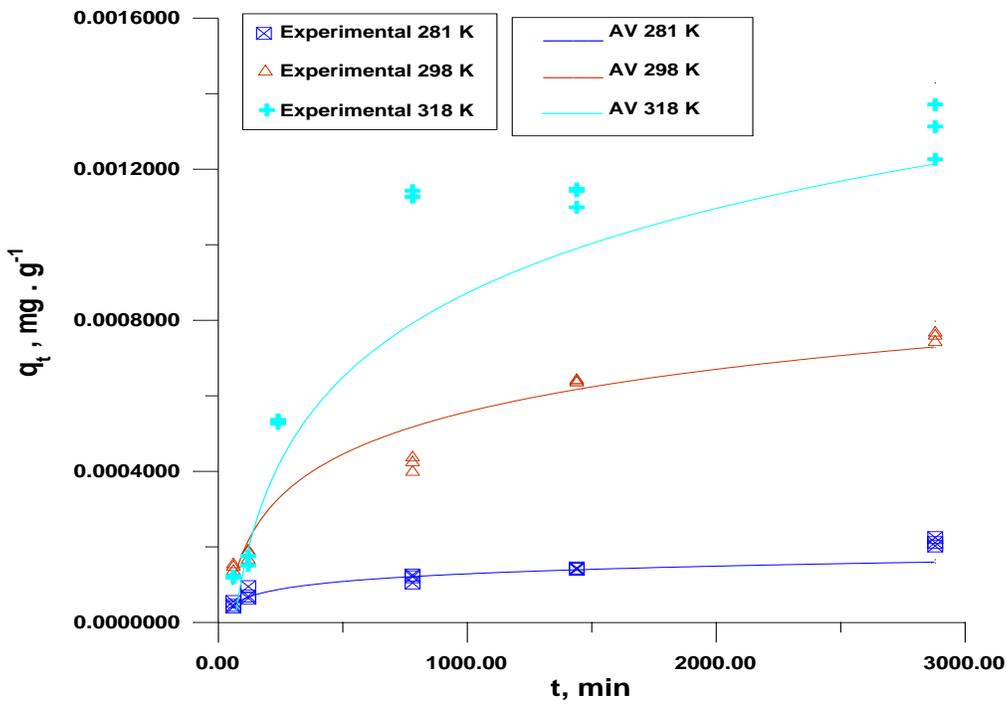
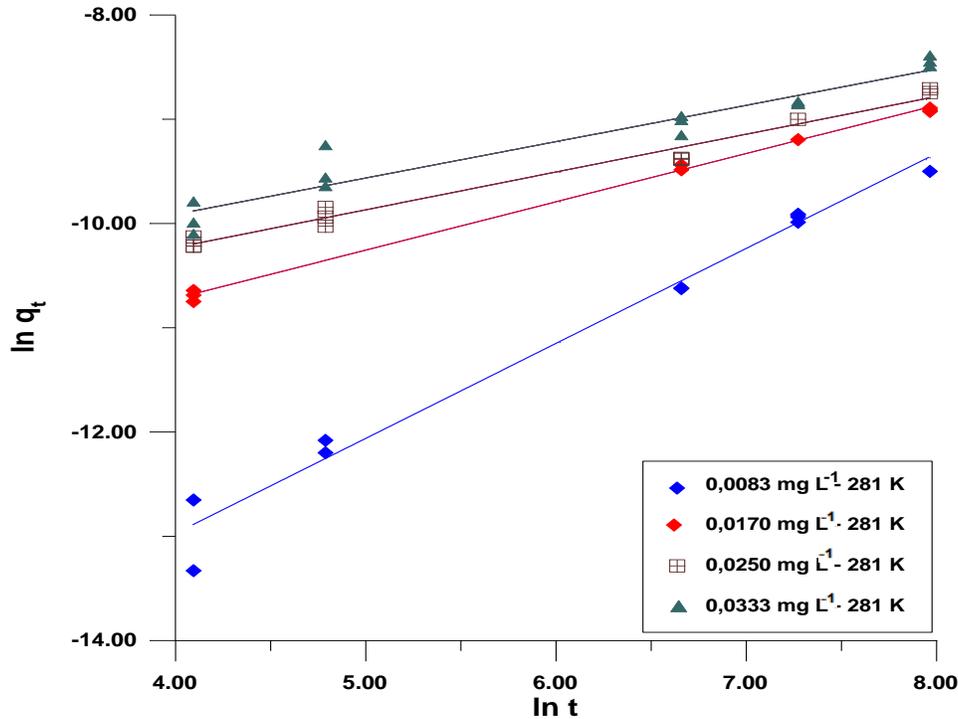


Figura 3.42. Aplicabilidad del modelo cinético de Avrami en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas)

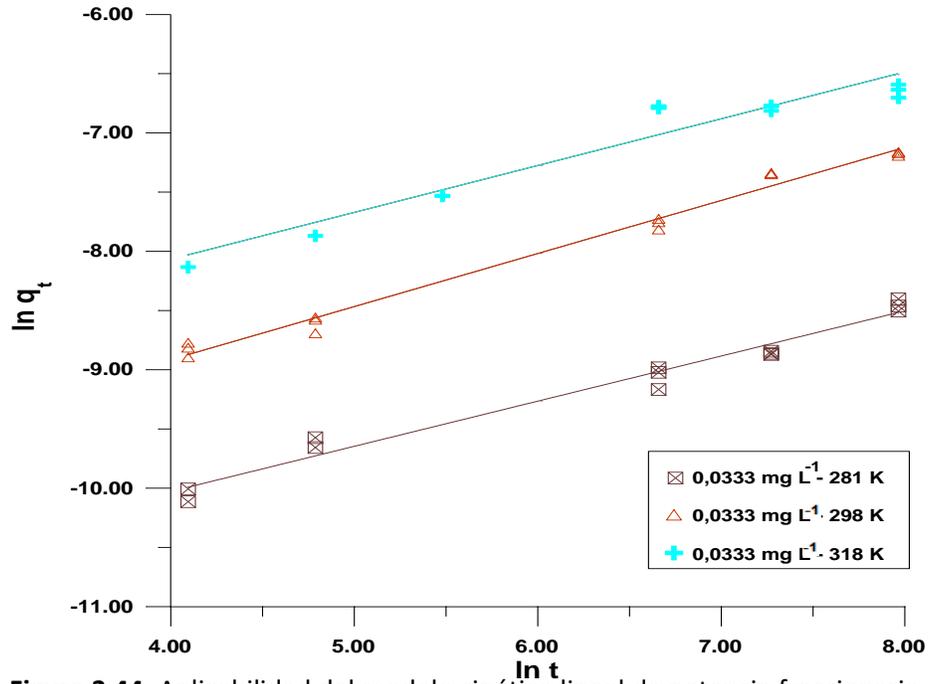
### 3.6.3.3.6. Modelo de Freundlich modificado o de potencia fraccionaria

La Figura 3.43 muestra el ajuste lineal del modelo de potencia fraccionaria a la desorción de DE en suelo a una misma temperatura y diferentes concentraciones iniciales. La Figura 3.44 muestra lo mismo, pero a diferentes temperaturas y una misma concentración. De igual manera, los parámetros del modelo se presentan en la tabla 3.3.

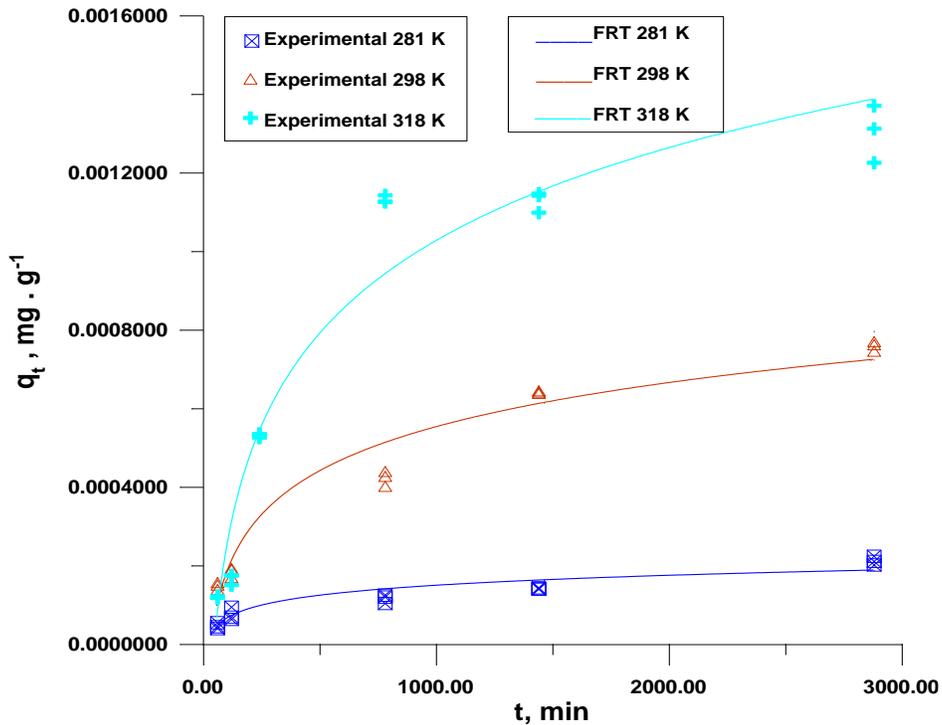


**Figura 3.43.** Aplicabilidad del modelo cinético lineal de potencia fraccionaria en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,025 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,017 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,0083 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; temperatura=281 K)

Puede observarse en la figura 3.45 que existe una buena correlación entre los datos predichos por el modelo y los datos experimentales, por lo que se puede asumir también que éste puede ser un modelo adecuado para describir el sistema en estudio.



**Figura 3.44.** Aplicabilidad del modelo cinético lineal de potencia fraccionaria en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas).



**Figura 3.45.** Aplicabilidad del modelo cinético de potencia fraccionaria en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas).

Al ser la superficie heterogénea (en base a los resultados del modelo de isoterma de equilibrio) y los datos cinéticos siguen el tipo fractal modelo cinético, se puede concluir que hay diferentes sitios de adsorción con diferente afinidad para la adsorción.

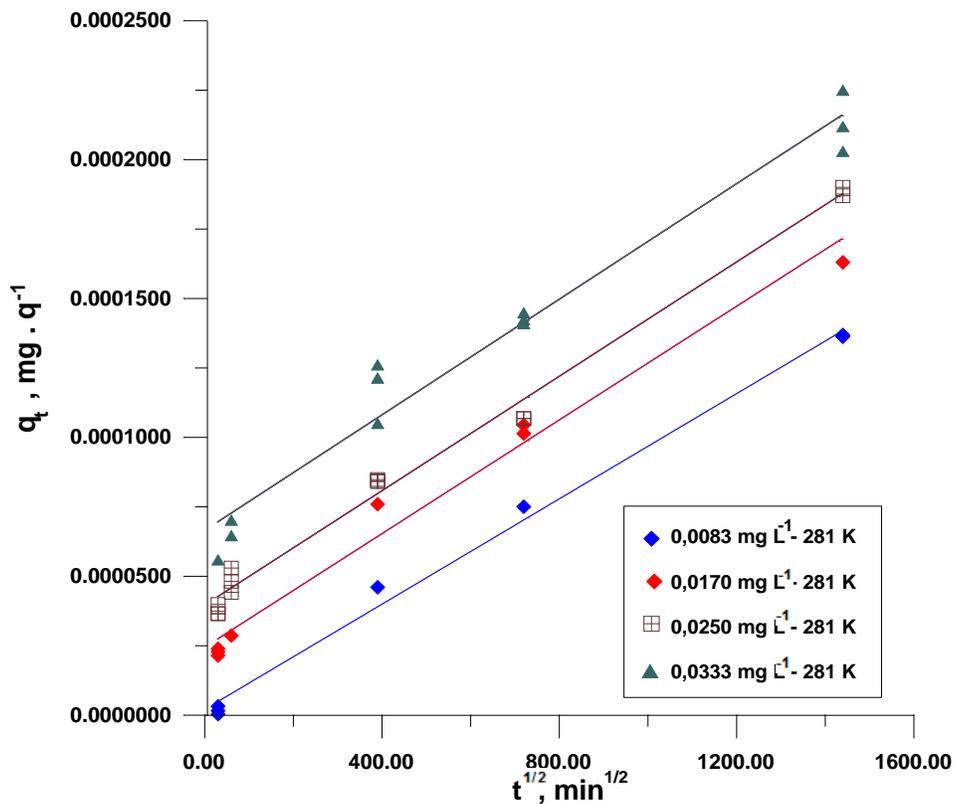
Entonces, con el paso del tiempo, los sitios de adsorción cambian y, por lo tanto, el coeficiente de velocidad observado depende del tiempo.

### 3.6.1.3.7. Modelos de difusión

#### 3.6.1.3.7.1. Modelos de intrapartícula (IPD)

En la Figura 3.46 se presenta los datos experimentales del modelo donde se gráfica  $q_t$  frente al  $t^{0,5}$  el cual presenta un solo tramo lineal. Es decir, no se presenta multilinearidad, con lo cual la cinética del proceso de desorción, podría deberse a la difusión en los macroporos, o a la difusión en la capa límite y no a la difusión en los microporos.

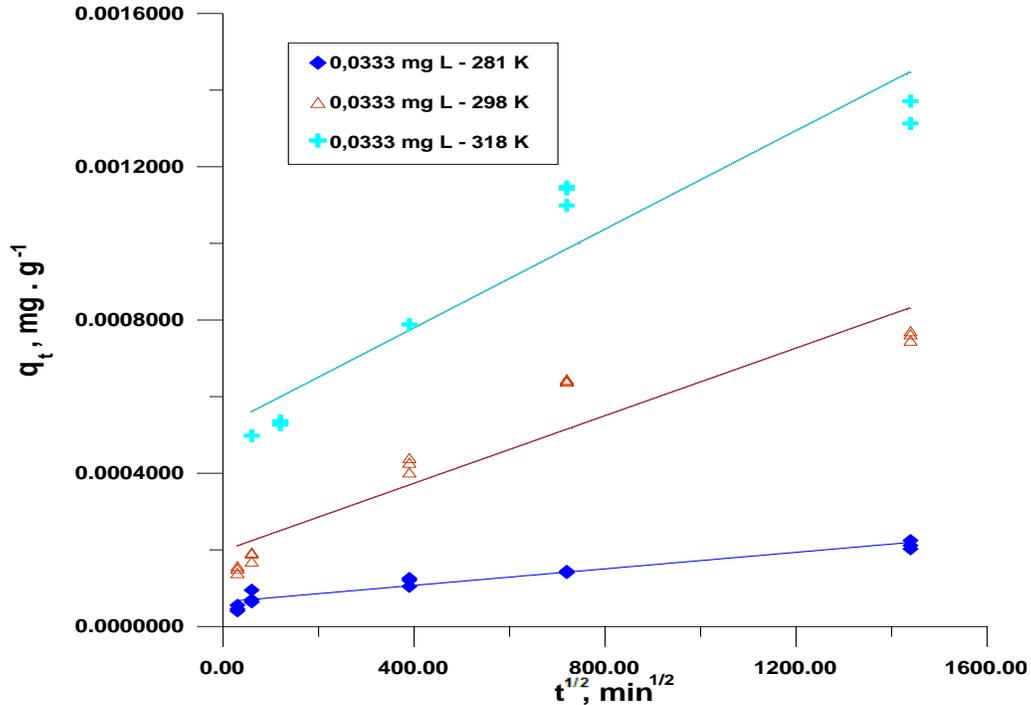
En la Figura 3.46 y 3.47 se ve la relación lineal entre  $q_t$  y  $t^{1/2}$ .



**Figura 3.46.** Aplicabilidad del modelo de difusión de intrapartícula en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033$  mg L<sup>-1</sup>;  $C_0 = 0,025$  mg L<sup>-1</sup>;  $C_0 = 0,017$  mg L<sup>-1</sup>;  $C_0 = 0,0083$  mg L<sup>-1</sup>; dosis de adsorbente = 1 g; temperatura=281 K)

Todas las Figuras guardan una relación lineal entre  $q_t$  y  $t^{1/2}$ , sugiriendo que el proceso de difusión externa juega un rol significativo en la desorción de la DE en el suelo. Puede verse

para todas las concentraciones iniciales que existe una sola pendiente tanto para tiempos cortos como para tiempos largos, lo que indica que hay un proceso de difusión interna que ocurren en la desorción de DE.

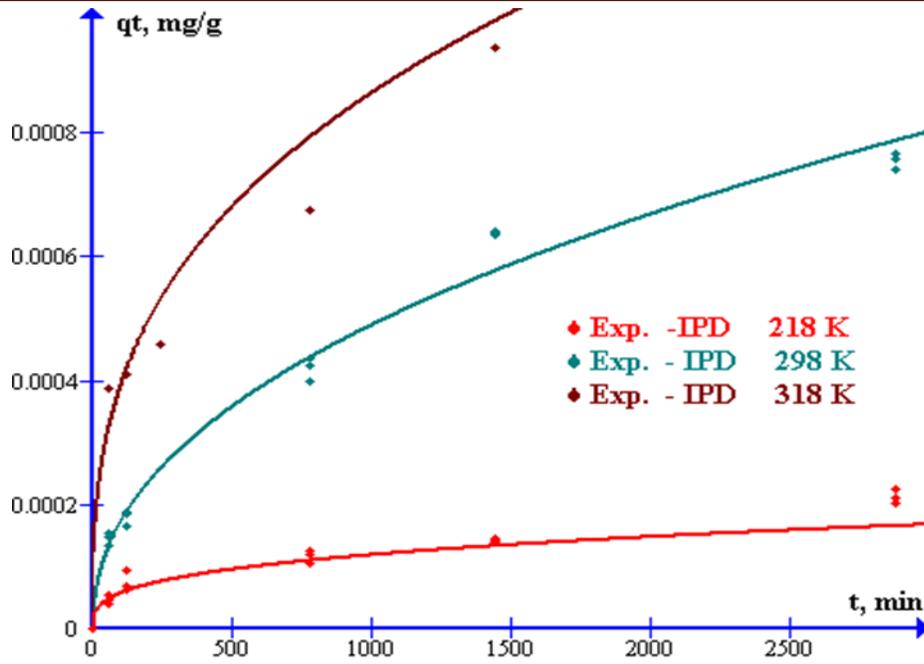


**Figura 3.47.** Aplicabilidad del modelo de difusión de intrapartícula en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas)

La temperatura afecta la cinética de desorción, con un incremento de la misma se acelera la difusión interna y externa. El efecto de la temperatura sobre la cinética de desorción se relaciona con el aumento en la movilidad del adsorbato y el cambio que se produce entre las interacciones adsorbato-adsorbente (Ho Y.S, Mc Kay G., 1999). Los resultados obtenidos con el estudio del modelo difusional se exponen en la Tabla 3.4.

Debido a que las líneas representadas en las Figuras 3.46 y 3.47 no pasan por el origen se concluye que el proceso de difusión intrapartícula que está envuelto en la cinética de desorción de la DE, no es el único paso que controla la velocidad.

La figura 3.48 es el ajuste a los valores experimentales con los parámetros del modelo, donde se observa un buen ajuste.

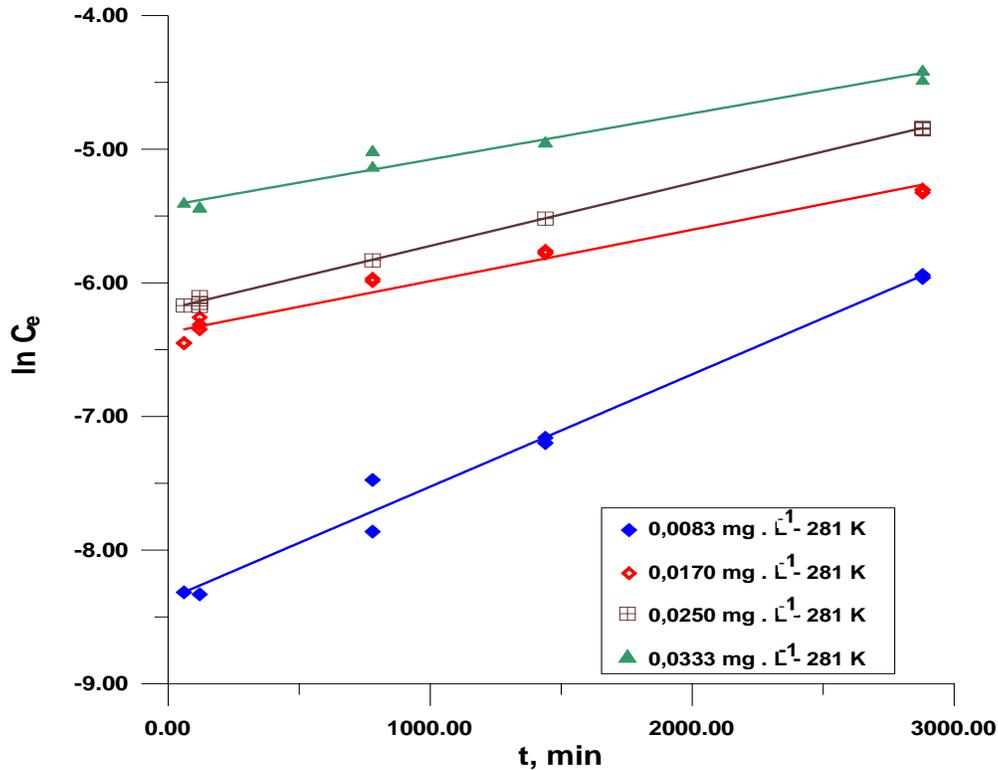


**Figura 3.48.** Aplicabilidad del modelo intrapartícula en la desorción de DE en Suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas ).

### 3.6.1.3.7.2. Modelo de difusión de película lineal (DF)

El que no pase por el origen el modelo de intrapartícula nos está diciendo que no está gobernada la cinética por un solo proceso de difusión y por ello se prueba este modelo, cuya linealidad puede observarse en las figuras 3.49 y 3.50. Los resultados obtenidos con el estudio del modelo de film se muestran en la Tabla 3.4.

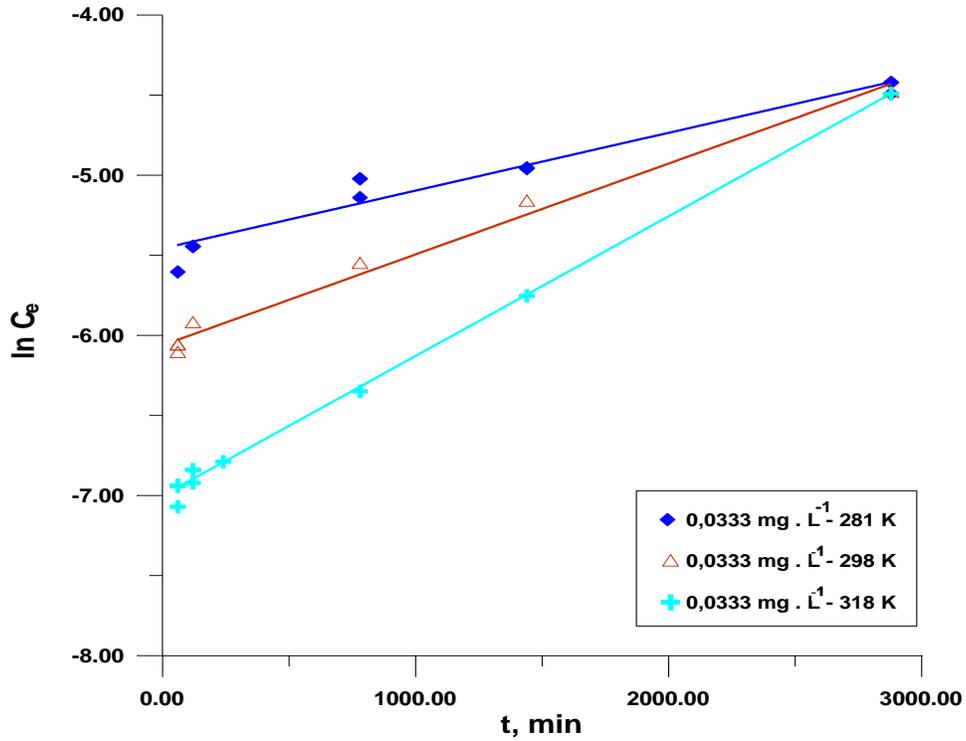
Y el ajuste no lineal Figura 3.51, donde se observa que no hay coincidencias.



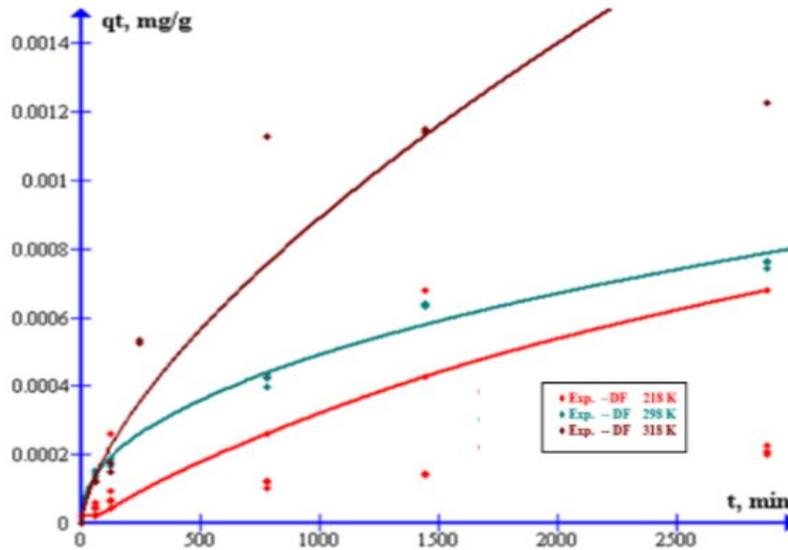
**Figura 3.49.** Aplicabilidad del modelo de difusión de película lineal en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,025 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,017 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_0 = 0,0083 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; temperatura=281 K).

**Tabla 3.4.** Parámetros de los modelos difusionales (a) Intrapartícula (IPD); (b) difusión de película lineal (DF), en la desorción de la DE.

(a)IPD					
T (K)	$k_{id}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ )	$C_i$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	ARE
281	$8,48 \times 10^{-8}$	$2,03 \times 10^{-5}$	0,983	$1,33 \times 10^{-4}$	0,57
298	$7,97 \times 10^{-8}$	$1,44 \times 10^{-4}$	0,995	$1,40 \times 10^{-2}$	1,31
318	$9,70 \times 10^{-8}$	$1,75 \times 10^{-4}$	0,974	$7,86 \times 10^{-3}$	0,20
(b)DF					
T (K)	$K_F$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	ARE	
281	$3,61 \times 10^{-4}$	0,957	$9,15 \times 10^{-3}$	2,59	
298	$5,70 \times 10^{-4}$	0,990	$6,28 \times 10^{-3}$	2,84	
318	$8,74 \times 10^{-4}$	0,996	$4,42 \times 10^{-2}$	0,78	



**Figura 3.50.** Aplicabilidad del modelo de difusión de película lineal en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas)



**Figura 51 .** Aplicabilidad del modelo difusión de película o laminar en la desorción de DE en suelo ( $C_0 = 0,033 \text{ mg L}^{-1}$ ; dosis de adsorbente = 1 g; a diferentes temperaturas ).

### 3.7. CONCLUSIONES

- El modelo que mejor describe la cinética de adsorción es el de *potencia fraccionaria* (Freundlich modificado). Por ello podemos decir que el mecanismo controlante de la velocidad de adsorción es la reacción de adsorción de la DE *en el suelo*.

- El modelo que mejor describe la cinética de desorción es el de *potencia fraccionaria*. Por ello podemos decir que el mecanismo controlante de la velocidad de desorción es la reacción de desorción de la DE en el suelo.

- Analizando el ajuste de los datos a las ecuaciones de Difusión, y también debido a las bajas energías de activación obtenidas, se observó un buen ajuste al modelo de *difusión intrapartícula*, por lo tanto, es razonable asumir que en alguna etapa del proceso puede existir un mecanismo inicial tanto de naturaleza química como de difusión IPD acoplados.

En la quimisorción, el mecanismo consiste en una producción cuasiexplosiva de sitios activos al contacto con el adsorbato, seguido de un decaimiento casi espontáneo de los sitios; resultando en una concentración de sitios en estado estable “inicial” cuya etapa es marcada por una cantidad de soluto que se adsorbe “instantáneamente”. A partir de este punto, ocurre una adsorción lenta, con una desaparición biomolecular de sitios y el correspondiente declive exponencial en la velocidad de adsorción.

-El parámetro  $\beta$  de la ecuación del Modelo ME, se relaciona con la cobertura de la superficie o indica el número de sitios disponibles para la sorción; por lo tanto, si el valor de  $\beta$  se incrementa significa que existe mayor superficie de sorción disponible para la sorción. En este caso aumenta con el incremento de temperatura, lo que indica un mayor número de sitios disponibles.

### 3.8. BIBLIOGRAFÍA

- ❖ **Acevedo** B, Barriocanal C, Lupul I, Gryglewicz G, (2015). Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrap tyres, bituminous wastes and coal. *Fuel*. 151:83–90.
- ❖ **Amanullah** M, Viswanathan S, Farooq S, (2000). Equilibrium, kinetics, and column dynamics of methyl ethyl ketone biodegradation. *Ind Eng Chem Res.* (39) 3387–96.
- ❖ **Anoop** Krishnan K., Anirudhan TS, (2003). Removal of Cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Water S.A.* 29(2): 147-156.
- ❖ **Arami** M., Limaie NY., Mahmoodi NM., Tabrizi NS, (2005). Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies, *J. Colloid Interface Sci.* 288(2):371-376.
- ❖ **Biswas** S, Mishra U, (2015). Effective remediation of lead ions from aqueous solution by chemically carbonized rubber wood sawdust: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study. *J Chem.* 2015:1–8.
- ❖ **Boyd** GE, Adamson AW, Myers LS., (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. *Kinet J Am ChemSoc.* 69:2836–48.
- ❖ **Cestari** AR, Vieira EFS, Lopes ECN, da Silva RG ,( 2004). Kinetics and equilibrium parameters of Hg(II) adsorption on silica–dithizone. *J Colloid Interface Sci.* 272:271–6.
- ❖ **Chen** Z, Zhang J, Fu J, Wang M, Wang X, Han R, et al., (2014). Adsorption of methylene blue onto poly(cyclotriphosphazene-co-4,4 -sulfonyldiphenol) nanotubes: kinetics, isotherm and thermodynamics analysis. *J Hazard Mater.* 273: 263–271.
- ❖ **Cheung** CW, Porter JF, Mc KAY G., (2001). Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research.* 35(3): 605-612.
- ❖ **Chinoune** K, Bentaleb K, Bouberka Z, Nadim A, Maschke U., (2016). Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. *Appl Clay Sci.* 123:64–75.
- ❖ **Doulati** F., Badii K., Yousefi L., Mahmoodi NM., (2007), Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent, *Dyes and Pigments.* 73(2): 178-185.
- ❖ **Douven** S, Paez CA, Gommès CJ, (2015). The range of validity of sorption kinetic models. *J Colloid Interface Sci.* 448:437–50.
- ❖ **El-Khaiary** MI, Malash GF., (2011). Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy.*105:314–20.
- ❖ **Foo** KY, Hameed BH, (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *ChemEng J.* 156:2–10.

- ❖ **Froment** G.F, (1975). Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis. *AIChE J.* 21:1041–57.
- ❖ **Haerifar** M, Azizian S., (2012). Fractal-like adsorption kinetics at the solid/solution interface. *J Phys Chem C.* 116:13111–19.
- ❖ **Hamadi** NK., Chen XD, Farid MM, Lu GQ, (2001). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal.* 84:95-105.
- ❖ **Ho** YS, Mc Kay G., (1999). The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Res.* 33:578–84.
- ❖ **Ho** YS, Mc Kay G., (1999). Pseudosecond order model for sorption processes. *Process Biochemistry.* 34(5):451-465
- ❖ **Ho** YS, Ng JCY., McKay G.(2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Sep Purif Methods.* 29:189–232.
- ❖ **Ho** YS, Huang CT, Huang HW., (2002). Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. *Process Biochemistry.* 37(12): 1421-1430.
- ❖ **Kara** M, Yuzeer H, Sabah E, Celik M., (2003). Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Res.* 37:224–32.
- ❖ **Keller** JU, Staudt R, (2005). Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorption isotherms. New York: Springer.
- ❖ **Kuo** S, Lotse EG., ( 1973). Kinetics of Phosphate Adsorption and Desorption by Hematite and Gibbsite. *Soil Science.* 116:400-406.
- ❖ **Lagergren** S.,(1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar.* (24:4). 1–39.
- ❖ **Liu** Y, Liu YJ., (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif.Technol.*61:229–42.
- ❖ **Liu** X, Zhang L., (2015). Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technol.* 277:112–19.
- ❖ **Lopes** ECN, dos Anjos FSC, Vieira EFS, Cestari AR, (2003). An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. *J Colloid Interface Sci.* 263:542–7.
- ❖ **Ma** X, Li L, Yang L, Su C, Wang K, Yuan S, et al, (2012). Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO<sub>3</sub> -maltose meso/macroporous hybrid materials: ad-sorption isotherms and kinetic studies. *J Hazard Mater.* 209-210:467–77.
- ❖ **Mc Kay** G, Ho YS, Ng JCY, (1999). Biosorption of copper from waste waters: a review. *Sep. Purif. Methods.* 28:87–125.

- ❖ **Mohan D**, Singh K P., (2002). Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. *Water Res.* 36(9): 2304–2318.
- ❖ **Namasivayam C.**, Kadirvelu K., (1999). Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. *Carbon.* 37(1):79-84
- ❖ **Naushad M**, Alothman ZA, InamuddinJavadian H., (2015). Removal of Pb(II) from aqueous solution using ethylene diamine tetra acetic acid-Zr(IV) iodate composite cation exchanger: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *J IndEngChem.* 5:35–41.
- ❖ **Nazari G**, Abolghasemi H, Esmaili M., (2016). Batch adsorption of cephalixin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. *J Taiwan Inst ChemEng.* 58:357–65.
- ❖ **Plazinski W**, Rudzinski W, Plazinska A, (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. *Adv Colloid Interface Sci.* 152:2–13.
- ❖ **Plazinski W**, Rudzinski W. A, (2010). Novel two-resistance model for description of the adsorption kinetics onto porous particles. *Langmuir.* 26:802–8.
- ❖ **Pinto, M.**, Gonçalves R., Dos Santos R., et al., (2016). Mesoporous carbon derived from a biopolymer and a clay: preparation, characterization and application for an organochlorine pesticide adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* 225:342–54.
- ❖ **Rahman N**, Haseen U., (2014). Equilibrium modeling, kinetic, and thermodynamic studies on adsorption of Pb(II) by a hybrid inorganic–organic material: polyacrylamide zirconium(IV) iodate. *IndEngChem Res.* 53:8198–207.
- ❖ **Regti A**, Laamari M., Stiriba S., El Haddad M., (2017). Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. *Microchem J.* 130:129–36.
- ❖ **Roginsky S**, Zeldovich YB., (1934). The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Phys Chem USSR.*1:554.
- ❖ **Rudzinski W**, Plazinski W, (2007). Studies of the kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetic models by studying the pseudo– first-order kinetics. *J Phys Chem C.* 111:15100–10.
- ❖ **Ruthven DM**, (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley.
- ❖ **Sarkar AK**, Pal A, Ghorai S, Mandre NR, Pal S, (2014). Efficient removal of malachite green dye using biodegradable graft copolymer derived from amylopectin and poly(acrylic acid). *Carbohydr Polym.* 111:108–15.

- ❖ **Shehata** FA, Attallah MF, Borai EH, Hilal MA, Abo-Aly MM, (2010). Sorption reaction mechanism of some hazardous radionuclides from mixed waste by impregnated crown ether onto polymeric resin. *Appl Radiat Isot.* 68:239–49.
- ❖ **Slimani** R, Anouzla A, Abrouki Y, et al, (2011). Removal of a cationic dye -Methylene Blue- from aqueous media by the use of animal bone meal as a new low-cost adsorbent. *J Mater Environ Sci.* 2:77–87.
- ❖ **Tien** C., (2008). Remarks on adsorption manuscripts revised and declined: an editorial. *J Hazard Mater.*150:2–3.
- ❖ **Vázquez** G, Mosquera O, Freire MS, Antorrena G, González-Álvarez J.,( 2012). Alkaline pre-treatment of waste chestnut shell from a food industry to enhance cadmium, copper, lead and zinc ions removal. *ChemEng J.* 184:147–55.
- ❖ **Víctor-Ortega** MD, Ochando-Pulido JM, Martínez-Férez A., (2016). Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: kinetics and equilibrium studies. *Sep, Purif. Technol.* 160:136–44.
- ❖ **Vincent** T, Taulemesse J-M, Dauvergne A, Chanut T, Testa F, Guibal E., (2014). Thallium(I) sorption using Prussian blue immobilized in alginate capsules. *Carbo-hydrPolym.* 99:517–26.
- ❖ **Vithanage** M, Mayakaduwa SS, Herath I, Ok YS, Mohan D, (2016). Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. *Chemosphere.* 50:781(9).
- ❖ **Weber** WJ, Morris JC., (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J Sanit. Eng. Div.* 89:31–60.
- ❖ **Yang** X, Al-Duri B, (2005). Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J Colloid Interface Sci.*287:25–34.
- ❖ **Yousef** RI, El-Eswed B, Al-Muhtaseb A., (2011). Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *ChemEng J.* 171: 1143–1149
- ❖ **Zhou** L, Pan S, Chen X, Zhao Y, Zou B, Jin M, (2014). Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe<sub>3</sub> O<sub>4</sub> @SiO<sub>2</sub> – MWCNTs core–shell magnetic microspheres. *ChemEng.* 257:10–19.

## CAPÍTULO 4

## 4. ADSORCIÓN-DESORCIÓN

## 4.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y ECUACIONES DE ESTADO

Las isotermas de adsorción se obtienen experimentalmente o a partir de simulación molecular, y representan la capacidad de adsorción del sólido poroso a una temperatura determinada frente a la concentración del adsorbato. Así las isotermas de adsorción quedan representadas por la cantidad adsorbida  $q$  (preferentemente expresado como mg de adsorbato por unidad de masa del adsorbente) frente a la concentración en la fase fluida.

Las isotermas de adsorción son de gran utilidad a la hora de caracterizar sólidos porosos. Según la IUPAC, la mayoría de las isotermas de fisisorción se pueden clasificar en 6 tipos, cuya forma característica se muestra en la Figura 4.1. (Sing K.S, et al., 1985).

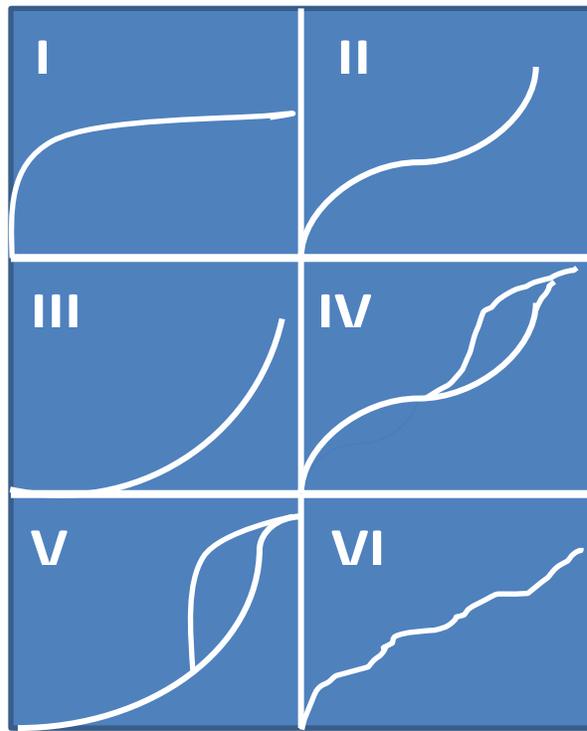


Figura 4.1. Tipos de isotermas según la IUPAC.

La isoterma reversible Tipo I es cóncava hacia el eje de concentraciones y el valor de la cantidad adsorbida tiende a un valor máximo a medida que el valor de  $C/C_0$  tiende a 1. Este tipo de isoterma es característica de los sólidos microporosos, donde se produce un llenado de los poros a concentraciones relativas bajas. Las isotermas de Tipo I se obtienen en el caso

de sólidos con superficie externa relativamente baja, tales como carbones activos, zeolitas y ciertos óxidos porosos, donde el límite en la capacidad de adsorción viene dado por el volumen accesible de microporo, y no por la superficie interna.

La isoterma reversible Tipo II es propia de sólidos macroporosos o no porosos. Se caracterizan por no presentar restricciones a la adsorción en monocapa o multicapa. El punto B, situado al comienzo de la zona lineal intermedia, generalmente indica el punto en el cual se completa el recubrimiento de la primera monocapa y comienza la adsorción en la multicapa.

La isoterma reversible Tipo III es convexa hacia el eje de concentraciones en todo el intervalo. Este tipo de isoterma no es muy común, pero se ha observado para diversos procesos como la adsorción de nitrógeno sobre polietileno. Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, y las interacciones adsorbato-adsorbato juegan un papel importante.

Lo más característico de la isoterma Tipo IV es el ciclo de histéresis que presenta, asociado a la condensación capilar que ocurre en los mesoporos, así como el límite en la capacidad de adsorción en un intervalo de  $C/C_0$  alto. Así, en una primera fase presenta similitud con una isoterma Tipo II, con un llenado de la superficie en monocapa-multicapa. Por otro lado, presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante para valores de  $C/C_0$  intermedios y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

La isoterma Tipo V presenta relación con la isoterma Tipo III, y es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero la diferencia radica en la presencia de un límite en la capacidad de adsorción por encima de ciertos valores de la presión relativa. Este tipo de isothermas es muy poco común.

El perfil de los escalones de la isoterma tipo VI depende del sistema y de la temperatura, y representa una adsorción escalonada en multicapas que ocurre en sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Así, cada escalón representa la capacidad de adsorción de cada una de las capas y, en el caso más simple, permanece prácticamente constante para dos o tres capas de adsorbato. Este tipo de isoterma es poco común y se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado a la temperatura del nitrógeno líquido.

De los diferentes tipos de isothermas aquí mostradas, debemos prestar especial atención a las del **Tipo I**, ya que en este trabajo serán el tipo de isothermas que encontremos a lo largo de la tesis.

En cuanto a los datos experimentales, éstos pueden ser ajustados mediante ecuaciones analíticas, lo que permite predecir los valores obtenidos, tanto por interpolación como por extrapolación. Además, es posible determinar ciertas propiedades termodinámicas mediante el uso de dichas ecuaciones analíticas.

Para que los datos obtenidos tengan validez es necesario que los valores obtenidos en la determinación de la isoterma estén en el equilibrio. En ese caso, la isoterma de adsorción

debe coincidir con la isoterma de desorción, excepto cuando presentan histéresis, ya que, según la ley del equilibrio termodinámico, se asume una reversibilidad total del proceso de adsorción, y por ello, una única correspondencia de los valores de  $C_e$  y  $q_e$ , independientemente del camino que se recorra para llegar a ellos. Sin embargo, los mecanismos de transporte se ven influenciados por diversos factores, tales como reacciones químicas que ejercen un control cinético o fenómenos físicos. Por este motivo, las escalas temporales que rigen el proceso pueden abarcar desde unos pocos segundos hasta años.

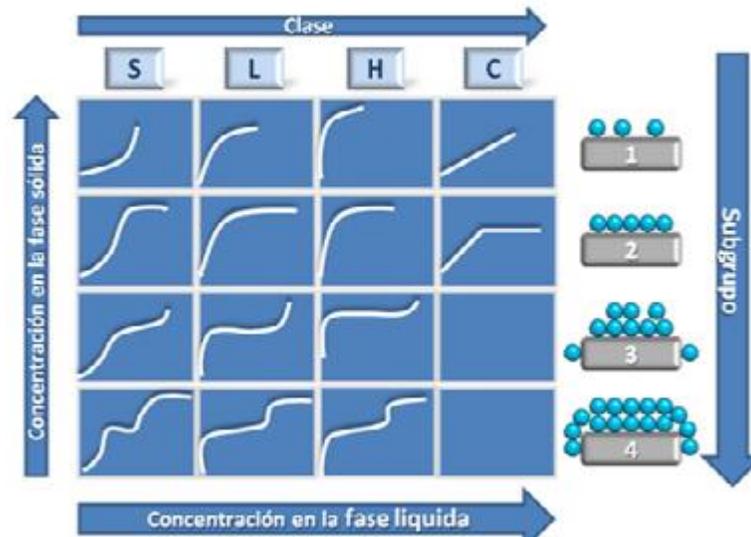
La modelización de la capacidad de adsorción de un adsorbente a partir de ecuaciones matemáticas es importante, tanto por motivos teóricos como prácticos. A lo largo de los años, se han desarrollado diversas ecuaciones matemáticas para modelizar el proceso de adsorción.

En 1960 Giles (Giles C.H, et al.,1960) propuso un sistema de clasificación de las isotermas de adsorción en disolución, empleándolas como diagnóstico de los mecanismos a través de los cuales ocurren. Divide las isotermas de adsorción en cuatro clases de acuerdo con la pendiente de la parte inicial de la curva y denominadas atendiendo a su forma. Así, las del tipo “S” (S – shape), son aquellas en las que se produce una adsorción cooperativa. Esto es, a medida que aumenta la concentración en equilibrio aumenta la capacidad del sólido por retener el adsorbato (aumenta la pendiente a medida que aumenta la concentración); esto ocurre cuando se dan tres condiciones: la molécula de adsorbato es (a) monofuncional, (b) presenta una atracción intermolecular intermedia, y c) encuentra una competencia importante por los sitios activos por parte de las moléculas de disolvente o de otras especies adsorbidas.

Las isotermas tipo “L” (Langmuir), son las más comunes ya que a medida que aumenta la concentración en equilibrio en la fase fluida el número de centros activos disponibles disminuye, hasta llegar a una meseta que representa que el sólido ya no puede retener más adsorbato; esto implica que o bien las moléculas de adsorbato no se adsorben orientadas verticalmente o bien que no hay competencia con el disolvente por los centros activos. Las curvas tipo “H” (High affinity), son aquellas en las que el adsorbente tiene una gran afinidad por el adsorbato lo que ocasiona que aún a muy pequeñas concentraciones adsorba una cantidad significativa; se pueden considerar un caso especial de curvas tipo “L”. Finalmente, las curvas tipo “C” (Constant) se caracterizan por una proporción de centros activos constantes, es decir, muestran un comportamiento intermedio entre la del tipo “S” y la del tipo “L” y se encuentran en sistemas donde el soluto penetra en el sólido más fácilmente que el disolvente. Este último tipo de curvas aparece en sistemas con sólidos porosos con moléculas flexibles y regiones con diferentes grados de cristalinidad, y con un soluto con más afinidad por él.

En la Figura 4.2 se puede ver la clasificación de las isotermas de adsorción en fase líquida propuesta por Giles. Los subgrupos indican la extensión en la que ha tenido lugar la

adsorción. Las isothermas del subgrupo 1 están claramente incompletas: la saturación de la superficie no se ha completado. El subgrupo 2 indica que la superficie está completa. Las mesetas amplias indican que existe una barrera energética que se debe vencer antes de que se pueda producir adsorción en nuevos sitios; el soluto tiene mucha afinidad por el disolvente, pero poca por las moléculas de adsorbato ya retenidas sobre la superficie del sólido. La segunda subida y la segunda meseta (Subgrupos 3 y 4) se atribuyen al desarrollo de una nueva superficie susceptible de causar adsorción; puede ser debida a la capa de moléculas ya adsorbidas o bien a regiones cristalinas del sustrato en los que el soluto comienza a penetrar.



**Figura 4.2.** Clasificación de las isothermas de adsorción propuesta por Giles en 1960.

Las isothermas de adsorción pueden ser ajustadas y reproducidas a través de los denominados modelos de adsorción. Éstos no son más que diferentes relaciones entre la concentración en equilibrio en la fase fluida ( $C_e$ ) y la concentración en equilibrio en la fase sólida superficial ( $q_e$ ).

Los resultados de diversas investigaciones han concluido que la capacidad de retención de los agroquímicos por los componentes del suelo, pueden ser descritas por medio de las isothermas de adsorción, y es el parámetro del cual depende la lixiviación del agroquímico en el suelo. De ahí la importancia de conocer el tipo de adsorción que se presenta en el suelo para predecir la movilidad de los mismos.

A pesar que existen diferentes tipos de adsorción, las isothermas que describen estos procesos se pueden clasificar en dos tipos, aquellos que consideran la adsorción química del agroquímico a las partículas del suelo, es decir, adsorción en una monocapa y se estudian a través de modelos de isothermas que, para efectos de esta tesis se denominan tipo I (Figura 4.1), tales como el modelo de Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R), ésta última tiene en

cuenta interacciones fuertes de atracción y repulsión que se generan en el proceso. Por el Contrario, las isothermas que describen la adsorción en multicapas (fisorción), las que se denominan tipo II (Figura 4.1) tienen en cuenta interacciones débiles que pueden resultar en una mayor cantidad de agroquímico adsorbido al suelo, entre estas se encuentran las isothermas de Freundlich y Temkin.

A continuación, se describen los modelos matemáticos que se han utilizado durante la presente tesis para ajustar los datos experimentales y conseguir así las constantes termodinámicas que describen el proceso.

## 4.2. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

### 4.2.1. Freundlich

La isoterma de Freundlich (Sips R., 1948) es la isoterma empírica que más satisfactoriamente puede usarse para adsorciones no ideales en superficies con energía no homogénea, que podrían existir diversas interacciones entre las moléculas de adsorbato, y que también podrían formarse varias capas de moléculas sobre la superficie del adsorbente y puede expresarse por la siguiente ecuación:

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

Donde  $K_F$  es un indicador de la capacidad de adsorción y  $1/n$  indica la intensidad de la adsorción. Por ejemplo,  $1/n = 0,7$  significa que un 70 % de los sitios activos tienen igual energía donde la adsorción puede ocurrir, denominado también factor de heterogeneidad (Dada A.O, 2012 y Srivastava V.C, Mall I.D, Mishra IM.,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.

La Ecuación precedente puede linealizarse tomando los logaritmos:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Las constantes  $K_F$  y  $n$  cambian con un incremento en la temperatura para reflejar que la cantidad adsorbida aumenta de una forma más lenta y se requieren concentraciones más altas para saturar la superficie de adsorción (Rouquerol J, 2014). El modelo de Freundlich funciona adecuadamente en un rango medio de concentraciones; sin embargo, falla a altas

concentraciones y bajas temperaturas debido a que la isoterma no propone un valor límite de  $q_{ads}$  cuando la concentración tiende a infinito (Rouquerol J, 2014).

La histéresis puede ser definida como la no coincidencia de las isotermas de adsorción y desorción y es un factor clave para la dispersión de herbicidas en el ambiente y la eficacia en la agricultura. Este parámetro normalmente está relacionado con diferentes mecanismos de unión de los herbicidas a las partículas de suelo durante los procesos de adsorción y desorción. El grado de histéresis puede ser evaluado a partir del índice de histéresis:

$$H = \frac{\frac{1}{n_{fd}}}{\frac{1}{n_{fa}}} \quad (3)$$

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).

#### 4.2.2. Langmuir

Este modelo matemático recibe el nombre del físico y químico estadounidense, Irvin Langmuir, nacido en el estado de Nueva York en 1881.

Langmuir desarrolló la ecuación haciendo uso de la teoría cinética y considerando que el adsorbente consiste en una superficie sólida, plana y con una capacidad límite de adsorción, llamada  $q_{max}$  (Langmuir I., 1918). Para la aplicación de este método se asume que:

- ✓ La adsorción ocurre únicamente en una monocapa de la superficie.
- ✓ Las moléculas adsorbidas ocupan diferentes centros de adsorción, no interaccionan lateralmente entre ellas y cada centro puede contener una única molécula adsorbida.
- ✓ El calor de adsorción es independiente del número de centros, siendo igual para todos ellos.

Según Langmuir, la adsorción puede considerarse como una reacción química, representada en la ecuación siguiente, donde  $A$  simboliza una molécula en fase fluida y  $S$  representa un centro vacante del adsorbente:



Debido a que las actividades de las especies adsorbidas no están claramente definidas termodinámicamente, no se puede aplicar la ley de acción de masas directamente a esta reacción. Sin embargo, se asume el valor de los coeficientes de actividad de la superficie con un valor igual a la unidad y se calculan las actividades mediante una constante de equilibrio condicional ( $K$ ).

De este modo, la constante de equilibrio queda definida por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{[AS]}{[A].[S]} \quad (4)$$

Aquí se define una nueva constante, llamada  $\theta$ , que representa el recubrimiento de la superficie del adsorbente. Así, el número de centros ocupados (AS) es proporcional a  $\theta$ , el número de centros vacantes (S) es proporcional a  $1-\theta$ , y el número de moléculas en fase fluida (A) es proporcional a la concentración  $C_e$ . Con todo esto, y sustituyendo en la ecuación anterior (Ecuación 4), se obtiene la constante  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{\theta}{(1-\theta)C_e} \quad (5)$$

A continuación, mediante reordenamiento de los términos, en la siguiente (Ecuación 6) se llega a la ecuación de Langmuir, como una expresión del recubrimiento en función de la concentración:

$$\theta = \frac{\alpha.C_e}{1+\alpha.C_e} \quad (6)$$

Por definición, el valor de  $\theta$  es igual al cociente entre la cantidad adsorbida ( $q_e$ ) y la capacidad límite de adsorción ( $q_{max}$ ). Así, sustituyendo en la anterior (Ecuación 6) y despejando se llega a una expresión que relaciona la cantidad adsorbida ( $q_e$ ) con la capacidad límite de adsorción ( $q_{max}$ ) y la concentración ( $C_e$ ).

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} = \frac{\alpha.C_e}{1+\alpha.C_e} \quad (7)$$

Donde despejando:

$$q_e = \frac{q_{max}\alpha.C_e}{1+\alpha.C_e} \quad (8)$$

De esta forma, y a partir de las isothermas experimentales en las que se representa la cantidad adsorbida ( $q_e$ ) frente a la concentración ( $C_e$ ), es posible obtener los valores de  $\alpha$  y  $q_{max}$  que hacen que la curva ajuste a los datos experimentales obtenidos. El valor de  $\alpha=K_L$ .

La popularidad en el uso de la ecuación de Langmuir se basa en la posibilidad de ajustar los datos experimentales mediante simple regresión lineal, a partir de la ecuación siguiente (Ecuación 9).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}^2} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (9)$$

Para obtener el valor de  $q_{max}$  y  $K_L$  a partir de la ecuación de Langmuir linealizada es necesario representar  $C_e/q_e$  frente a  $C_e$ , ya que la ordenada en el origen daría  $1/K_L \cdot q_{max}^2$  y la pendiente  $1/q_{max}$ .

Sin embargo, las premisas asumidas por Langmuir limitan la aplicación del modelo, ya que en el caso de superficies reales la energía no es la misma para todos los centros de

adsorción, además de que las interacciones laterales entre las moléculas no son despreciables. Por este motivo, en muchas ocasiones, no es posible ajustar los valores experimentales empleando la ecuación de Langmuir y es necesario recurrir a otros modelos.  $K_L$  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 siguiente:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L \cdot C_0} \quad (10)$$

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 ( $R_L = 0$ ).

#### 4.2.3. Temkin

La isoterma de Temkin supone una disminución lineal del calor de adsorción en lugar de logarítmica, mientras se ignora la concentración extremadamente baja y muy alta. También supone una distribución uniforme de la energía delimitadora hasta una energía de unión máxima. Se expresa por la ecuación, (Temkin M.I, Pyzhev V., 1940):

$$q_e = \beta \ln K_T + \beta \cdot \ln C_e \quad (11)$$

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

#### 4.2.4. Dubinin Radushkevich

El modelo de Dubinin Radushkevich (DR) es un modelo más general en el que la suposición no se basa en una superficie homogénea o en un potencial de adsorción constante, brinda información sobre la porosidad de la biomasa y la energía de adsorción. El valor de la energía de adsorción proporciona además información sobre si el proceso de adsorción es de naturaleza física o química (Dubinin M.M, Radushkevich L.V,1947).

El modelo DR se expresa matemáticamente por la ecuación siguiente:

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_{DR} \cdot \varepsilon^2 \quad (12)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de adsorbato adsorbidos por unidad de peso de adsorbente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{\text{max}}$  es la capacidad máxima de adsorción,  $K_{\text{DR}}$  es la constante para obtener la energía de adsorción media  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) y  $\varepsilon$  es el potencial de Polanyi.  $\varepsilon$  y  $E$  se expresan mediante las ecuaciones. (13) y (14) respectivamente:

$$\varepsilon = R.T. \ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (13)$$

$$E = \sqrt{\frac{1}{2K_{\text{DR}}}} \quad (14)$$

Donde  $R$  es la constante de los gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) y  $T$  es la temperatura (K),  $q_{\text{max}}$  y  $K_{\text{DR}}$  ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ) pueden calcularse respectivamente a partir de la intersección y la pendiente de la gráfica de  $\ln q_e$  vs  $\varepsilon^2$ .

### 4.3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 4.3.1. Preparación de las soluciones stock y de trabajo

La solución stock (madre) de la **DE** se preparó desde un formulado (Bayer) en metanol, resultando en una solución de concentración  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta solución fue almacenada a una temperatura de  $-20^\circ\text{C}$ .

A partir de esta solución se preparó la solución de trabajo de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  en metanol, las cuales también fueron almacenadas a  $-20^\circ\text{C}$ . De estas soluciones se prepararon diluciones para obtener concentraciones en un rango desde  $0,0083 \text{ mg L}^{-1}$  hasta  $0,033 \text{ mg L}^{-1}$ , en  $\text{CaCl}_2$   $0,01\text{M}$ .

#### 4.3.2. Ensayos de adsorción

La adsorción de la **DE** se realizó utilizando el método de equilibrio en lote o “batch”. El mismo consiste en poner en contacto  $1$  gramo de suelo con  $40 \text{ mL}$  de solución de distintas concentraciones. Se utilizaron  $0,0083$ ;  $0,0170$ ;  $0,0250$  y  $0,0333 \text{ mg L}^{-1}$ . En todas las soluciones se utilizó  $\text{CaCl}_2$   $0,01\text{M}$  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 termostatzado a temperatura constante, con agitación de  $80 \text{ rpm}$ .

Posteriormente, se centrifugó  $15$  minutos a  $3000 \text{ rpm}$ , se filtró con Kitasato y embudo de Buchner con papel de filtro. Se tomaron  $30 \text{ mL}$  del sobrenadante y se procedió a realizar una SPE con el objetivo de extraer y pre concentrar la muestra. Las cantidades en el equilibrio se determinaron por cromatografía gaseosa con detector de microcaptura electrónica.

En la figura 4.3 se representa un esquema del proceso de adsorción. El proceso de adsorción se realizó a tres temperaturas,  $281 \text{ K}$ ,  $298 \text{ K}$  y  $318 \text{ K}$ .

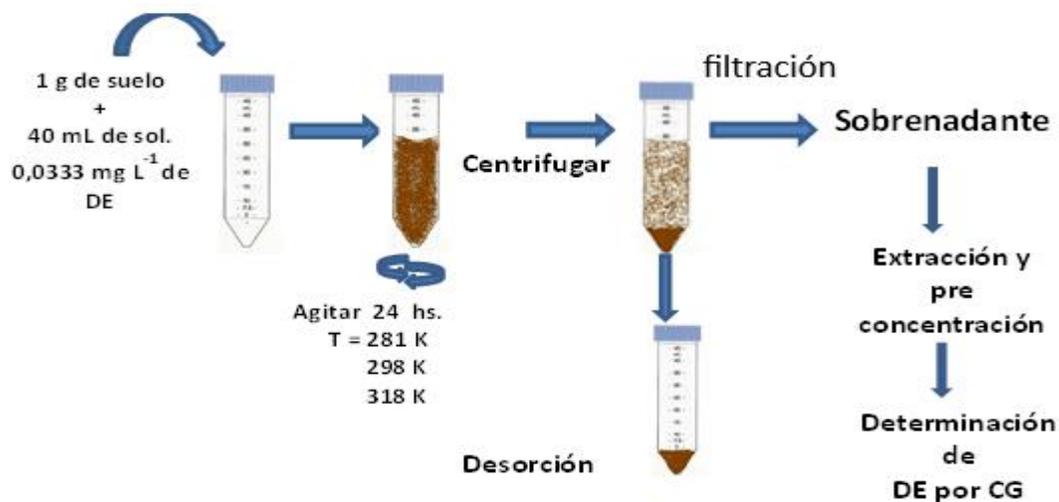


Figura 4.3. Esquema del proceso de adsorción.

#### 4.3.3. Ensayos de desorción

Inmediatamente después de ocurrida la adsorción, se removieron los 40 mL del sobrenadante y se remplazaron con 40 mL de CaCl<sub>2</sub> 0,01M, agitándose a temperatura constante por 24 horas. Se trabajaron con las mismas temperaturas que en la adsorción.

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 gaseosa con detector de microcaptura electrónica.

## 4.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.4.1. 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,  $C_o$ , y de equilibrio,  $C_e$ ; de tal forma se tiene:

$$\Delta\mu = R.T \ln \frac{C_e}{C_o} \quad (15)$$

Donde el potencial químico corresponde a la variación de la energía libre molar del proceso de adsorción, (Singh K., Talat M, Hasan S., 2006).

La adsorción de la **DE** desde soluciones acuosas sobre el suelo está influida por las interacciones entre la **DE** 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).

Se encuentran en la literatura trabajos de adsorción de la **DE** en los que una vez que se obtiene la isoterma, los resultados se ajustan, generalmente, a los modelos de Langmuir (L) y Freundlich (F), y del tratamiento de estos datos se calculan los parámetros de adsorción en unas condiciones experimentales determinadas (Wang S, 2007 y Ahmaruzzaman M, Sharma D.K.,2005). Otro de los modelos que se pueden utilizar para ajustar los datos experimentales de la adsorción desde soluciones son los modelos de Temkin (Te) y Dubinin-Radushkevich (DR).

En los estudios realizados de la adsorción a las diferentes temperaturas se obtuvieron valores de potencial químico negativos como puede observarse en la Tabla 4.1, lo que indica que el proceso de adsorción es espontáneo.

**Tabla 4.1.** Valores de potencial químico a las diferentes temperaturas y concentraciones. Tiempo de adsorción 24 hs.

Co (mg L <sup>-1</sup> )	T=281 K		T=298 K		T=318 K	
	Ce x 10 <sup>3</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Δμ (j mol <sup>-1</sup> )	Ce x 10 <sup>3</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Δμ (j mol <sup>-1</sup> )	Ce x 10 <sup>3</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Δμ (j mol <sup>-1</sup> )
0,0083	3,45	-2051,02	2,94	-2424,27	1,53	-3952,92
0,0083	3,59	-1958,02	2,91	-2450,82	1,45	-4078,33
0,0083	3,67	-1905,97	2,91	-2450,82	1,45	-4078,33
0,0170	8,11	-1728,61	5,73	-2540,45	2,50	-4474,34
0,0170	8,11	-1728,61	5,73	-2540,45	2,63	-4360,95
0,0170	8,11	-1728,61	5,73	-2540,45	2,65	-4344,57
0,0250	12,05	-1705,01	8,45	-2534,11	3,88	-4354,59
0,0250	12,05	-1705,01	8,45	-2534,11	3,88	-4354,59
0,0250	12,05	-1705,01	8,45	-2508,82	3,88	-4354,59
0,0333	18,33	-1373,21	12,06	-2351,60	6,18	-3913,77
0,0333	18,33	-1373,21	12,06	-2359,59	6,42	-3823,45
0,0333	18,33	-1373,21	12,06	-2334,58	6,28	-3874,11

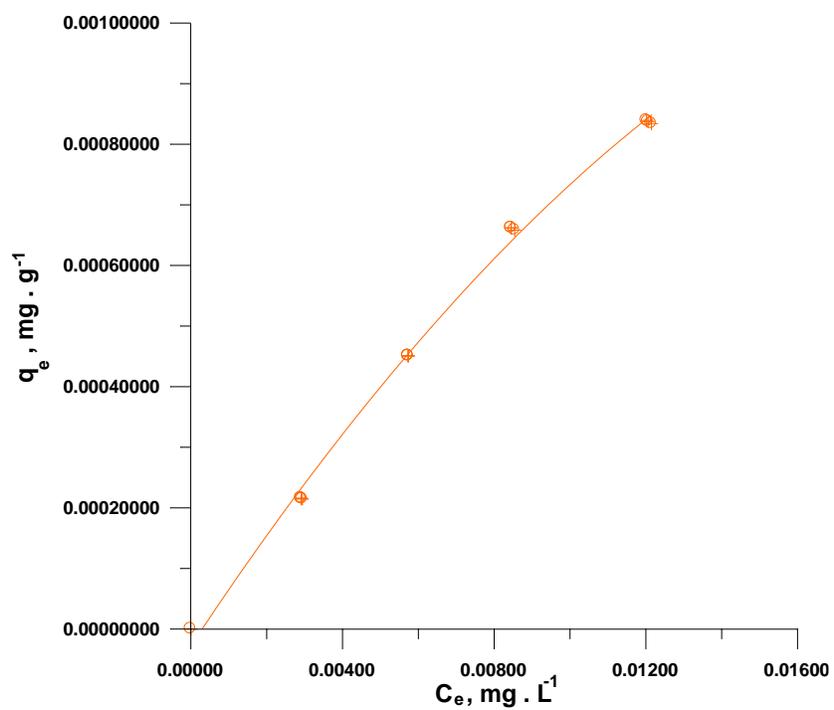
#### 4.4.2. Identificación del Modelo de Adsorción

Durante el ensayo no se registró adsorción de la **DE** a las paredes de los tubos de centrifuga utilizados durante el experimento, por lo que no se generaron pérdidas por esta causa.

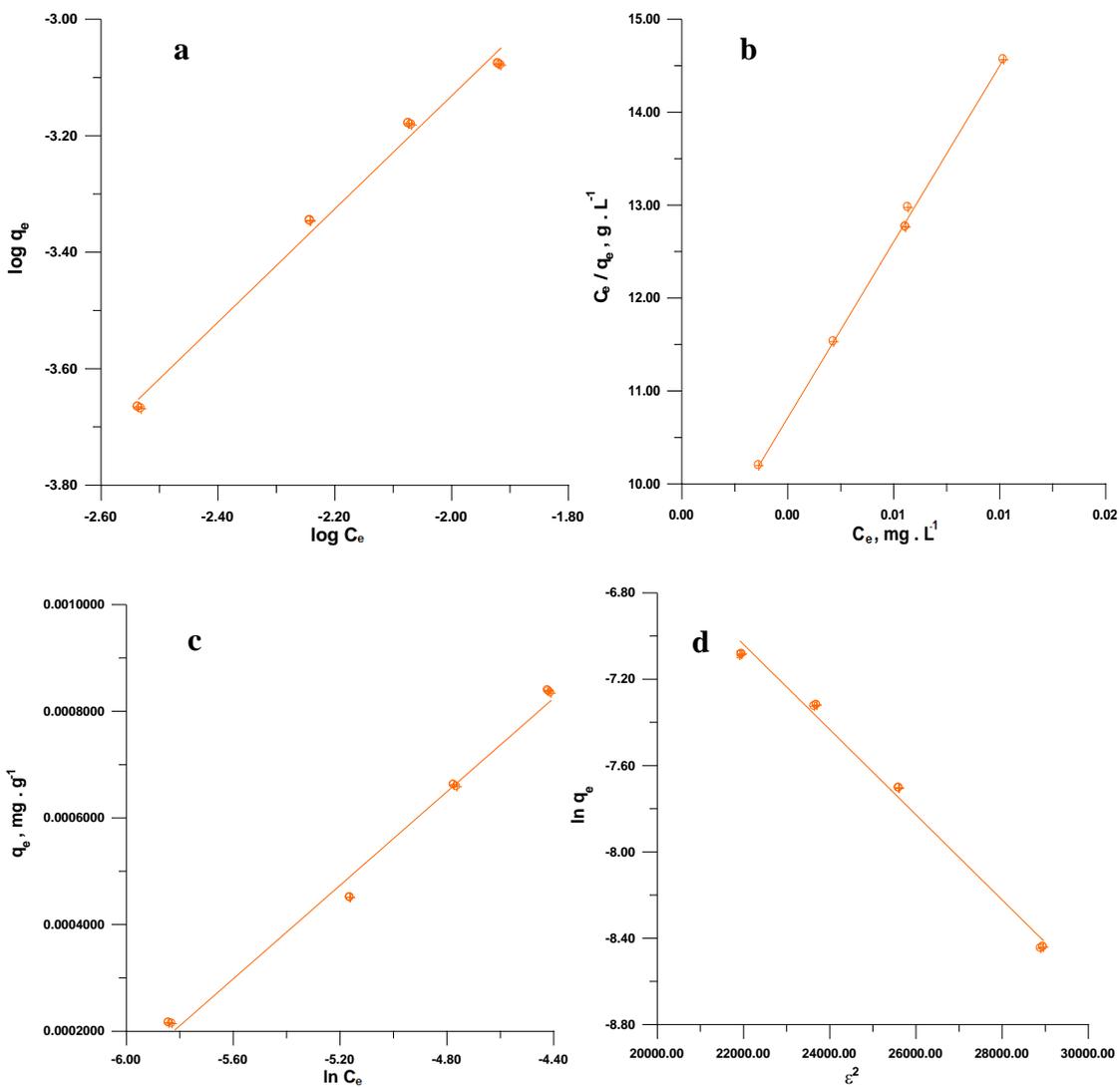
Las curvas de adsorción de este trabajo son tipo L, la curvatura inicial muestra que a medida que se llenan más sitios en el adsorbente, resulta cada vez más difícil para el soluto encontrar un sitio libre disponible. (Figura 4.4) Este resultado indica que hay múltiples interacciones entre el soluto y el adsorbente. (Benoit, P, 1996 y Moreau-Kervevan, C. Mouvet, C. 1998).

La sorción se estudió en la capa arable y se caracterizó utilizando las isothermas de sorción. Las isothermas de sorción fueron bien descritas por los cuatro modelos estudiados, (Figura 4.5). Como los coeficientes de correlación de los cuatro modelos son del orden de 0,99 se procedió a calcular tres estadísticos para poder decir cuál es el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales.

En la Tabla 4.2 se detallan los valores de los parámetros de las ecuaciones 2, 9, 11 y 12 obtenidos en el ajuste indicado para cada temperatura. Para cada uno de los parámetros se expresa también su valor medio, así como los márgenes de error y validez de las mismas. En la misma tabla se indican una serie de parámetros indicativos de los errores y desviaciones de cada una de las isothermas. Se distinguen cuatro tipos de desviaciones y errores en el ajuste de los puntos experimentales de equilibrio a las ecuaciones teóricas:



**Figura 4.4.** Isotherma de adsorción de la **DE** sobre el suelo a la temperatura de 298 K.



**Figura 4.5.** Representación de los modelos para la adsorción de la DE sobre el suelo: (a) Freundlich; (b) Langmuir; (c) Temkin; (d) Dubinin-Radushkevich, a 298 K.

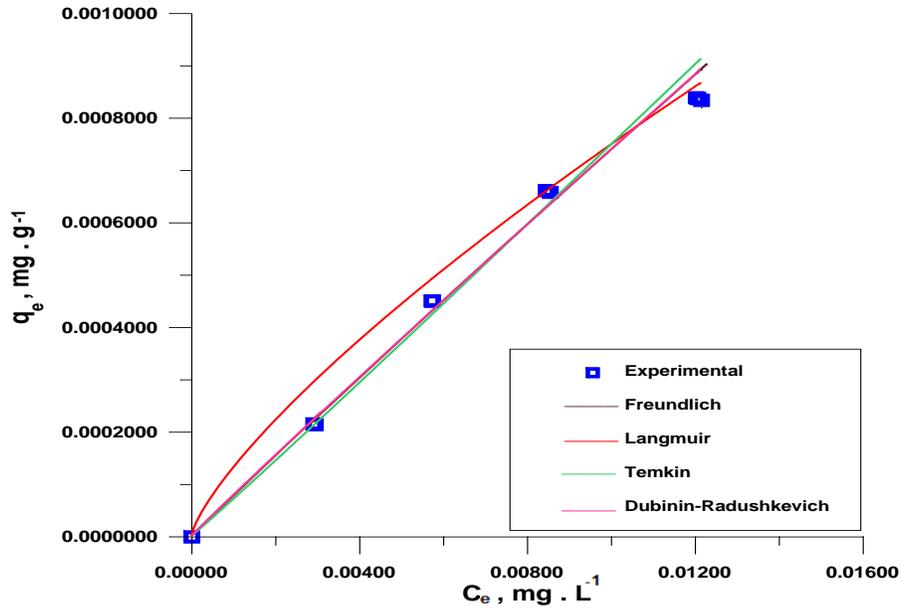


Figura 4.6. Ajuste de los modelos teóricos a los datos experimentales a 281 K. Adsorción de DE,

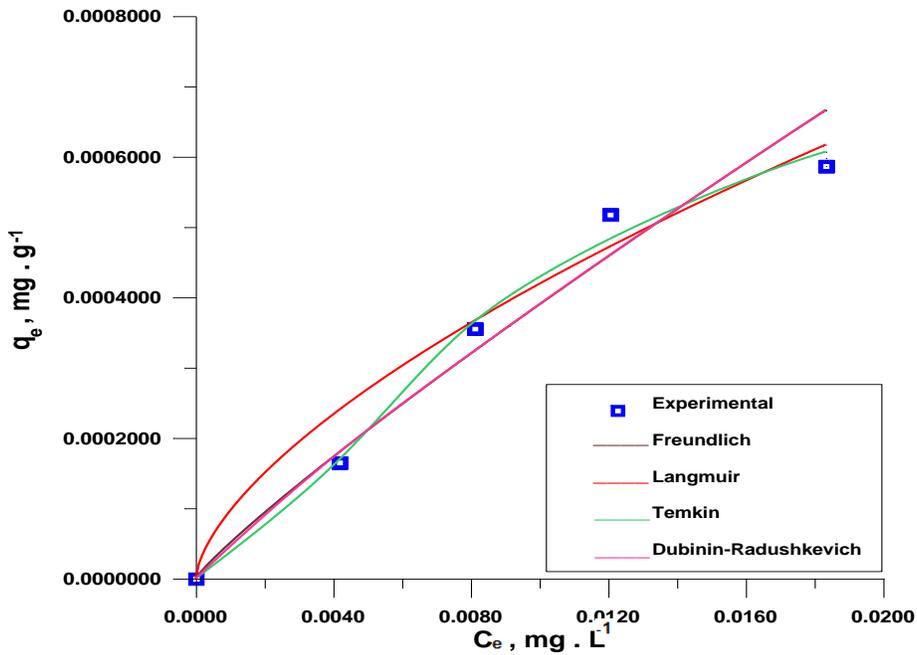
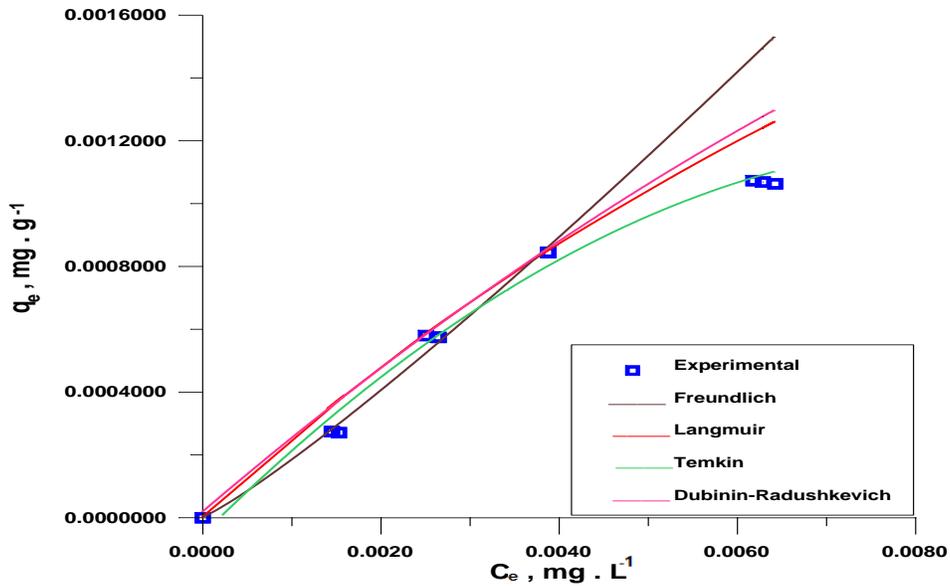


Figura 4.7. Ajuste de los modelos teóricos a los datos experimentales a 298 K, adsorción de la DE.



**Figura 4.8.** Ajuste de los modelos teóricos a los datos experimentales a 318 K. Adsorción de la DE.

En todas las isotermas obtenidas se observa que la SAE, el MSE, SSE y el  $\chi^2$  son mucho mayores para el ajusté con la ecuación de Langmuir, y la de Freundlich, en comparación con los modelos de Temkin y Dubinin-Radushkevich, siendo mínimos en el caso de la de Temkin. (Tabla 4.2)

En las figuras 4.6 a 4.8 se han representado gráficamente las curvas obtenidas mediante el ajuste con las cuatro isotermas teóricas y los puntos experimentales de cada una de ellas. Se puede observar que la isoterma de Langmuir no se ajusta a los datos experimentales de una forma tan precisa como las de Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich. Por otra parte, las dos últimas isotermas presentan desviaciones parecidas, aunque siempre es la de Temkin la que proporciona el menor valor de error.

**Tabla 4.2.** Parámetros de los modelos de adsorción de DE a tres temperaturas, F, L, Te DR, con los  $\chi^2$  SSE, MSE, SAE, y Termodinámicos.

a) Freundlich								
T (K)	1/n	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE	
281	0,862	0,019	0,999	6,40X10 <sup>-5</sup>	3,31X10 <sup>-8</sup>	2,76X10 <sup>-9</sup>	5,54X10 <sup>-4</sup>	
298	0,971	0,065	0,991	1,74x10 <sup>-5</sup>	1,22x10 <sup>-8</sup>	1,02x10 <sup>-9</sup>	3,31X10 <sup>-4</sup>	
318	1,144	0,494	0,997	3,78X10 <sup>-4</sup>	5,56X10 <sup>-7</sup>	4,63X10 <sup>-8</sup>	1,46X10 <sup>-3</sup>	
b) Langmuir								
T (K)	$q_m \times 10^3$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
281	1,24	51,18	0,51	0,999	7,41X10 <sup>-5</sup>	2,01X10 <sup>-8</sup>	1,68X10 <sup>-9</sup>	4,19X10 <sup>-4</sup>
298	2,15	53,60	0,50	0,991	7,59x10 <sup>-5</sup>	2,60x10 <sup>-8</sup>	2,16x10 <sup>-9</sup>	4,34X10 <sup>-4</sup>
318	4,82	54,95	0,49	0,992	1,42X10 <sup>-4</sup>	1,56X10 <sup>-7</sup>	9,65X10 <sup>-9</sup>	8,63X10 <sup>-4</sup>
c) Temkin								
T (K)	$\beta \cdot 10^4$ (J mol <sup>-1</sup> )	$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	b (kJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
281	2,85	428,10	8200	0,999	1,09X10 <sup>-5</sup>	5,31X10 <sup>-9</sup>	4,43X10 <sup>-10</sup>	2,10X10 <sup>-4</sup>
298	4,38	533,62	5656	0,989	1,81x10 <sup>-5</sup>	7,30x10 <sup>-9</sup>	6,08x10 <sup>-10</sup>	2,50X10 <sup>-4</sup>
318	5,56	1113,6	4755	0,994	9,56X10 <sup>-6</sup>	6,23X10 <sup>-9</sup>	5,19X10 <sup>-10</sup>	2,40X10 <sup>-4</sup>
d) Dubinin-Radushkevich								
T (K)	$q_{max} \cdot 10^3$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{DR} \cdot 10^5$ (mol <sup>2</sup> KJ <sup>-2</sup> )	E kJ mol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
281	2,17	1,41	5,9	0,997	6,29X10 <sup>-5</sup>	3,25X10 <sup>-8</sup>	2,71X10 <sup>-9</sup>	5,50X10 <sup>-4</sup>
298	5,51	1,55	5,6	0,991	1,69X10 <sup>-5</sup>	1,19x10 <sup>-8</sup>	9,93x10 <sup>-10</sup>	3,26X10 <sup>-4</sup>
318	11,30	1,62	5,5	0,996	1,84X10 <sup>-4</sup>	1,64X10 <sup>-7</sup>	1,37X10 <sup>-8</sup>	9,90X10 <sup>-4</sup>
e) Parámetros Termodinámicos								
T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )					
281	-8,12	36,08	157,29					
298	-10,79							
318	-13,94							

#### 4.4.2.1. Influencia de la temperatura. Determinación de los parámetros termodinámicos

En la figura 4.9 se ha representado los datos experimentales a 281, 298 y 310 K en escala logarítmica. Puede observarse que la capacidad de adsorción de la **DE** aumenta al aumentar la temperatura.

El análisis de esta influencia induce a pensar que el aumento de la energía cinética con la temperatura y por lo tanto también el de la velocidad de las moléculas de **DE**, provocaría un mayor número de choques por unidad de tiempo sobre la superficie del suelo.

Si disminuye la temperatura las moléculas de adsorbato se moverán con menor velocidad, disminuyendo la importancia de sus repulsiones. Las moléculas adsorbidas no podrán aumentar su energía por choque con las moléculas no adsorbidas, lo cual dificultará la desorción de las mismas, lo que a su vez aumentaría su capacidad de adsorción.

Un análisis de los valores de los parámetros obtenidos para las isothermas a las tres temperaturas, confirma que existe una disminución de las interacciones repulsivas entre las moléculas de **DE** y la superficie del adsorbente, a medida que aumenta la temperatura.

Efectivamente, a medida que aumenta la temperatura aumenta el parámetro  $K_F$ , es decir, de acuerdo con su significado físico, disminuye la magnitud de las repulsiones entre las moléculas de **DE** en la disolución y la superficie del adsorbente, y la magnitud de las repulsiones entre las moléculas de **DE** en la disolución y las ya adsorbidas. Así, en la tabla 4.2 puede observarse la variación de este parámetro de la ecuación de Freundlich.

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 16

$$K_d = \frac{C_{ad,e}}{C_e} \quad (16)$$

Donde  $C_{ad,e}$  es la concentración del plaguicida adsorbido sobre el suelo, y al considerar la dosis de adsorbente en  $\text{mg g}^{-1}$ , el valor de  $C_{ad,e}$  será el valor de  $q_e$ . (Tabla 4.3)

Con el valor de  $K_d$  se calcula el cambio en la energía libre de adsorción  $\Delta G^0$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) en la respectiva temperatura. Donde  $R$  es la constante universal de los gases ( $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y  $T$  (K) la temperatura absoluta.

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_d \quad (17)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (18)$$

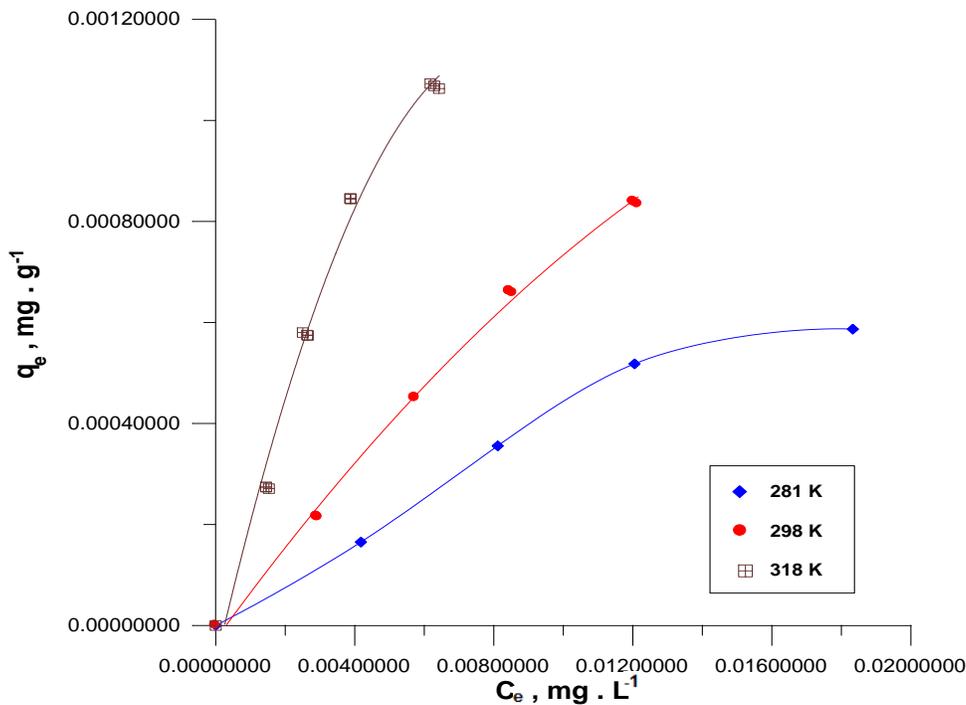
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (19)$$

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  $\Delta H^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) y la entropía  $\Delta S^\circ$  ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de adsorción con la temperatura. Si se grafica  $\ln K_d$  en función de  $1/T$ , obteniéndose una recta la pendiente dará  $\Delta H^\circ$  y el intercepto  $\Delta S^\circ$ , tal como muestra la ecuación 19, (Aksu Z., Tatlı A., Tunç Ö., 2008).

En la Tabla 4.2 se presentan los parámetros termodinámicos que permiten caracterizar el equilibrio de adsorción y determinar la influencia de la temperatura en dicho proceso.

Un valor positivo de  $\Delta H^\circ$  refleja que el proceso es de carácter endotérmico, mientras que valores positivos de  $\Delta S^\circ$  indican un aumento 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 bien 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,  $K_d$ , 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 la Deltametrina es un pesticida a fin con la fase sólida.



**Figura 4.9.** Influencia de la temperatura en el equilibrio de adsorción de la DE.

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 sedimento. Valores altos de  $K_{oc}$  indican una mayor afinidad de los plaguicidas con la fracción orgánica del sedimento, 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:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%CO} \cdot 100 \quad (20)$$

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 la **DE** en el suelo, para un valor de % CO 0,67 de la muestra de suelo estudiada, se muestran en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Valores de  $K_d$  y  $K_{oc}$  para la adsorción de **DE** en suelo.

T K	$K_d$ L kg <sup>-1</sup>	$K_{oc}$ L kg <sup>-1</sup>
281	32,99	4923,50
298	74,91	11181,24
318	198,80	29672,40

De acuerdo a los resultados obtenidos de  $K_{oc}$  el suelo tiene afinidad por la **DE**, por lo que tiene una velocidad de migración baja. Esto concuerda con los valores de  $K_d$  que indican una afinidad por la **DE** del suelo.

#### 4.4.2.2. Validez de las ecuaciones teóricas del equilibrio de Adsorción

Como ya se ha indicado anteriormente, la ecuación de *Temkin* es la que mejor se ajusta a los datos experimentales. A continuación, se hace una breve discusión sobre la validez de las cuatro ecuaciones utilizadas que confirman los datos y resultados anteriormente obtenidos.

La ecuación de *Langmuir* no reproduce bien los datos experimentales, de la **DE** sobre el suelo, debido a que no se cumplen en la realidad las hipótesis sobre las que esta ecuación

fue formulada, es decir, no se cumple la suposición de que la superficie del adsorbente consta de centros activos de igual actividad, ni tampoco de que no existe ningún tipo de interacción entre las moléculas de adsorbato y entre éstas y el adsorbente. Teóricamente debería formarse una monocapa, cuando en realidad se puede comprobar calculando los valores asintóticos de la ecuación de Langmuir, que la máxima fracción de superficie cubierta alcanzada en las isotermas en estudio, no llega a la unidad. Una característica de la isoterma de Langmuir se encuentra en la constante adimensional  $R_L$ , de la misma se puede inferir la favorabilidad de la adsorción sobre superficies homogéneas y por lo tanto indica el tipo de isoterma y los cálculos que se deben aplicar, los valores encontrados de este parámetro en el suelo en estudio están entre 0,49 y 0,51, resultados que están entre 0 y 1, de lo cual se deduce que la adsorción es favorable.

El modelo empírico de *Freundlich* representa el proceso de adsorción en multicapas sobre superficies heterogéneas, donde los sitios tienen distintas afinidades, en primer lugar, se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente las fuerzas del enlace decrece logarítmicamente al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción. Para este modelo se encontró coeficientes de correlación de 0,999 a 0,991, una capacidad de adsorción entre 0,019 a 0,494 L g<sup>-1</sup> y una intensidad de adsorción de 0,862 a 1,144. Este modelo asume que con los valores obtenidos que, a baja temperatura hay una adsorción favorable y a alta temperatura hay una adsorción desfavorable.

Según el análisis de los dos métodos más común utilizados en el proceso de adsorción uno nos daría un proceso favorable en el rango de temperaturas estudiado y el otro favorable desfavorable, lo que indica que el proceso es un poco más complejo.

Interacciones del plaguicida con el suelo no son tenidas en cuenta en los modelos de Langmuir y Freundlich, en contraste con los modelos de Temkin y Dubinin-Radushkevich que si los tienen en cuenta.

*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 de 5,5 a 5,9 kJ mol<sup>-1</sup> valores que están en el orden de las fuerzas de Van der Waal y por lo tanto facilita el intercambio iónico. El valor relativamente bajo de la Energía de adsorción nos indicaría que el proceso de adsorción sería de *fisisorción*.

#### **4.4.3. Identificación del Modelo de Desorción**

Un proceso contrario a la adsorción corresponderá a la desorción, que es definido como el paso del soluto adsorbido por la fase sólida, hacia la fase líquida o gaseosa. Mediante el conocimiento de este proceso, será posible inferir la fuerza de adsorción y la posible liberación del compuesto adsorbido, frente a la modificación de algunos factores ambientales. El mecanismo de desorción del compuesto dependerá principalmente de la

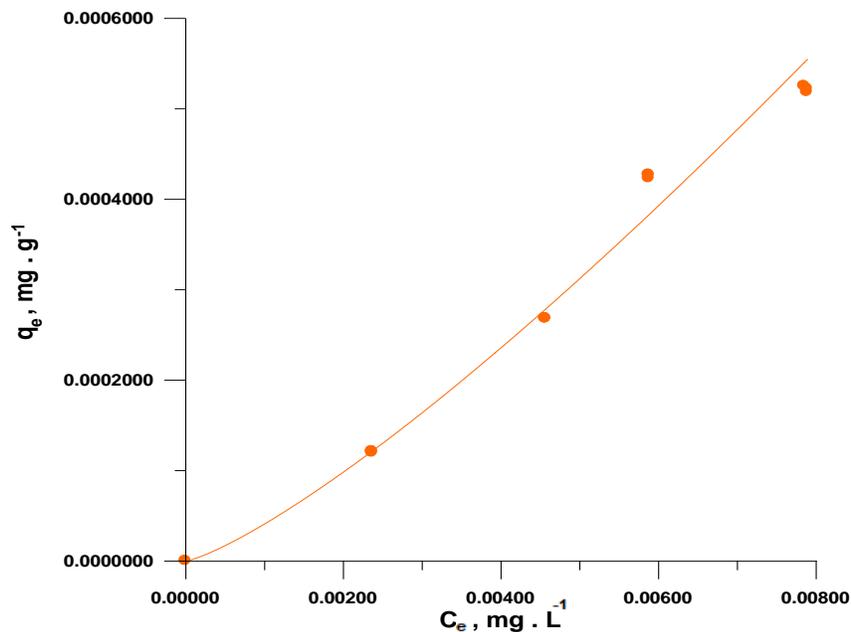
energía de adsorción, cuanto mayor sea esta energía, más difícil será la desorción del plaguicida de nuevo a la solución desde el suelo. El mecanismo de desorción puede ser estudiado mediante el fenómeno de histéresis, que es definido como el grado de reversibilidad que tendrá el proceso de adsorción, (Sánchez Martín M., Sánchez Camazano M.,1984).

La histéresis se puede calcular con la siguiente ecuación:

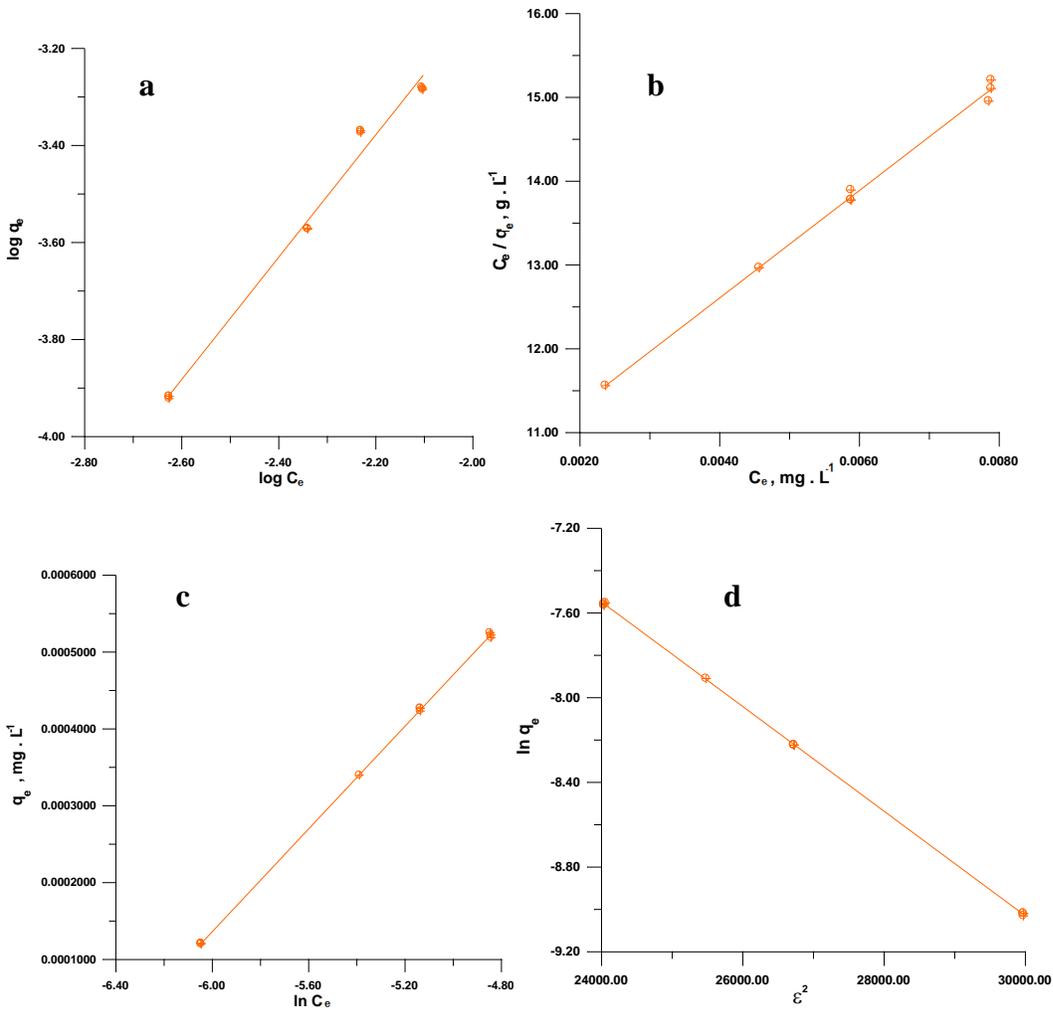
$$H = \frac{1/n_d}{1/n_a} \quad (21)$$

Los resultados de desorción de la **DE** después de la extracción con  $\text{CaCl}_2$  0,01M se presentan en la Tabla 4.4. La desorción de **DE** fue reversible, presentándose un valor de histéresis (0,738 a 0,892) cercano a 1 y dentro de lo que se considera a un proceso reversible. La Deltametrina en el suelo, quedaría un bajo porcentaje retenido, se podría inferir que la Deltametrina es adsorbido por el suelo débilmente, con opciones de pasar a la columna de agua, así con estos resultados podríamos concluir que el suelo no actuaría como un sistema colector de especies químicas.

La Figura 4.10 presenta la isoterma de desorción de la **DE** obtenida a 25°C y la Figura 4.11 muestra cómo se ajustan los datos experimentales a los modelos elegidos a la misma temperatura.



**Figura 4.10.** Isotherma de desorción de la **DE** sobre el suelo a la temperatura de 298 K.



**Figura 4.11.** Representación de los modelos a 298 K, para la desorción de la **DE** sobre el suelo: (a) Freundlich; (b) Langmuir; (c) Temkin; (d) Dubinin-Radushkevich.

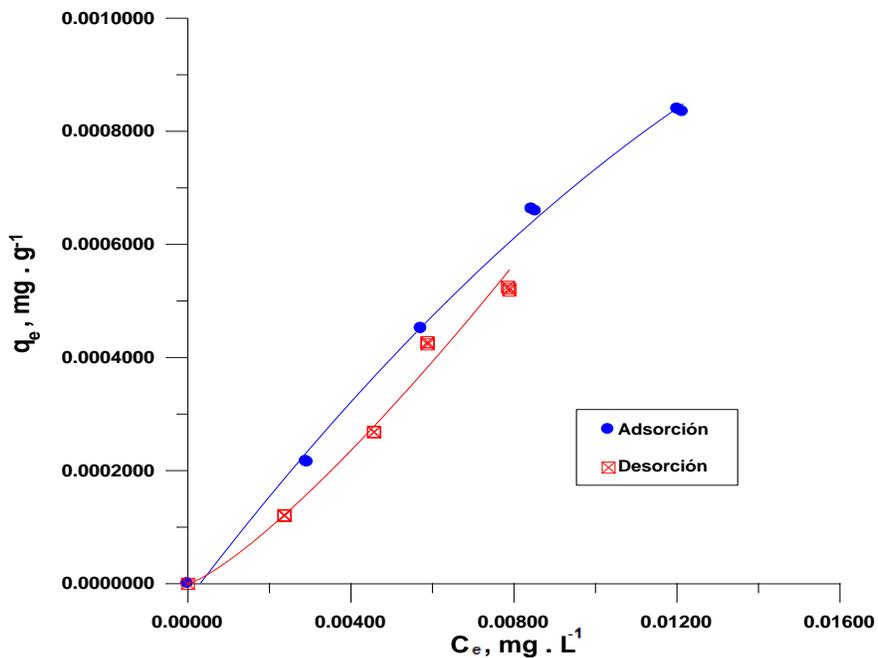
**Tabla 4.4.** Parámetros de los modelos de desorción de **DE** a tres temperaturas, F, L, Te, DRK, con los  $\chi^2$  SSE, MSE, SAE, y Termodinámicos.

<b>a) Freundlich</b>								
T (K)	1/n	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	H	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
281	0,769	0,012	0,892	0,991	4,62x10 <sup>-6</sup>	1,19x10 <sup>-9</sup>	9,94x10 <sup>-11</sup>	9,52x10 <sup>-5</sup>
298	0,767	0,026	0,789	0,999	4,61x10 <sup>-4</sup>	1,74x10 <sup>-7</sup>	1,45x10 <sup>-8</sup>	1,41x10 <sup>-3</sup>
318	0,844	0,314	0,738	0,997	0,024	8,06x10 <sup>-5</sup>	6,72x10 <sup>-6</sup>	0,029
<b>b) Langmuir</b>								
T (K)	$q_m \times 10^3$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
281	0,65	91,30	0,54	0,990	3,43x10 <sup>-6</sup>	8,13x10 <sup>-10</sup>	6,77x10 <sup>-11</sup>	6,85x10 <sup>-5</sup>
298	1,56	63,62	0,56	0,985	1,63x10 <sup>-4</sup>	4,24x10 <sup>-8</sup>	3,53x10 <sup>-9</sup>	5,17x10 <sup>-4</sup>
318	3,07	57,72	0,53	0,990	1,01x10 <sup>-4</sup>	4,01x10 <sup>-8</sup>	3,35x10 <sup>-9</sup>	4,94x10 <sup>-4</sup>
<b>c) Temkin</b>								
T (K)	$\beta \cdot 10^4$ (J mol <sup>-1</sup> )	$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	b KJmol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
281	1,27	1090	18386	0,997	4,90x10 <sup>-6</sup>	9,08x10 <sup>-10</sup>	7,56x10 <sup>-11</sup>	8,23x10 <sup>-5</sup>
298	3,34	607	7417	0,999	4,62x10 <sup>-5</sup>	1,57x10 <sup>-8</sup>	1,31x10 <sup>-9</sup>	2,33x10 <sup>-4</sup>
318	6,76	540	3909	0,987	4,67x10 <sup>-6</sup>	2,13x10 <sup>-7</sup>	1,77x10 <sup>-8</sup>	9,43x10 <sup>-4</sup>
<b>d) Dubinin-Radushkevich</b>								
T (K)	$q_{max} \cdot 10^3$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{DR} \cdot 10^6$ (KJ <sup>-2</sup> mol <sup>2</sup> )	E KJmol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
281	1,01	9,05	7,43	0,992	4,51x10 <sup>-6</sup>	1,06x10 <sup>-9</sup>	8,87x10 <sup>-11</sup>	9,64x10 <sup>-5</sup>
298	2,22	9,59	7,22	0,999	2,85x10 <sup>-5</sup>	1,05x10 <sup>-8</sup>	8,73x10 <sup>-10</sup>	1,94x10 <sup>-4</sup>
318	2,55	11,79	6,51	0,993	3,62x10 <sup>-5</sup>	2,81x10 <sup>-8</sup>	2,34x10 <sup>-9</sup>	4,25x10 <sup>-4</sup>
<b>e) Parámetros Termodinámicos</b>								
T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )			
281	-8,60	22,50			110,67			
298	-10,48							
318	-12,69							

Las constantes de Freundlich obtenidas para la desorción son menores que los resultados de los  $K_F$  en los procesos de adsorción y en consecuencia los coeficientes de histéresis son menores a la unidad. Los puntos obtenidos en cada ensayo de desorción resultaron en una curva ubicada por debajo de la curva de adsorción, lo cual puede interpretarse como un proceso de mayor rapidez, sin que esto signifique necesariamente remover eficientemente la **DE** desde el suelo. (Figura 4.12)

**Tabla 4.5.** Valores de  $K_d$  y  $K_{oc}$  desorción de la DE en suelo.

T K	$K_d$ $\text{mL Kg}^{-1}$	$K_{oc}$ $\text{mL Kg}^{-1}$
281	41,69	6222,95
298	62,08	9266,90
318	127,63	19050,08

**Figura 4.12.** Proceso de Adsorción- Desorción a 298 K.

#### 4.4.3.1. Validez de las ecuaciones teóricas del equilibrio de Desorción

En la desorción las cuatro ecuaciones utilizadas confirman los datos y resultados experimentales obtenidos.

La ecuación de Freundlich si bien reproduce los datos experimentales, de la DE sobre el suelo, no tiene los menores valores de los parámetros estadísticos. Los otros tres modelos son semejantes los valores de los parámetros estadísticos por lo que resulta difícil decir cuál de ellos se ajusta mejor. En la Figura 4.13, 4.14 y 4.15 se observa el ajuste de los datos experimentales a los modelos utilizados, en las tres temperaturas.

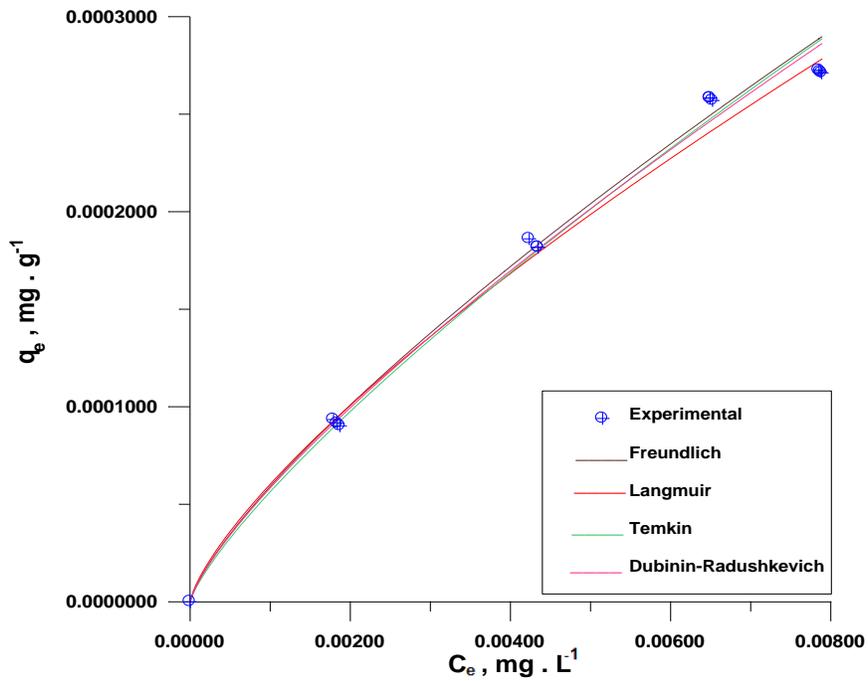


Figura 4.13. Ajuste de los modelos teóricos a los datos experimentales, desorción de la DE a 281 K.

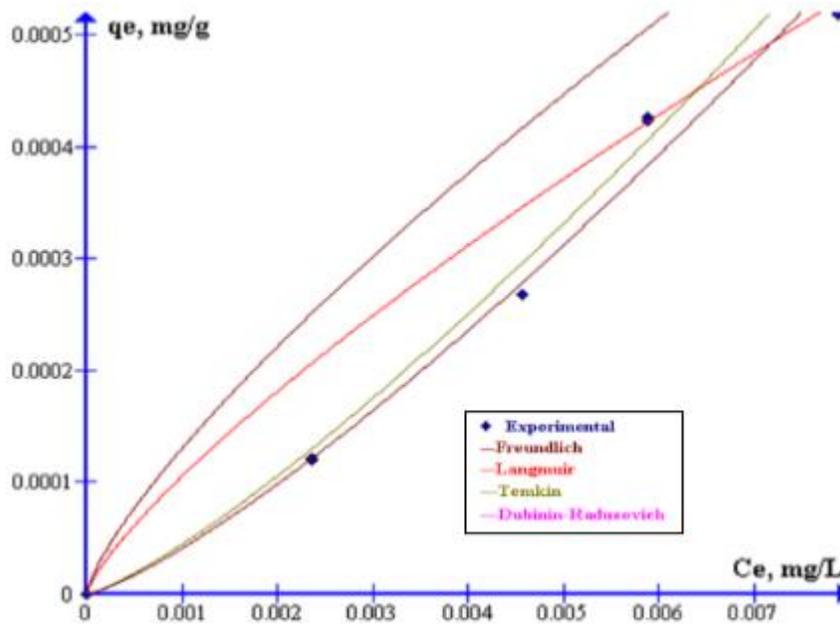
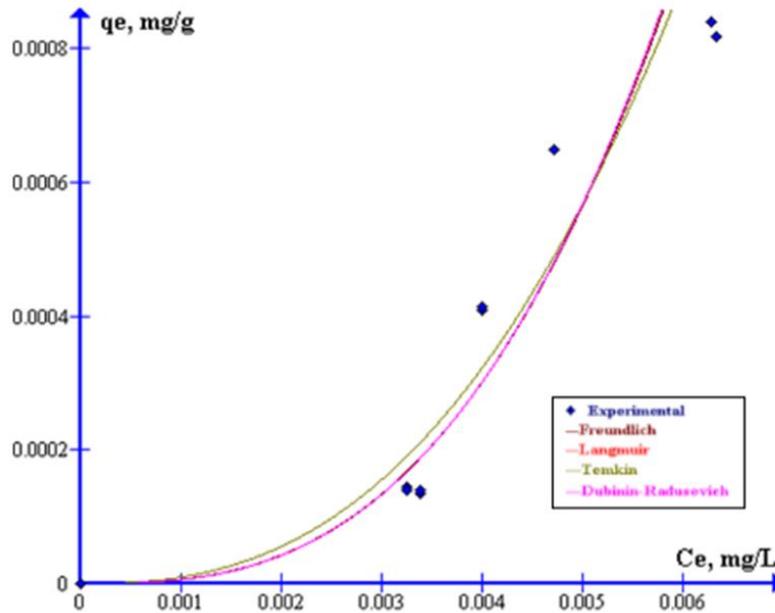


Figura 4.14. Ajuste de los modelos teóricos a los datos experimentales, desorción de la DE a 298 K.



**Figura 4.15.** Ajuste de los modelos teóricos a los datos experimentales, desorción de la DE a 318 K.

#### 4.4.3.2. Influencia de la temperatura. Determinación de los parámetros termodinámicos

Los valores de los parámetros termodinámicos son menores que los obtenidos para la adsorción, el calor de desorción es menor y la variación de entalpía es menos positiva. Los valores son mostrados en la tabla 4.4.

El proceso de desorción también es endotérmico, ya que el calor de desorción es positivo, y a la vez es espontáneo ya que la variación de energía libre es negativa.

En la figura 4.16, se puede observar que a medida que aumenta la temperatura aumenta la cantidad desorbida, así se llega casi al 77% de la desorción de la DE a 45°C.

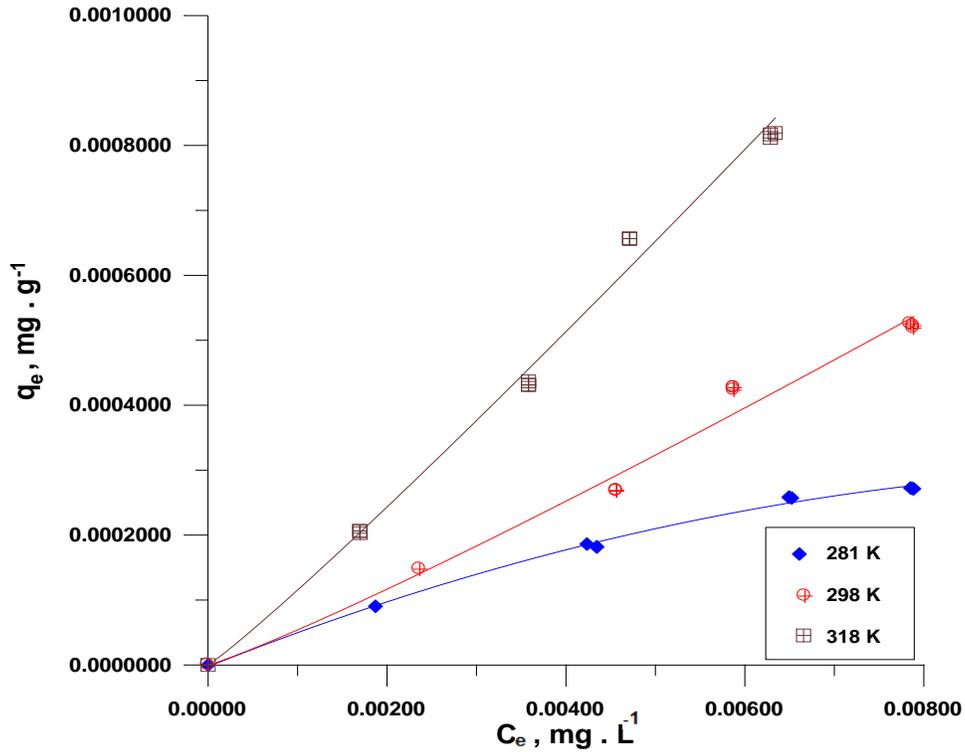


Figura 4.16. Influencia de la temperatura en el proceso de desorción.

#### 4.5. ANÁLISIS DE LA FUNCIÓN ERROR

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

1- Coeficiente de correlación,  $R^2$

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

2- Estadística de chi-cuadrado,  $\chi^2$

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

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)

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

#### 4.6. CONCLUSIONES

Los estudios realizados en este capítulo permiten concluir:

- Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tesis permitieron evaluar la capacidad de adsorción y el porcentaje de adsorción de la deltametrina en solución en un suelo de cultivo de flores

- Como resultado del análisis estadístico se pudo comprobar que la capacidad de adsorción de la deltametrina fue mayor en el nivel superior de concentración inicial de la misma.

- En las condiciones más favorables de adsorción (experimento a 45°C) *se alcanzó 86% de adsorción* de la deltametrina.

- Los datos experimentales mostraron un aumento en la adsorción al aumentar la temperatura, lo que sugiere un proceso de adsorción *endotérmico*, lo cual fue comprobado por los cambios en la entalpía y en la energía libre de Gibbs.

- La evaluación de los modelos de adsorción, con los datos de isothermas de adsorción obtenidos experimentalmente, permitió comprobar que las isothermas de equilibrio correspondientes a la *adsorción de la deltametrina* tuvieron un buen ajuste al modelo de *Temkin*, modelo que describe una fisisorción. 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.

-La deltametrina es más adsorbida en medios ácidos y tiene mayor preferencia por el carbono orgánico que por las arcillas presentes, en este caso el suelo de cultivo de flores tiene un valor de pH ácido y pero bajo porcentaje de carbono orgánico, sin embargo presenta un ajuste en todos los modelos de adsorción.

-La Energía de adsorción obtenida ,con el modelo de DR fue de 5,5 a 5,9 kJ mol<sup>-1</sup> , en el orden de las fuerzas de Van Der Waal, es decir una fisisorción.

- La deltametrina tiene un *77% de desorción*, con lo cual quedaría poco porcentaje retenido, lo que indicaría que quedaría poco porcentaje adsorbido en suelo, por ende, se podría deducir que la Deltametrina si bien se adsorbe en un alto porcentaje, tiene alta probabilidad de pasar a la columna de agua e ir a las napas inferiores.

- Estadísticamente la isoterma de *Temkin* es el modelo que mejor describe la desorción

de la **DE** en el suelo. Además, estas isothermas son de tipo L, lo que indica, que a elevadas concentraciones, la interacción mutua entre las moléculas de la **DE** es mayor que la existente entre **DE** y adsorbente.

-Las constantes de Freundlich obtenidas para la desorción son menores que los resultados de los  $K_F$  en los procesos de adsorción y en consecuencia los *coeficientes de histéresis son menores a la unidad*. Los puntos obtenidos en cada ensayo de desorción resultaron en una curva ubicada por debajo de la curva de adsorción, lo cual puede interpretarse como un proceso de mayor rapidez, sin que esto signifique necesariamente remover eficientemente la **DE** desde el suelo. Por lo tanto, es reversible y quedaría poco retenido por el suelo. Es lo que se llama histéresis negativa.

---

#### 4.7. BIBLIOGRAFÍA

- ❖ **Ahmaruzzaman** M, Sharma DK., (2005). Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid and Interf. Sci.* 287:14-24.
- ❖ **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.
- ❖ **Benoit**, P., Barriuso, E., Houot, S., & Calvet, R. (1996). Influence of the nature of soil organic matter on the sorption-desorption of 4-chlorophenol, 2, 4-dichlorophenol and the herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D). *European Journal of Soil Science*, 47(4), 567-578.
- ❖ **Dada** AO, Olalekan AP, Olatunya AM, Dada O., (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry.*; 3(1): 38-45.
- ❖ **Dubinin** MM, Radushkevich L.V, (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. USSR.* 55:331–333.
- ❖ **Giles** CH, Macewan THM, Nakhwa SN, 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 area of solids. *J. Chem. Soc.* 111: 3973-3993.
- ❖ **Langmuir** I., (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society.* 40:1361-1403.
- ❖ **Le Noir** J.S, Mcconnell L.L, Fellers G.M, Cahill T, Seiber JN., (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
- ❖ **Macías-García**, A.; Valenzuela-Calahorra, C.; Espinosa-Mansilla, A.; Bernalte-García A.; Gómez-Serrano, V. (2004). Adsorption of Pb<sup>2+</sup> in aqueous solution by SO<sub>2</sub> treated activated carbon. *Carbon.* 42:1755-1764.
- ❖ **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.
- ❖ **Passé-Coutrin** N, Altenor S, Gaspard S., (2009) Assessment of the surface area occupied by molecules on activated carbon from liquid phase adsorption data from a combination of the BET and the Freundlich theories. *J. of Colloid and Interf. Sci.*; 332:515-519.
- ❖ **Rouquerol** J, Rouquerol F, Llewellyn P, Maurin G, Sing K., (2014). Adsorption by Powders and Porous solids: Principles, Methodology and applications. 2nd ed. Marseilles: academic Press. p.1-626.
- ❖ **Sánchez Martín** M., Sánchez Camazano M., (1984). Los Plaguicidas. Adsorción Y Evolución En El Suelo. *Instituto De Recursos Naturales Y Agrobiología.*; 35-49.

- 
- ❖ **Sing** K.S, Everett D.H, Haul R.A.W, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, Siemieniewska T. (1985). Reporting Physisorption data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*. 57: 603-619.
  - ❖ **Singh** K., Talat M, Hasan S., (2006). Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. *Biores. Technol.* 97:2124-2130.
  - ❖ **Sips** R., (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics.*; 16(5):490-495
  - ❖ **Smith** JM., (1991). *Ingeniería de la Cinética Química*. México. Mc GRAW-HILL BOOK COMPANY. 774 p. ISBN 968-26-0628-4
  - ❖ **Srivastava** VC, Mall ID, Mishra IM., (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.
  - ❖ **Temkin** MI, Pyzhev V., (1940) Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta USSR*.12:327–356.
  - ❖ **Wang** S, Tzou Y, Lu Y, Sheng G., (2007). Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon. *J. Hazard. Mater.*; 147:313-318.
  - ❖ **Zhou** C., Wu Q., Lei T., & Negulescu I., (2014). Adsorption kinetic and equilibrium studies for methylene blue dye by partially hydrolyzed polyacrylamide/cellulose nanocrystal nanocomposite hydrogels. *Chemical Engineering Journal*, 251, 17-24.

---

## CAPÍTULO 5

### 5. TÉCNICAS DE REMEDIACIÓN Y PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

Los pesticidas, tras su uso para el control de las plagas, pueden quedar en el medioambiente (especialmente en los suelos) y provocar graves daños. La solución a este problema pasa por aplicar técnicas de descontaminación que eliminen o reduzcan la peligrosidad ambiental de estos compuestos. El tipo de técnica a utilizar dependerá, no solo de las características técnicas del problema de contaminación, sino también de otros aspectos como el económico o la presión social. (El Bakouri, et al, 2004)

La protección y recuperación de suelos y acuíferos contaminados ha generado la necesidad de desarrollar técnicas de remediación eficaces. Los procesos bióticos de acumulación de contaminantes orgánicos e inorgánicos por plantas y microorganismos son dependientes del tiempo de generación, por lo que la rápida eliminación de estos compuestos del medio y la descontaminación del agua de bebida, a menudo requieren métodos fisicoquímicos abióticos. (Celis R et al, 2000)

Para alcanzar los requisitos de calidad medioambiental y mejorar el sistema ecológico, se necesitan nuevos métodos avanzados de eliminación de pesticidas del medio. Entre ellos se incluyen combinaciones de procesos biológicos, químicos y físicos. Para ello se están realizando trabajos de investigación y de desarrollo de tecnologías para remediar o prevenir la presencia de pesticidas en aguas. (Aslan S., et al, 2004; Shukla A., et al, 2002). El tratamiento de una zona contaminada por pesticidas se puede realizar aplicando técnicas de descontaminación en el propio sitio "in situ", o bien en instalaciones alejadas de éste, "ex situ", lo que requiere un transporte de los contaminantes y su posterior tratamiento o almacenamiento en depósitos controlados. El tratamiento "in situ" puede realizarse mediante instalaciones fijas o portátiles o con técnicas que aceleren el proceso natural de degradación de estos compuestos y que reduzcan su movilidad (con objeto de que no se extienda la contaminación).

En general, cualquier método de descontaminación se basa en la aplicación de procesos, que pueden ser físicos, químicos y biológicos, a los materiales contaminados con el fin de destruir los contaminantes o modificarlos. (El Bakouri H et al, 2007) Las técnicas a usar dependerán, entre otros muchos factores, del tipo de contaminante, del terreno, del nivel de contaminación de las aguas subterráneas, del tiempo necesario para descontaminar, del costo de la operación, etc. Los tratamientos de descontaminación más frecuentes pueden agruparse en biológicos (biorremediación), químicos y físicos.

### 5.1. MÉTODOS DE DESCONTAMINACIÓN BIOLÓGICOS

Los métodos de descontaminación biológicos se basan en el uso de diferentes organismos (plantas, levaduras, hongos, bacterias, etc.) para la degradación de los contaminantes orgánicos. La actividad biológica altera la estructura molecular del contaminante y el grado de alteración determina si se ha producido biotransformación o mineralización. La biotransformación es la descomposición de un compuesto orgánico en otro similar no contaminante o menos tóxico, mientras que la mineralización es la descomposición a dióxido de carbono, agua y compuestos celulares. (Ercoli E et al, 1998)

El resultado final de un tratamiento de biodegradación depende en gran medida de la toxicidad y la concentración inicial de los contaminantes, su biodegradabilidad, las propiedades del suelo contaminado y el sistema de tratamiento seleccionado. (El Bakouri H et al, 2007).

### 5.2. MÉTODOS TÉRMICOS DE DESCONTAMINACIÓN

Los métodos térmicos, se basan en elevar la temperatura del material contaminado para destruirlo o extraerlo. Los productos generados son generalmente gases y sólidos inertes. Esta técnica se ha utilizado con éxito para la eliminación de pesticidas. (El Bakouri H et al, 2007)

Estas técnicas se basan en dos pasos fundamentales: (a) Calentamiento del material contaminado para volatilizar los contaminantes orgánicos; (b) Tratamiento de la corriente de gas producida para prevenir las emisiones de los contaminantes volatilizados a la atmósfera. Esta última etapa es fundamental ya que las emisiones gaseosas que se generan durante la combustión de los desechos pueden contaminar.

### 5.3. MÉTODOS QUÍMICOS DE DESCONTAMINACIÓN

Los métodos químicos son un tipo de proceso mediante el cual se logra la degradación de los contaminantes a partir de mecanismos en los que intervienen reacciones químicas. Frecuentemente se trata de reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos, neutralización, precipitación, coagulación, floculación, intercambio iónico y extracción con solventes. En la literatura científica existen distintos ejemplos de descontaminación química. Así, Pierpoint et al. (2003) utilizaron agua enriquecida en ozono para estudiar su efectividad en la degradación de la anilina y trifluralina en columnas de suelo. Lee et al. (2003) eliminaron eficazmente 2,4-D del medio, mediante reducción fotoquímica (sistema luz/ferrioxalato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Los compuestos orgánicos en las aguas pueden ser oxidados, entre

otros, con cloro y ozono. Ambos reactivos pueden dar lugar a la formación de subproductos (Cruz- Guzmán, 2007). La extracción con solventes es una técnica de tratamiento que consiste en usar un solvente para separar o retirar contaminantes orgánicos peligrosos, como los pesticidas, de fangos residuales, sedimentos o suelos. Este método no destruye a los contaminantes, sino que los concentra para que sea más fácil reciclarlos o destruirlos por otra técnica. (El Bakouri H et al, 2007)

#### 5.4. MÉTODOS FÍSICOS DE DESCONTAMINACIÓN

Estos métodos se basan en separar por vía física la contaminación del medio donde se encuentra. Entre estos métodos destaca la adsorción, que es una técnica de descontaminación "in situ", que consiste en limitar la migración de los pesticidas utilizando sustancias orgánicas como adsorbentes. El objeto de esta técnica es retener a los contaminantes en el medio natural y favorecer los procesos naturales de autodepuración, con lo que se reduce así el riesgo de contaminación del ecosistema acuático por infiltración.

Dado que las arcillas y la materia orgánica son los principales componentes que contribuyen en la adsorción de pesticidas en el suelo (El Bakouri H, 2008; El Bakouri H et al, 2009) y que la adsorción permite reducir la movilidad de estos productos químicos en los suelos, se ha propuesto la adición de materia orgánica externa como un método para reducir la lixiviación de pesticidas. (Singh N., 2003, 2008; Si Y et al, 2011) Además, los suelos agrícolas suelen tener un bajo contenido en materia orgánica, por lo que es una práctica común enmendarlos con compost, estiércol, etc. (Ferrerías L et al, 2006).

Por todo lo anterior, en la actualidad existe un creciente interés por estudiar el uso de enmiendas de los suelos con adsorbentes orgánicos de bajo costo y localmente disponibles para la eliminación de pesticidas, como, por ejemplo: paja, virutas de madera, mezcla de turba, compost de residuos de jardines, estiércol de vaca, virutas de coco, cáscara de castañas, piel de melón, carbón, madera y paja. (El Bakouri H et al, 2007; Memon G.Z., et al, 2007, 2008).

Estas enmiendas del suelo también juegan un papel importante en la reducción de las pérdidas por escorrentía y percolación de pesticidas en campos agrícolas, ya que cambian las propiedades fisicoquímicas del suelo, lo que afecta a la adsorción de los plaguicidas aplicados al suelo. (Singh N., 2003) Además muchas de estas enmiendas son residuos que hay que eliminar, por lo que el uso de éstas en los suelos puede contribuir a solucionar el problema de eliminación de residuos. La adsorción se ha revelado como uno de los procesos físicos más efectivos para la eliminación de pesticidas (El Bakouri H et al, 2008) aunque también se utilizan otros tratamientos físicos, como la filtración, la aireación forzada (en el caso de compuestos volátiles), la flotación, la evaporación, la irradiación, etc. El tipo de contaminante a eliminar determinará, en gran medida, la técnica a utilizar. (Cruz- Guzmán, 2007).

### 5.5. CASCARILLA DEL ARROZ

El arroz es la semilla de la planta monocotiledónea *Oryza sativa*. Es uno de los principales cultivos que se realiza en nuestra región. Como grano de cereal, es la comida básica más importante para una gran parte de la población mundial. La industria del arroz produce varios subproductos o residuos como por ejemplo cascarilla y piel del arroz, cenizas de la cascarilla, salvado de arroz. (Bhatnagar A et al, 2010) La cáscara del arroz se ha empleado con éxito para eliminar diversos contaminantes de soluciones acuosas: arsénico, iones de antimonio, metales, tintes, fenoles, compuestos fluorados y pesticidas. (Lakshmi UR et al, 2009; Rojas R et al, 2013). Otros investigadores han utilizado el salvado de arroz tratado con ácido ( $H_3PO_4$ ) como adsorbente de bajo coste para retirar níquel, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de  $102 \text{ mg g}^{-1}$  a pH 6. (Zafar MN et al, 2007). La cascarilla del arroz térmica y químicamente tratada se ha empleado para la extracción de 2,4-diclorofenol de soluciones acuosas por Akhtar et al. (2006), obteniendo una capacidad de adsorción máxima ( $98 \pm 1.2\%$ ) comparable a la del carbón activo comercial ( $96.6 \pm 1.2\%$ ). El salvado de arroz también se ha utilizado por Adachi et al. (2010) para la limpieza de compuestos organoclorados y de benceno de agua residual industrial. Estos autores propusieron que este efecto se debía a absorción intracelular por partículas denominadas esferosomas. Estos mismos autores estudiaron en 2001 la descontaminación de 22 pesticidas diferentes mediante el uso de salvado de arroz, con capacidades de adsorción de entre 22 a 99%, encontrando que los pesticidas con alta lipofibilidad eran removidos fácilmente por este adsorbente. (Adachi M et al, 2001, 2010; Akhtar M et al, 2006)

### 5.6. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN DEL SUELO ENMENDADO

En el Capítulo 4, se han determinado las isotermas de adsorción, poniendo en contacto soluciones de concentración creciente de la **DE** con una cantidad determinada de suelo a una temperatura estable y durante el tiempo de equilibrio determinado previamente. Estas isotermas son las representaciones de la cantidad de **DE** adsorbida por unidad de masa de suelo, en función de la concentración de **DE** en el equilibrio a una determinada temperatura. A partir de las isotermas de adsorción, se determinan los coeficientes que caracterizan la adsorción de **DE** por el suelo.

En este capítulo se han determinado las isotermas de adsorción y desorción con suelo enmendado con cascarilla de arroz en un 10 y 40 % a la temperatura de 25°C.

Los experimentos de adsorción del suelo enmendado, que son experiencias en sistemas cerrados (o "batch"), se ponen en contacto las soluciones de **DE** con el suelo enmendado con cascarilla de arroz. Con ello se evalúa la influencia de la adición de enmiendas orgánicas en la adsorción del suelo. Además, se ha estudiado la influencia de la dosis de enmienda en el

suelo. Para ello se han empleado 2 dosis diferentes de residuos orgánicos en suelos: 10 y 40% (p/p).

El método de extracción y concentración de **DE** adsorbidos en el suelo enmendado se realiza mediante extracción en fase sólida; también se determina la cantidad de **DE** remanente en la disolución mediante cromatografía de gases (GC).

La metodología que se siguió es la misma del capítulo anterior.

### **5.7. ESTUDIOS DE DESORCIÓN.**

Los plaguicidas son adsorbidos por la materia orgánica, donde quedan retenidos, aunque posteriormente pueden ser desorbidos, con mayor o menor facilidad, por lo que es recomendable realizar también un estudio de desorción.

Para ello, tras los estudios de adsorción, se ha separado la solución acuosa del residuo orgánico mediante centrifugación y filtración. Se reemplaza la misma cantidad de sobrenadante retirado con solución 0.01 M de  $\text{CaCl}_2$ , y se tienen en contacto en las mismas condiciones que las seguidas en el proceso de adsorción, es decir, en un baño termostático con agitación a 80 rpm durante 24 h. La metodología es la misma del capítulo anterior.

## **5.8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.8.1. Espontaneidad del proceso**

Al igual que en el Capítulo 4 una vez que se obtiene la isoterma, los resultados se ajustan a los modelos de Langmuir (L) y Freundlich (F), Temkin (Te) y Dubinin-Radushkevich (DR).

En los estudios realizados de la adsorción del suelo con y sin enmienda, se obtuvieron los valores de los potenciales químico negativos como puede observarse en la Tabla 5.1, lo que indica que el proceso de adsorción es espontáneo y se comprueba que el proceso con agregado de enmienda está más favorecido.

**Tabla 5.1.** Valores de potencial químico a la temperatura de 298 K del suelo con y sin enmiendas. Tiempo de adsorción 24 hs.

Co (mg L <sup>-1</sup> )	T=298 K suelo		T=298 K Suelo +10% cascarilla		T=298 K Suelo +40% cascarilla	
	Ce x 10 <sup>3</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Δμ (j mol <sup>-1</sup> )	Ce x 10 <sup>3</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Δμ (j mol <sup>-1</sup> )	Ce x 10 <sup>3</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Δμ (j mol <sup>-1</sup> )
0,0083	2,94	-2424,27	0,69	-6144,45	0,37	-7697,84
0,0083	2,91	-2450,82	0,79	-5935,64	0,36	-7744,11
0,0083	2,91	-2450,82	0,84	-5647,47	0,34	-7882,36
0,0170	5,73	-2540,45	1,41	-6151,09	0,62	-8217,01
0,0170	5,73	-2540,45	1,47	-6055,52	0,64	-8114,44
0,0170	5,73	-2540,45	1,41	-6150,00	0,64	-8114,44
0,0250	8,45	-2534,11	1,93	-6341,00	1,15	-7623,78
0,0250	8,45	-2534,11	1,97	-6285,98	1,10	-7737,17
0,0250	8,45	-2508,82	1,97	-6285,98	1,27	-7362,14
0,0333	12,06	-2351,60	3,31	-5788,83	1,76	-7258,61
0,0333	12,06	-2359,59	3,18	-5695,93	1,93	-7026,71
0,0333	12,06	-2334,58	3,31	-5695,93	1,87	-7101,13

### 5.8.2. Isotherma de adsorción

Se han realizado experiencias tipo "batch" en las que se han puesto en contacto a las soluciones de la DE con el suelo enmendado con la cascarilla de arroz. Con ello se ha evaluado la influencia de la adición de una enmienda orgánica en la adsorción del suelo. Además, se ha estudiado el efecto de la dosis de enmienda en el suelo. Para ello se han empleado 2 dosis diferentes de residuos orgánicos en suelos: 10 y 40% (p/p), con objeto de determinar la dosis más adecuada para conseguir los mejores resultados en la remediación. A continuación, se exponen los resultados y discusión de esta parte de la tesis.

Se puede observar en la Figura 5.1 que a dosis de adsorbente bajas, el incremento que se produce en el porcentaje de adsorción de la DE es alto, probablemente debido al aumento de los sitios de adsorción disponibles. No obstante, a mayores dosis de adsorbente, el incremento en la adsorción es menor. Este hecho puede explicarse si se tiene en cuenta que la adsorción de la DE ocurre en dos fases, la primera con una rápida formación de una monocapa, seguida de una segunda etapa de equilibrio, que es más lenta.

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, o porque las altas concentraciones de

DE no permitan la adsorción, debido a fuerzas estéricas de repulsión entre las partículas adyacentes. (Khenifi A., et al, 2010; Metivier-Pignon H., et al, 2007).

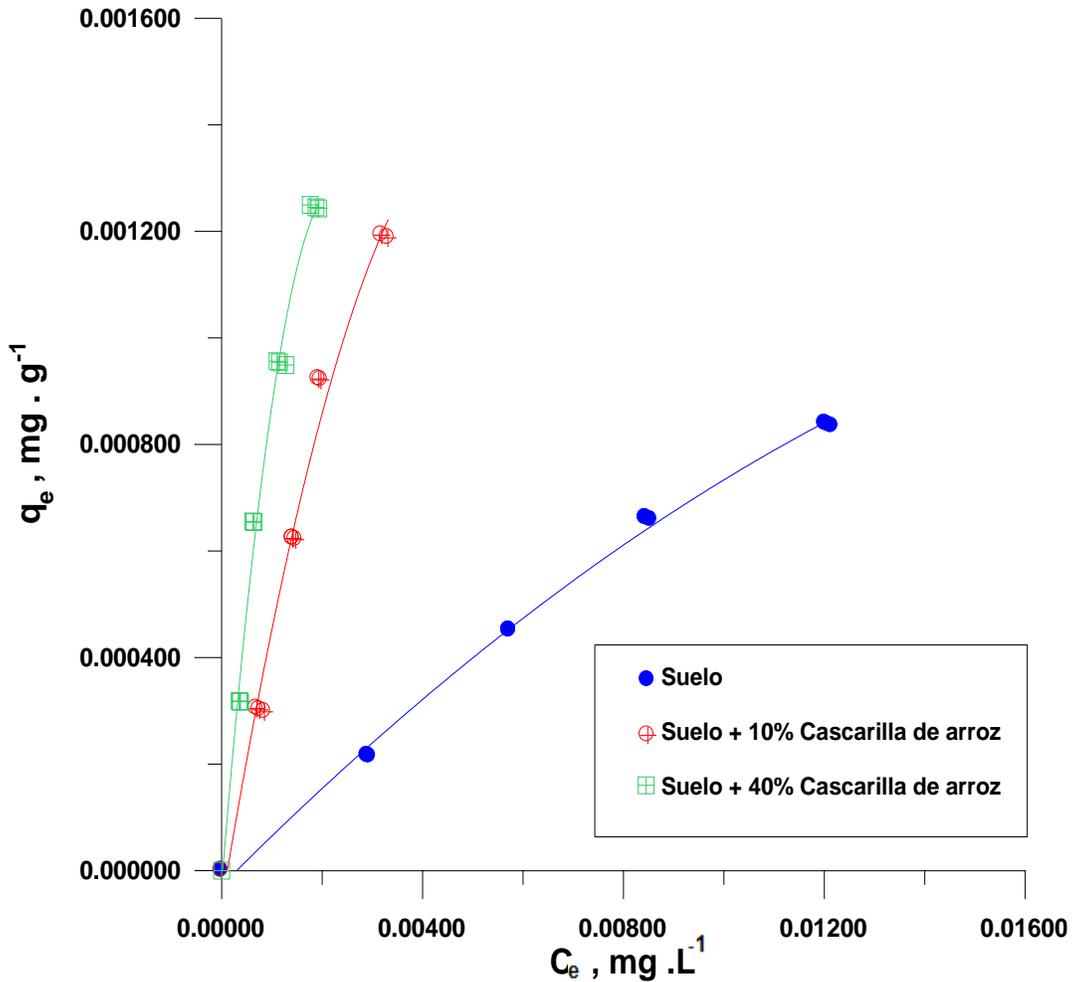
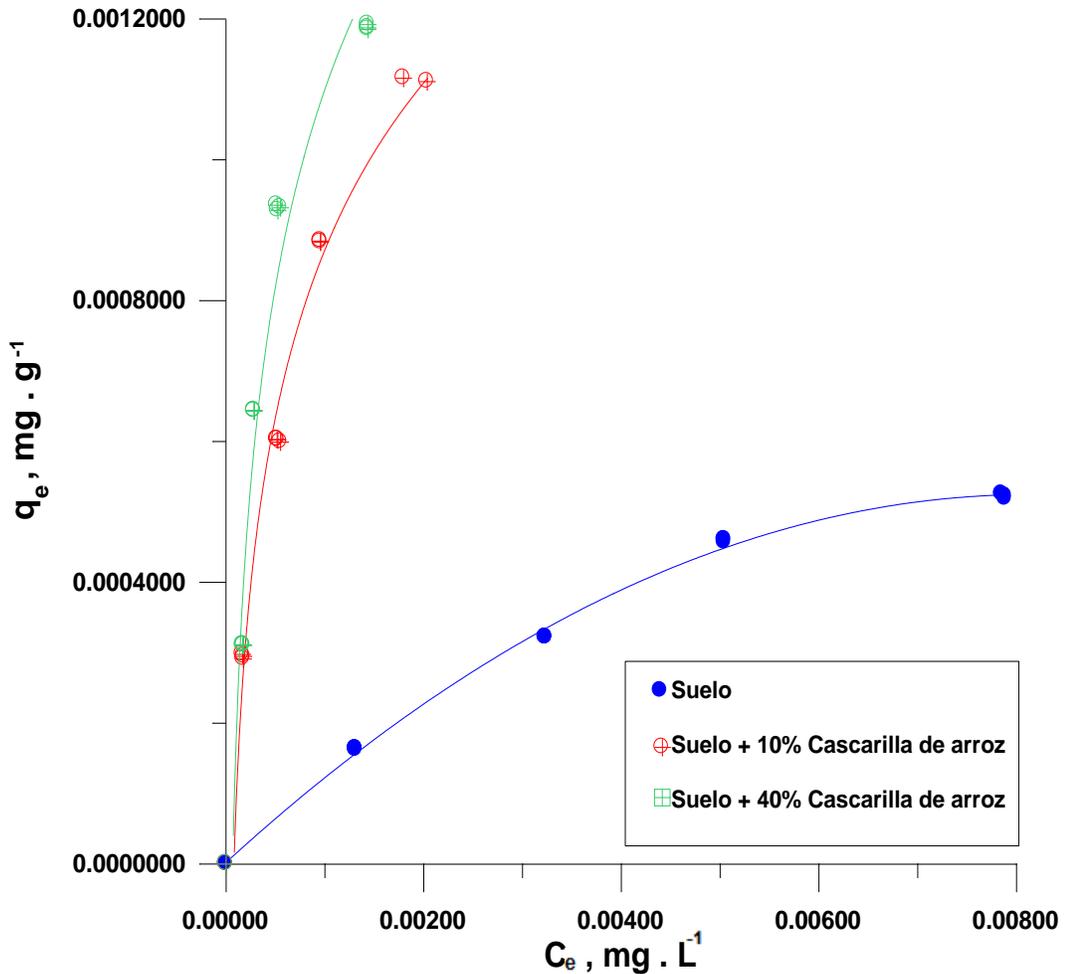


Figura 5.1. Isotermas de adsorción DE en el suelo con y sin enmienda de cascarilla de arroz.

En base a estos resultados que se obtienen, las isotermas son de tipo L con y sin agregado de la enmienda. Si se observa la Figura 5.1 con el agregado de cascarilla de arroz al 10% rápidamente se adsorbe la DE, y no hay diferencias si agregamos más porcentaje de cascarilla de arroz. La posición de la curva de adsorción en el gráfico nos indica la capacidad de adsorción de la DE por el suelo. Cuanto más alta es la posición de la curva en el eje Y, más DE se adsorbe, además se alcanzaría el equilibrio a menor tiempo.

En la Figura 5.2 se observa el comportamiento de la desorción del suelo sin y con enmienda, en la misma se puede observar que la desorción con cascarilla de arroz en sus dos dosis se vuelve menos reversible.



**Figura 5.2.** Isotermas de desorción de DE en el suelo con y sin enmienda con cascarilla de arroz.

La desorción de **DE** en el suelo sin enmendar fue reversible, lo mismo ocurre con el suelo enmendado ya que se presentan valores de histéresis menores a 1.

La Deltametrina en el suelo, quedaría un bajo porcentaje retenido, se podría inferir que la Deltametrina es adsorbido por el suelo débilmente, con opciones de pasar a la columna de agua, así con estos resultados podríamos concluir que el suelo no actuaría como un sistema

colector de especies químicas, al agregar enmienda la **DE** quedaría más retenida por el suelo y actuaría como un sistema colector de especies químicas.

### **5.8.3. Modelización De Las Isotermas De Adsorción-Desorción**

#### **5.8.3.1. Ajuste a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich**

Los resultados obtenidos en los estudios de adsorción del suelo de la DE con el agregado de 10% y 40% de cascarilla de arroz se ajustan a los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich. En la Tabla 5.2 se muestran los valores que se obtienen para las constantes de cada uno de los modelos, así como de los coeficientes de determinación  $R^2$ , y demás parámetros estadísticos, para el suelo con y sin enmiendas. En la Figura 5.3. se observan las isotermas de adsorción estudiadas para los dos porcentajes de enmienda. En la Figura 5.4. se observan las isotermas de desorción estudiadas para los dos porcentajes de enmienda.

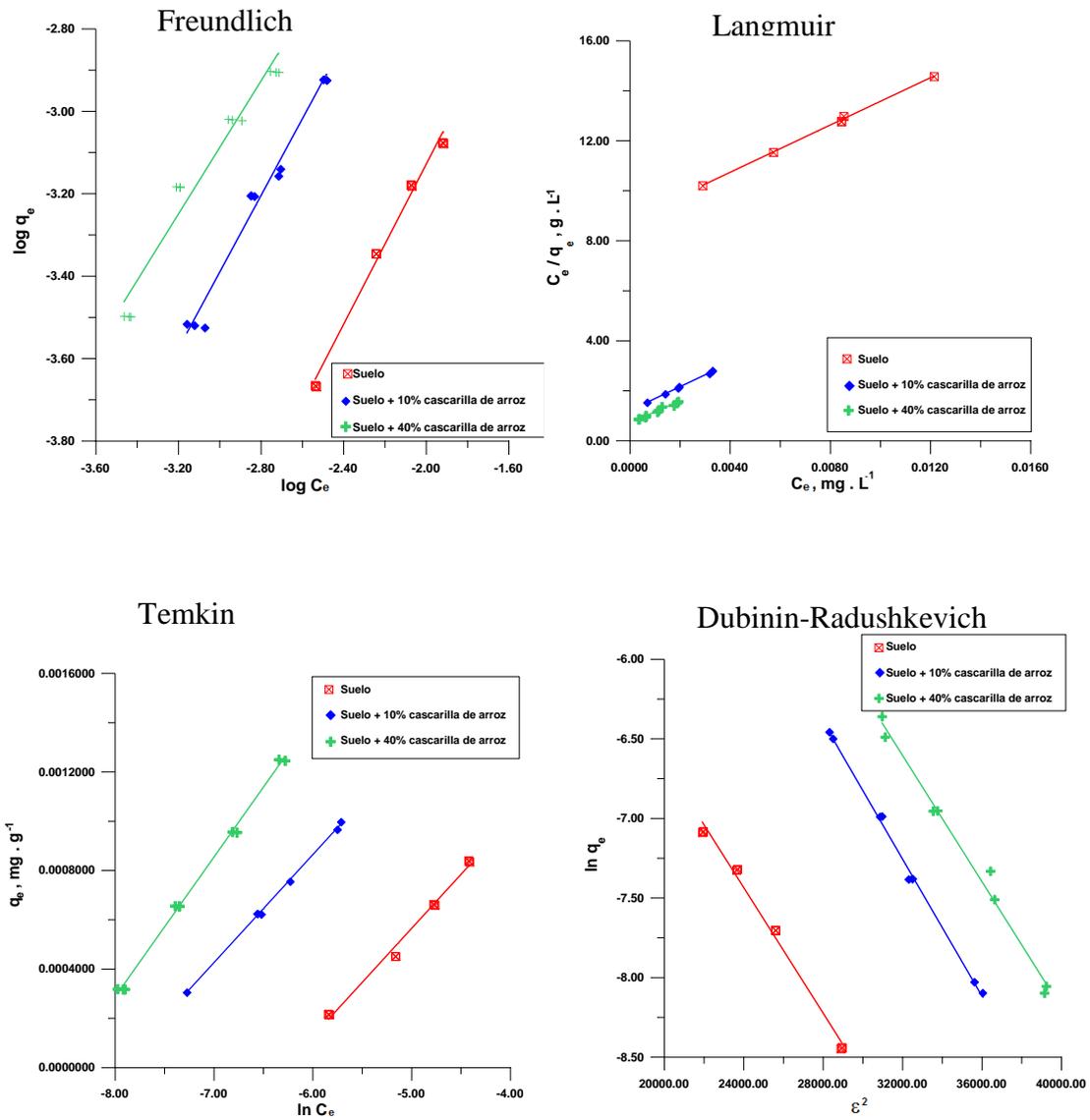


Figura 5.3. Modelos de adsorción para DE en suelo con y sin agregado de cascarilla de arroz.

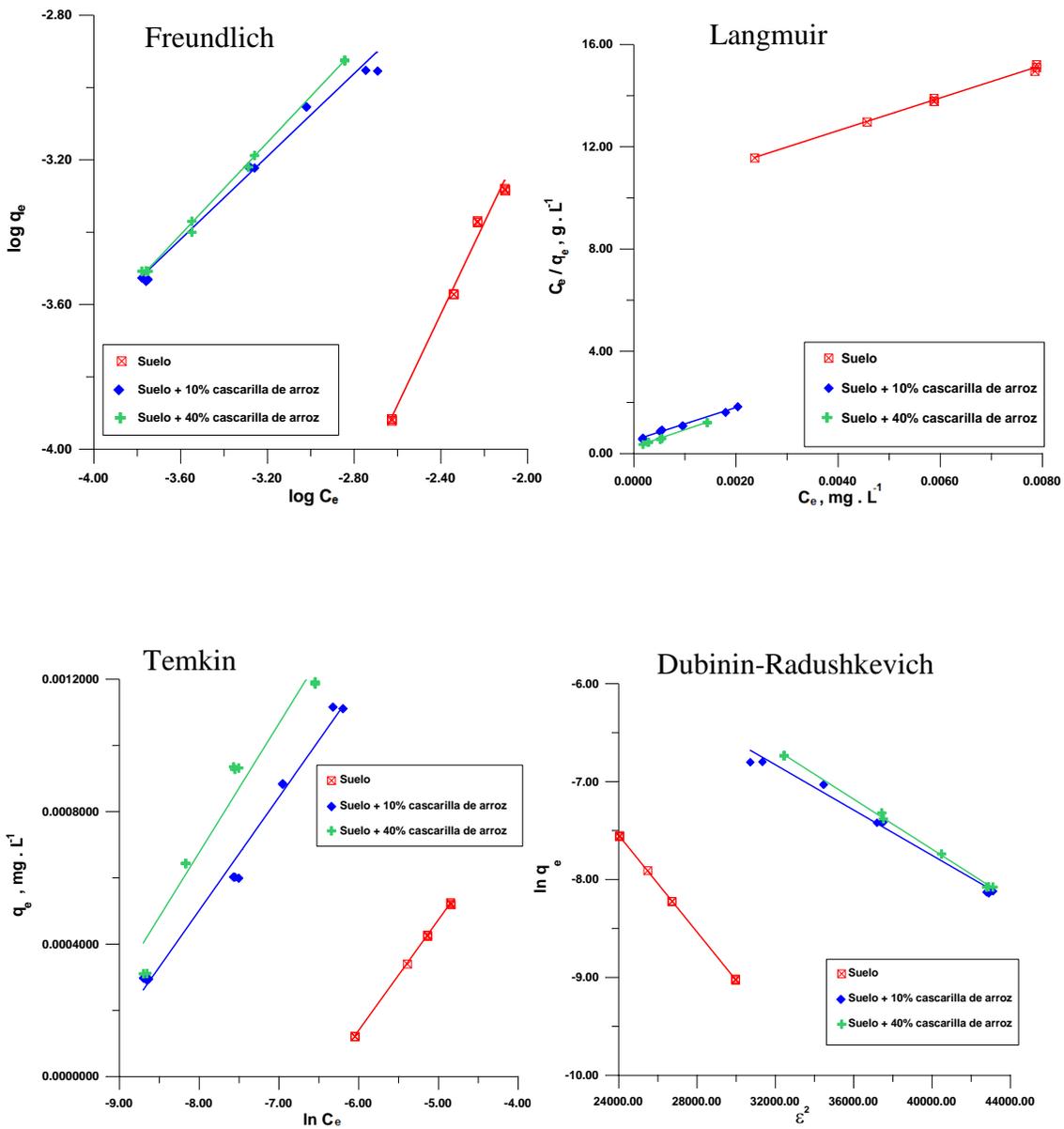


Figura 5.4. Modelos de desorción para DE en suelo con y sin agregado de cascarilla de arroz.

**Tabla 5.2.** Parámetros de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich para la adsorción de DE en suelo con y sin agregado de cascarilla de arroz.

a) Freundlich								
%	1/n	$K_F$ (L g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE	
Suelo	0,971	0,065	0,991	1,7x10 <sup>-5</sup>	1,2x10 <sup>-8</sup>	1,0x10 <sup>-9</sup>	3,3x10 <sup>-4</sup>	
10%	0,885	0,205	0,967	2,3x10 <sup>-4</sup>	1,3x10 <sup>-7</sup>	1,3x10 <sup>-8</sup>	5,9x10 <sup>-4</sup>	
40%	0,849	0,272	0,987	1,4x10 <sup>-4</sup>	9,0x10 <sup>-8</sup>	7,5x10 <sup>-9</sup>	8,1x10 <sup>-4</sup>	
b) Langmuir								
%	$q_m \times 10^3$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
Suelo	2,15	53,595	0,50	0,991	7,6x10 <sup>-5</sup>	2,6x10 <sup>-8</sup>	2,3x10 <sup>-9</sup>	4,3x10 <sup>-4</sup>
10%	2,11	397,51	0,14	0,995	1,2x10 <sup>-3</sup>	6,8x10 <sup>-7</sup>	6,8x10 <sup>-8</sup>	3,9x10 <sup>-3</sup>
40%	2,31	619,09	0,09	0,969	8,3x10 <sup>-5</sup>	4,0x10 <sup>-8</sup>	3,3x10 <sup>-9</sup>	4,9x10 <sup>-4</sup>
c) Temkin								
%	$\beta \cdot 10^4$ (J mol <sup>-1</sup> )	$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	b (kJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
Suelo	4,38	533,62	5656	0,989	1,8x10 <sup>-5</sup>	7,3x10 <sup>-9</sup>	6,1x10 <sup>-10</sup>	2,5x10 <sup>-4</sup>
10%	4,36	2896,79	5680	0,991	4,0x10 <sup>-4</sup>	2,6x10 <sup>-7</sup>	2,6x10 <sup>-8</sup>	2,0x10 <sup>-3</sup>
40%	5,66	4918,93	4375	0,997	1,5x10 <sup>-5</sup>	1,3x10 <sup>-8</sup>	1,1x10 <sup>-9</sup>	2,8x10 <sup>-4</sup>
d) Dubinin-Radushkevich								
%	$q_{max} \cdot 10^3$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{DR} \cdot 10^5$ (J <sup>-1</sup> mol)	E kJ mol <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
Suelo	5,5	1,55	5,60	0,991	1,7x10 <sup>-5</sup>	1,2x10 <sup>-8</sup>	9,9x10 <sup>-10</sup>	3,3x10 <sup>-4</sup>
10%	12,5	11,4	6,60	0,991	7,9x10 <sup>-5</sup>	3,7x10 <sup>-8</sup>	3,7x10 <sup>-9</sup>	8,7x10 <sup>-4</sup>
40%	14,0	97,3	7,20	0,976	3,7x10 <sup>-5</sup>	5,3x10 <sup>-7</sup>	4,4x10 <sup>-8</sup>	1,7x10 <sup>-3</sup>

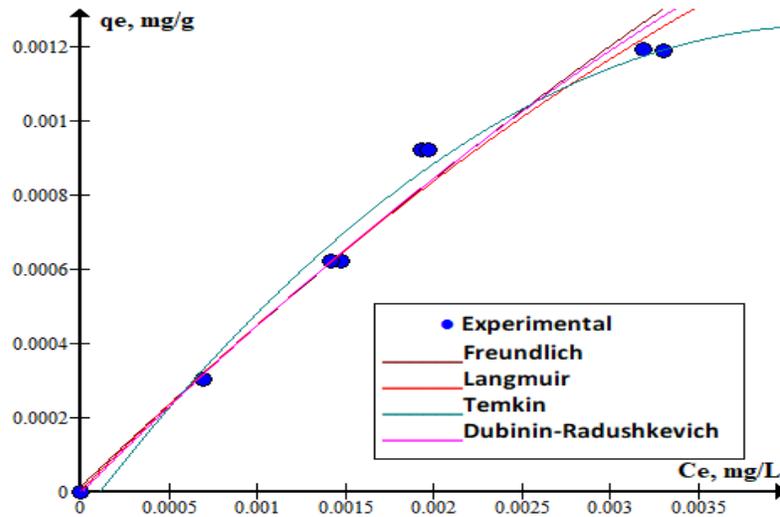
En la Tabla 5.3 se muestran los valores de la desorción que se obtienen para las constantes de cada uno de los modelos, así como de los coeficientes de determinación  $R^2$ , y demás parámetros estadísticos, para el suelo con y sin enmiendas.

**Tabla 5.3.** Parámetros de las isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin y Dubinin-Radushkevich para la *desorción* de DE en suelo con y sin agregado de cascarilla de arroz.

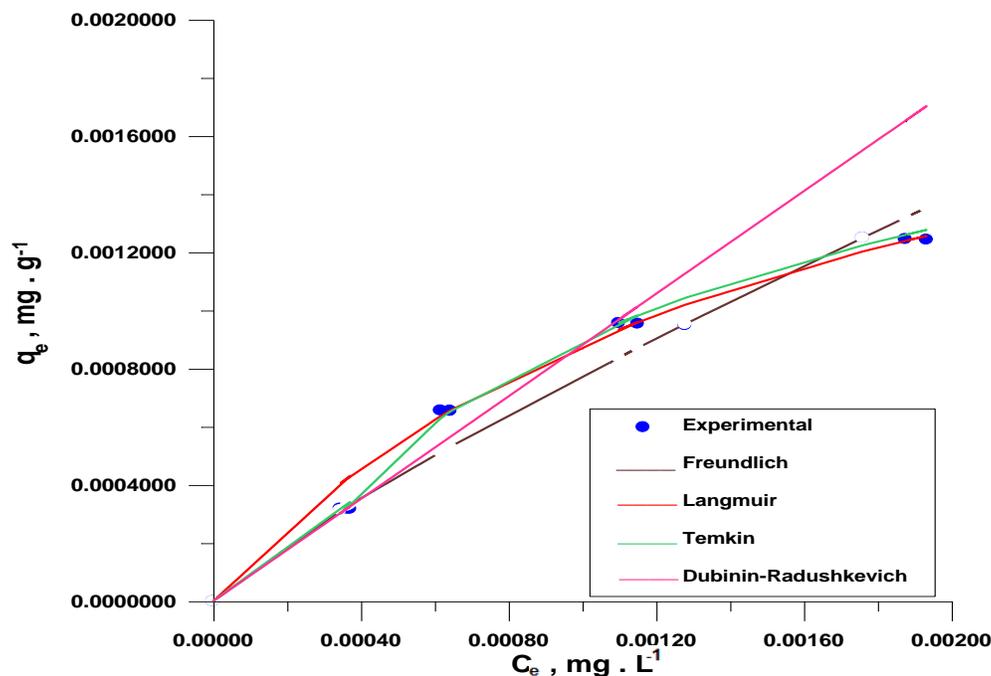
a) Freundlich								
%	1/n	$K_F$ ( $L g^{-1}$ )	H	$R^2$	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
Suelo	0,767	0,026	0,789	0,999	$4,61 \times 10^{-4}$	$1,74 \times 10^{-7}$	$1,45 \times 10^{-8}$	$1,41 \times 10^{-3}$
10%	0,572	0,043	0.646	0,984	$3,5 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-9}$	$4,3 \times 10^{-4}$
40%	0,633	0,075	0.745	0,999	$7,6 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-3}$
b) Langmuir								
%	$q_m \times 10^3$ ( $mg g^{-1}$ )	$K_L$ ( $L mg^{-1}$ )	$R_L$	$R^2$	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
Suelo	1,56	63,62	0,56	0,985	$1,63 \times 10^{-4}$	$4,24 \times 10^{-8}$	$3,53 \times 10^{-9}$	$5,17 \times 10^{-4}$
10%	1,56	1282,27	0,06	0,992	$9,4 \times 10^{-6}$	$6,0 \times 10^{-10}$	$6,0 \times 10^{-9}$	$2,2 \times 10^{-4}$
40%	1,47	2930,35	0,001	0,998	$2,1 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-9}$	$9,1 \times 10^{-9}$	$7,5 \times 10^{-4}$
c) Temkin								
%	$\beta \cdot 10^4$ ( $J mol^{-1}$ )	$K_T$ ( $L mg^{-1}$ )	b ( $J mol^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
Suelo	3,34	607	7414	0,999	$4,62 \times 10^{-5}$	$1,57 \times 10^{-8}$	$1,31 \times 10^{-9}$	$2,33 \times 10^{-4}$
10%	3,42	12813,7	7241	0,984	$2,4 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-9}$	$3,3 \times 10^{-4}$
40%	3,89	16803,6	6366	0,952	$1,1 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-8}$	$5,4 \times 10^{-9}$	$5,9 \times 10^{-4}$
d) Dubinin-Radushkevich								
%	$q_{max} \cdot 10^3$ ( $mg g^{-1}$ )	$K_{DR} \cdot 10^5$ ( $KJ^{-2} mol^2$ )	E $kJ mol^{-1}$	$R^2$	$\chi^2$	SSE	MSE	SAE
Suelo	2,2	9,6	7,22	0,999	$2,85 \times 10^{-5}$	$1,05 \times 10^{-8}$	$8,73 \times 10^{-10}$	$1,94 \times 10^{-4}$
10%	4,8	6,0	9,13	0,984	$3,5 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-9}$	$4,3 \times 10^{-4}$
40%	7,5	6,4	8,80	0,999	$7,6 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-3}$

En todas las isotermas 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 Temkin y Dubinin-Radushkevich son los que tienen mejores valores. (Tabla 5.2)

En las figuras 5.5 y 5.6 se han representado gráficamente las curvas obtenidas mediante el ajuste con las cuatro isotermas teóricas y los puntos experimentales de cada una de ellas, para la adsorción de la DE con 10 y 40% de cascarilla de arroz. Se puede observar que para 10%, la isoterma de Langmuir y Freundlich no se ajusta a los datos experimentales de una forma tan precisa como las de Temkin y Dubinin-Radushkevich. Por otra parte, las dos últimas isotermas presentan desviaciones parecidas, aunque es la de **Temkin** la que proporciona los valores de  $R^2$  más altos. Para la adsorción con enmienda de 40% se ajustan mejor Langmuir y Temkin, siendo el de mejor ajuste el de **Temkin** por ser estadísticamente más favorable.



**Figura 5.5.** Ajuste de los modelos teóricos a los datos experimentales. Adsorción de la DE a 298 K y 10% de enmienda.



**Figura 5.6.** Ajuste de los modelos teóricos a los datos experimentales, adsorción de la DE a 298 K y 40% de enmienda

La desorción presenta el mismo comportamiento que la adsorción.

### 5.9.1. Dosis de enmienda

En la figura 5.1 se representan las isotermas de adsorción de la **DE** en suelo y en el suelo enmendado con un 10 y 40% de cascarilla de arroz, obteniéndose isotermas del mismo tipo. La isoterma de adsorción para el suelo es la que alcanza los menores valores de  $q_e$ , lo que indica que el suelo con el agregado de cascarilla de arroz (que contiene un 83% de materia orgánica) tienen mayor capacidad de adsorción.

Si observamos la forma y posición de las isotermas de adsorción, se pueden obtener diversas conclusiones con respecto a la concentración a la que los adsorbentes se saturan y la intensidad de la adsorción. La forma curvada de las isotermas de adsorción indica que, a partir de cierta concentración de plaguicida, el adsorbente no admite más moléculas en sus sitios de adsorción. Si la isoterma es lineal, nos indica que no se han llenado los sitios de adsorción, así el adsorbente puede admitir mayor concentración de plaguicida.

Si observamos Figura 5.1, la isoterma de la **DE**, en el suelo sin enmendar es una curva lo que nos dice que se ha alcanzado el equilibrio. En cambio, el suelo con el material orgánico propuesto, de acuerdo a su gráfica admitirían mayores concentraciones de la **DE**. Si tenemos

---

en cuenta las dosis de la enmienda utilizadas, vemos que agregar un 40% de materia orgánica no aumenta la cantidad adsorbida, esto se puede visualizar en la Figura 5.1.

### 5.9.2. Capacidad de adsorción

En la Figura 5.3, se puede observar, la isoterma de Freundlich para la adsorción de la **DE** en el suelo y en el suelo enmendado con cascarilla de arroz. La posición de la curva de adsorción en el gráfico es indicativa de la capacidad de adsorción de **DE** de modo que cuanto más alto se localice mayor es la adsorción.

Se puede comprobar, además, que la adición de un 10% de cascarilla de arroz es suficiente para provocar un aumento importante en la capacidad de adsorción del suelo. Un agregado de un 30% más no implica un aumento mayor en la adsorción.

Los valores del coeficiente de adsorción de Freundlich,  $K_f$ , aumenta con el porcentaje de cascarilla de arroz agregada al suelo, por lo tanto, con un aumento del contenido de materia orgánica, esto revela que la adición de materia orgánica exógena conlleva un incremento de la capacidad de adsorción del suelo. Esto demuestra la importancia de la materia orgánica en el proceso de adsorción.

De lo dicho anteriormente, se puede inferir que el suelo enriquecido con materia orgánica puede retener a la **DE** y reducir la posibilidad que este contamine los recursos de aguas superficiales o subterráneas.

Existe una correlación positiva y significativa ( $R^2 > 0,99$ ) entre el coeficiente de adsorción y el contenido de materia orgánica. (Tabla 5.2 y 5.3)

Las constantes de Freundlich obtenidas para la desorción son menores que los resultados de los  $K_F$  en los procesos de adsorción y en consecuencia los coeficientes de histéresis son menores a la unidad. Los puntos obtenidos en cada ensayo de desorción resultaron en una curva ubicada por encima de la curva de adsorción, (diferente a lo obtenido en el suelo sin enmendar) lo cual puede interpretarse como un proceso de menor rapidez, sin que esto signifique remover eficientemente la **DE** desde el suelo. Es lo que se llama una histéresis positiva. Figura 5.7 y 5.8.

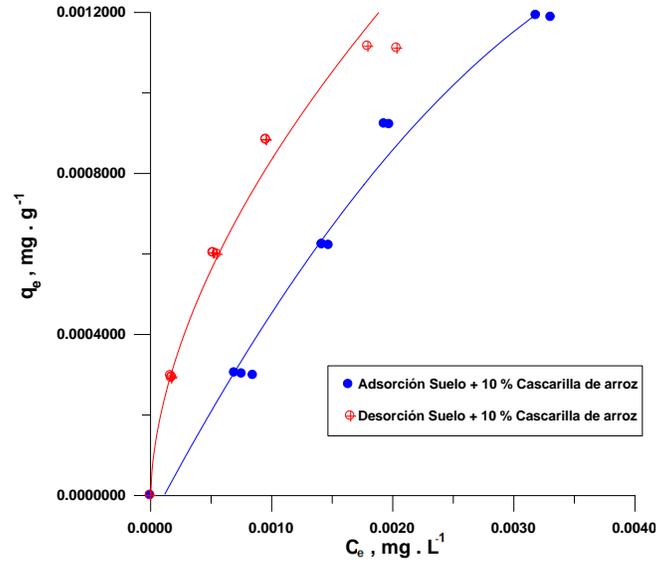


Figura 5.7. Proceso de Adsorción- desorción a 298 K con 10% de cascarilla de arroz en el suelo

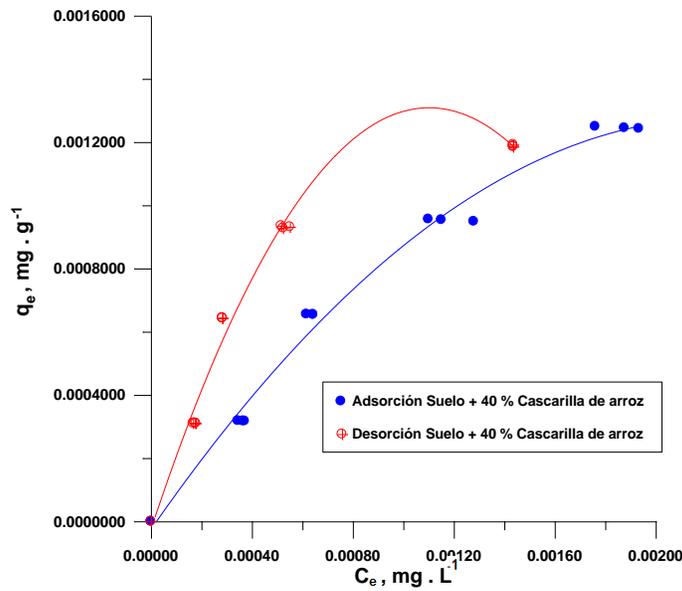


Figura 5.8. Proceso de Adsorción- desorción a 298 K con 40% de cascarilla de arroz en el suelo

Con el fin de comparar el proceso de adsorción también se calculó el valor del Coeficiente de distribución en la adsorción ( $K_d$ ). El valor de  $K_d$  para el suelo sin enmendar fue de  $74,91 \text{ L Kg}^{-1}$ , este valor aumento en gran medida para el suelo enmendado al 10% con cascarilla de arroz  $433 \text{ L Kg}^{-1}$ , y al 40 % de  $642 \text{ L Kg}^{-1}$ .

---

## 5.10. CONCLUSIONES

-La dosis de enmienda recomendada para la remediación en suelos de cultivo de flores es del 10% de cascarilla de arroz, ya que se obtienen parámetros de adsorción suficientemente altos, para retener la deltametrina.

- En los experimentos de adsorción llevados a cabo tipo “batch” se ha comprobado que los contenidos en los residuos orgánicos de carbono orgánico influyen positivamente, tanto en la intensidad como en la velocidad de adsorción.

- La isoterma de *Temkin y Dubinin-Radushkevich*, son los modelos que mejor describe la adsorción de la DE, pero el de **Temkin** es el estadísticamente más favorable, en el suelo enmendado con el residuo de cascarilla de arroz al 10%. 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.

-En cambio, para 40% de enmienda se ajustan mejor el modelo de *Temkin y de Langmuir*, siendo el de **Temkin** el que presenta el coeficiente de correlación más alto.

-La adición de residuos orgánicos al suelo retrasa, en general, el momento de mayor elución de los plaguicidas y produce una reducción de la cantidad total que se lixivia. Por tanto, se favorece que los plaguicidas ejerzan su función y que puedan degradarse, con lo que se reduce su lixiviación hacia las aguas subterráneas.

-La adsorción se ve favorecida con el agregado de la enmienda por lo valores más negativos del potencial químico del proceso.

- El equilibrio adsorción desorción se vuelve irreversible, presentando una histéresis positiva

---

### 5.11. BIBLIOGRAFÍA

- ❖ **Adachi** A, Takagi S, Okano T., .(2001) Studies on removal efficiency of rice bran for pesticides. *J. Health. Sci*; 47: 94-98.
- ❖ **Adachi** M, Navessin T, Xie Z, Hua Li Fei, Tanaka S, Holdcroft S., (2010). Thickness dependence of water permeation through proton exchange membranes. *J. Membrane Sci.*; 364(1-2):183-193.
- ❖ **Akhtar** M, Bhangar MI, Iqbal S, Moosa Hasany S., (2006). Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic investigations. *J. Hazard. Mater.*; 128(1):44-52.
- ❖ **Aslan** S, Turkman A. (2004) Simultaneous biological removal of endosulfan (alpha+beta) and nitrates from drinking waters using wheat straw as substrate. *Environ. Int.*. 30:449- 455.
- ❖ **Bhatnagar** A, Sillanpää M.(2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chem. Eng. J.*; 157: 277-296.
- ❖ **Celis** R, Hermosín MC, Cornejo J,(2000). Heavy metal adsorption by functionalized clays. *Environ. Sci. Technol.* 34:4593-4599.
- ❖ **Cruz-Guzmán** Alcalá M.,(2007). La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales. Ed Llamas Cadaval R. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla.
- ❖ **El Bakouri** H, Usero J, Morillo-Aguado J, Khaddor M, Ouassini A, Gracia-Manarillo I., (2004). Desarrollo de nuevas tecnologías de análisis y depuración de plaguicidas en aguas destinadas al consumo humano. Proyecto de Cooperación Internacional en el Ámbito Universitario España-Marruecos (AM53/04). Universidad de Sevilla.
- ❖ **El Bakouri** H, Morillo J, Usero J, Ouassini A., (2007). Removal of priority pesticides contaminating r' mel ground water by using organic waste residues. *Communications in Agricultural & Applied Biological Sciences.*; 72: 197-207.
- ❖ **El Bakouri** H, Morillo J, Usero J, Ouassini A.,(2008) Endosulfan sulfate sorption on natural organic substances. *Water Environ Res.*; 80(7): 609-616.
- ❖ **El Bakouri** H, Morillo J, Usero J, Ouassini A.(2009). Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. *J. Hydrol.*; 364: 175-181.
- ❖ **Ercoli** E, Gálvez R, Müller U. Stottmeister, (1998) Tratamiento intensivo de suelos biorremediados en reactor AIRLIFT. Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (UFZ) - Bericht N°18/1998: Bioremediation of polluted areas. Luise Berthe-Corti (Hrsg.), Leipzig.

- ❖ **Ferreras** L, Gomez E, Toresani S, Firpo I, Rotondo R.,(2006) Effect of organic amendments on some physical, chemical and biological properties in a horticultural soil. *Bioresource. Technology.* 97: 635-640.
- ❖ **Khenifi** A, Derriche Z, Mousty C, Prévot V, Forano C.,(2010). Adsorption of glyphosate and glufosinate by Ni<sub>2</sub>AlNO<sub>3</sub> layered double hydroxide. *Appl Clay Sci.* 47:362-71.
- ❖ **Lakshmi** UR, Srivastava V C, Mall ID, Lataye DH.,(2009) Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *J. Environ. Manage.*90(2): 710-720.
- ❖ **Memon** GZ, Bhangar MI, Akhtar M. (2007). The removal efficiency of chestnut shells for selected pesticides from aqueous solutions. *J. Colloid. Interface. Sci.* 315: 33-40.
- ❖ **Memon** GZ, Bhangar MI, Akhtar M, Talpur FN, Memon JR.,(2008) .Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent. *Chem. Eng. J.* 138: 616-621.
- ❖ **Metivier-Pignon** H, Faur C, Cloirec PL.,(2007). Adsorption of dyes onto activated carbon cloth: Using QSPRs as tools to approach adsorption mechanisms. *Chemosphere.* 66(5): 887–893.
- ❖ **Pierpoint** A, Hapeman CJ, Torrents A.,(2003). Ozone treatment of soil contaminated with aniline and trifluralin. *Chemosphere.* 0: 1025-1034.
- ❖ **Rojas** R, Morillo J, Usero J, Delgado-Moreno L, Gan J.,(2013). Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Science of the Total Environment.* 458-460:614-623.
- ❖ **Shukla** A, Zhang YH, Dubey P, Margrave JL, Shukla S.S., (2002) The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J. Hazard. Mater.* 95: 137-52.
- ❖ **Singh** N.,(2003) Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil columns. *J. Environ. Qual.*; 32: 1743-1749.
- ❖ **Singh** N.(2008). Biocompost from sugar distillery effluent: effect on metribuzin degradation, sorption and mobility. *Pest. Manag. Sci.*; 64(10): 1057-1062.
- ❖ **Si** Y, Wang M, Tian C, Zhou J, Zhou D., (2011) Effect of charcoal amendment on adsorption, leaching and degradation of isoproturon in soils. *J. Contam. Hydrol.*; 123: 75–81.
- ❖ **Zafar** MN, Nadeem R, Hanif MA. (2007). Biosorption of nickel from protonated rice bran. *J. Hazard. Mater.* 143(1–2): 478-485

---

## CAPITULO 6

### 6. CONCLUSIONES GENERALES

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

- ❖ -El método analítico propuesto para la determinación de residuos de la DE en muestras suelo son lo suficientemente reproducibles y sensibles para cuantificar este compuesto a nivel de trazas.
- ❖ - El modelo que mejor describe la *Cinética de Adsorción es el de potencia fraccionaria* (Freundlich modificado). Por ello podemos decir que el mecanismo controlante de la velocidad de adsorción es la reacción de adsorción de la **DE** en el suelo . Analizando el ajuste de los datos a la ecuación de difusión de intrapartícula, es razonable asumir que alguna etapa del proceso, puede existir un mecanismo acoplado tanto de naturaleza química como un mecanismo de difusión intrapartícula.
- ❖ - El modelo que mejor describe *la Cinética de Desorción es el de potencia fraccionaria*. Por ello podemos decir que el mecanismo controlante de la velocidad de desorción es la reacción de desorción de la **DE** en el suelo. Analizando el ajuste de los datos a la ecuación de difusión de intrapartícula, es razonable asumir que en esta etapa del proceso puede existir un mecanismo inicial predominante tanto de naturaleza química como un mecanismo de difusión intrapartícula.
- ❖ -*Las isothermas de Adsorción 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.
- ❖ -*La isoterma de Temkin es el modelo que mejor describe la Adsorción* de la DE en el suelo.
- ❖ -En las condiciones más favorables de adsorción, experimento a 45°C, se alcanzó *86% de Adsorción de la deltametrina*.
- ❖ - *La deltametrina tiene un 77% de Desorción*, con lo cual quedaría poco porcentaje retenido, esto concuerda con su valor de  $K_{oc}$  que es bajo, lo que indicaría que quedaría poco porcentaje adsorbido en suelo, por ende, se podría deducir que la Deltametrina si bien se adsorbe en un alto porcentaje, tiene alta probabilidad de pasar a la columna de agua e ir a las napas inferiores.
- ❖ - *Estadísticamente la isoterma de Temkin es el modelo que mejor describe la desorción* de la **DE** en el suelo. Además, estas isothermas son de tipo L, lo que indica, que, a

---

elevadas concentraciones, la interacción mutua entre las moléculas de la **DE** es mayor que la existente entre **DE** y adsorbente.

- ❖ -Las constantes de Freundlich obtenidas para la desorción son menores que los resultados de los  $K_F$  en los procesos de adsorción y en consecuencia los coeficientes de histéresis son menores a la unidad. Los puntos obtenidos en cada ensayo de desorción resultaron en una curva ubicada por debajo de la curva de adsorción, lo cual puede interpretarse como un proceso de mayor rapidez, sin que esto signifique necesariamente remover eficientemente la **DE** desde el suelo. Es lo que se llama una *histéresis negativa*, es decir es reversible.
- ❖ -La dosis de enmienda recomendada para la remediación en suelos de cultivo de flores es del *10% de cascarilla de arroz*, ya que se obtienen parámetros de adsorción suficientemente altos, para retener la deltametrina.
- ❖ - En los experimentos de adsorción llevados a cabo tipo “batch” se ha comprobado que los contenidos en los residuos orgánicos de carbono orgánico influyen positivamente, tanto en la intensidad como en la velocidad de adsorción.
- ❖ - La isoterma de *Dubinín-Radushkevich* y *Temkin* son los modelos que mejor describe la adsorción de la **DE** en el suelo enmendado con el residuo de cascarilla de arroz al 10%. Pero la de *Temkin* es estadísticamente más favorable. 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.
- ❖ -Para un 40% de enmienda los modelos que se ajustan mejor son el de *Temkin* y de *Langmuir*, siendo el de *Temkin* el que presenta el coeficiente de correlación más alto.
- ❖ -La adición de residuos orgánicos al suelo retrasa, el momento de mayor elución de la **DE** y produce una reducción de la cantidad total que se lixivia. Por tanto, se favorece que la **DE** ejerza su función y que puedan degradarse, con lo que se reduce su lixiviación hacia las aguas subterráneas.
- ❖ -La adsorción se ve favorecida con el agregado de la enmienda por los valores más negativos del potencial químico del proceso.
- ❖ Los puntos obtenidos en cada ensayo de desorción resultaron en una curva ubicada por encima de la curva de adsorción, lo cual puede interpretarse como un proceso de menor rapidez, sin que esto signifique remover eficientemente la **DE** del suelo. Es lo que se llama una *histéresis positiva*, es decir se vuelve irreversible.

---

**CAPITULO 7 - ANEXOS****TRABAJOS PUBLICADOS EN ESTA TESIS:**

- ❖ **1-** I. Gimenez, A. M. M. Michellod, M. J. Jorge, A. N. Pila, A. G. Bordón, M. I. Profeta, J. M. Romero y N. L. Jorge. “DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE LA DELTAMETRINA” . III Congreso de Ciencia y Tecnología Ambiental. . Santa Fe. Argentina. Del 31 de julio al 3 de agosto del 2017.
- ❖ **2-**Gimenez, L. I., Michellod, A. M. M., Jorge, M. J., Pila, A. N., Bordón, A. G., Profeta, M. I., Romero, J. M. and \*Jorge, N. L. SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE DELTAMETHRIN. Asian Journal of Science and Technology. Vol. 08, Issue, 09, pp.5663-5665, September, 2017. ISSN: 0976-3376
- ❖ **3-**L. Gimenez, N. Jorge, J.M. Romero, A.M. Michellod, N. Pila. PROPUESTA DE ESTRATEGIA DE REMEDIACIÓN DE SUELOS TRATADOS CON DELTAMETRINA. SETAC Latin America 14th Biennial Meeting. Abstract Book. 26-29 septiembre 2021. Virtual
- ❖ **4-**Giménez L.I, Profeta M. I., Jorge M. J., Jorge, L.C., Romero J. M., y Jorge N, L. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE LA DELTAMETRINA EN SUELO DE CULTIVO DE FLORES. XII Congreso Argentino de fisicoquímica y química inorgánica.. Asociación Argentina de Investigación Fisicoquímica. Virtual, los días 19, 21, 23, 27 y 29 de abril de 2021. La Plata.
- ❖ **5-**L. I. Gimenez, A.N. Pila, A.G. Bordón, M.J. Jorge, L.C. Jorge, M. I .Profeta, J .M .Romero ,N. L. Jorge. “DINÁMICA DE ADSORCIÓN DE DELTAMETRINA EN SUELOS DE CULTIVO DE FLORES EN CORRIENTES”. IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. Argentina y Ambiente 2019. Florencia Varela del 2-5 de diciembre 2019. SACyTA.
- ❖ **6-** L. I. Gimenez , N. L. Jorge y J. M. Romero. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE DELTAMETRINA EN SUELO- SANTA ROSA- CORRIENTES. V Congreso Nac. De Ciencia y Tecnología Ambiental. Argentina y Ambiente 2023. 4to Simposio Iberoamericano de Adsorción. San Luis. Argentina. Del 3-5 mayo 2023.
- ❖ **7-**L. I. Gimenez, L. N. Jorge y J. M. Romero. “REMEDIACIÓN CON CASCARILLA DE ARROZ DE SUELOS CON DELTAMETRINA” . V Congreso Nac. De Ciencia y Tecnología Ambiental. Argentina y Ambiente 2023. 4to Simposio Iberoamericano de Adsorción. San Luis. Argentina. Del 3-5 mayo 2023.