

UCH-FC  
Q. Ambiental  
N 415  
C.1



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“EFECTO DE LA GRANULOMETRÍA SOBRE EL PROCESO DE  
ADSORCIÓN DE CARBARIL EN UN SUELO CHILENO”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de:

**Químico Ambiental**

**Ángelo Javier Neira Albornoz**

Director de Seminario de Título: M.Cs. Sylvia Copaja Castillo.

Co-Director de Seminario de Título: M.Cs. Héctor Bravo Vergara.

Marzo de 2015

Santiago – Chile

ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



## INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el candidato:

**ÁNGELO JAVIER NEIRA ALBORNOZ**

**“EFECTO DE LA GRANULOMETRÍA SOBRE EL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CARBARIL EN UN SUELO CHILENO”**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

### COMISIÓN DE EVALUACIÓN

M.Cs. Sylvia Copaja C.  
Director Seminario de Título

M.Cs. Héctor Bravo V.  
Co-Director Seminario de Título

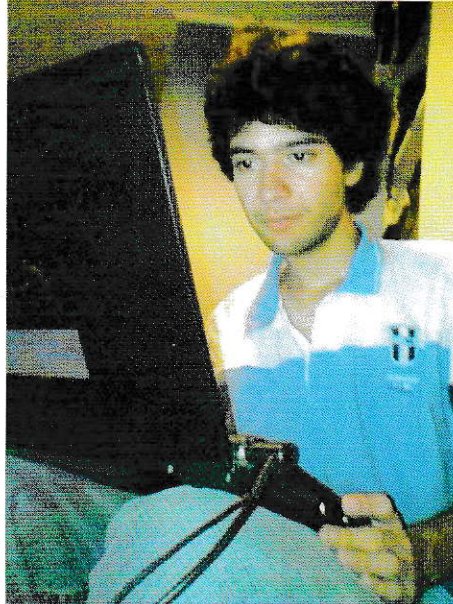
Dr. Richard Toro A.  
Presidente

Dra. Marcia Cazanga S.  
Corrector

Santiago de Chile, Marzo de 2015



## RESEÑA



Ángelo nació en Providencia, el 16 de octubre de 1990, siendo el primer hijo de Ángelo Neira y Leyla Albornoz, familia a la que pronto se sumaría Vanessa.

Cursó su educación básica en el colegio Anexo Brígida Walker y en el Instituto Nacional, donde continuó su enseñanza media.

El año 2009, ingresó a Química Ambiental en la Universidad de Chile, donde el tiempo daría la razón a una elección inicialmente aleatoria, gestándose su pasión por las ciencias ambientales el año 2010.

A futuro, pretende continuar estudios en química, en particular el área suelos con enfoque teórico-experimental. Y mientras se va haciendo camino, disfruta sus días leyendo, ejercitando y progresando en su segunda pasión, filosofía.

## AGRADECIMIENTOS

A los profesores Sylvia Copaja y Héctor Bravo, como a todos los integrantes del laboratorio de Química Orgánica y Ambiental, por los momentos y experiencias compartidos, tanto académicos como personales.

A los doctores Marcia Cazanga y Richard Toro, por sus observaciones, ideas interesantes y consejos durante las correcciones. Sus distintos enfoques no solo han sido un complemento a este trabajo, sino que han enriquecido mi conversión de discípulo a hombre de ciencia. Ciertamente, el tiempo fue breve, mas el agradecimiento es eterno.

A la doctora Cecilia Labbé y a Marisol Aravena, por su apoyo, comprensión y dedicación, y un monumental agradecimiento al profesor Víctor Vargas, cuya ayuda desinteresada ha sido para mí una muestra de bondad en este extraño mundo académico.

Finalmente, a la presencia de mi familia y amigos durante todo mi proceso formativo, pues han sabido calmar mis exacerbaciones y avivar mis pasiones en los momentos indicados. De entre ellos, un agradecimiento especial a Mitza, cuya existencia y permanencia a mi lado, simbolizan una pequeña y apacible isla en medio del eterno e inquieto océano.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS .....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS .....	VIII
RESUMEN.....	IX
SUMMARY .....	XI
<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. ANTECEDENTES GENERALES .....	1
1.1.1. <i>Plaguicidas.</i> .....	1
1.1.2. <i>Dinámica de plaguicidas en suelos.</i> .....	3
1.1.3. <i>Procesos de adsorción y desorción en suelos.</i> .....	4
1.2. ANTECEDENTES ESPECÍFICOS .....	8
1.2.1. <i>Suelo Alhué</i> .....	8
1.2.2. <i>Carbaril: Contexto nacional y dinámica ambiental</i> .....	10
1.2.3. <i>Aspectos e Impactos Ambientales significativos asociados a Carbaril</i> ....	13
1.3. CINÉTICA Y TERMODINÁMICA DE ADSORCIÓN. ....	14
1.3.1. <i>Modelos cinéticos</i> .....	14
1.3.2. <i>Isotermas de adsorción.</i> .....	14
1.3.3. <i>Histéresis</i> .....	18
1.4. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....	20
<b>II. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>22</b>
2.1. MUESTREO DEL SUELO .....	22
2.2. TAMIZADO DEL SUELO .....	24
2.3. LAVADO DE MATERIAL .....	25
2.4. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES .....	26
2.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SUELO .....	27
2.1. ANÁLISIS INSTRUMENTAL .....	29
2.1.1. <i>Determinación de longitudes de onda de excitación y emisión</i> .....	29
2.1.2. <i>Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector de Fluorescencia (HPLC-FD)</i> .....	30
2.1.3. <i>Curva de Calibración y figuras de mérito</i> .....	31
2.2. ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO .....	33

<b>III.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>39</b>
3.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS FRACCIONES DE SUELO .....	39
3.2.	ESPECTROS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN .....	45
3.3.	CURVA DE CALIBRACIÓN .....	46
3.4.	CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....	48
3.5.	PROCESO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN.....	59
3.5.1.	<i>Forma de las isotermas de adsorción.</i> .....	64
3.5.2.	<i>Interpretación macroscópica.</i> .....	68
3.5.3.	<i>Desorción e histéresis de Carbaril.</i> .....	70
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>75</b>
<b>V.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXOS .....</b>		<b>82</b>
	ANEXO A: MODELOS CINÉTICOS Y TERMODINÁMICOS.....	83
	ANEXO B: ANÁLISIS INSTRUMENTAL.....	90
	ANEXO C: FIGURAS DE MÉRITO. ....	93
	ANEXO D: VALIDACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO. ....	95
	ANEXO E: CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN ADSORBIDA. ....	101

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1.</b> CLASIFICACIÓN DE PLAGUICIDAS SEGÚN PELIGROSIDAD.....	3
<b>TABLA 2.</b> PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y TOXICOLÓGICAS DE CARBARIL .....	11
<b>TABLA 3.</b> REPRESENTACIÓN MATEMÁTICA DE LOS MODELOS CINÉTICOS APLICADOS.....	14
<b>TABLA 4.</b> MODELOS DE ADSORCIÓN Y TIPO DE ISOTERMA REPRESENTADA.....	17
<b>TABLA 5.</b> PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN .....	32
<b>TABLA 6.</b> TAMIZADO DEL SUELO ALHUÉ.....	39
<b>TABLA 7.</b> PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS (PARTE 1) ....	41
<b>TABLA 8.</b> PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE LAS FRACCIONES OBTENIDAS (PARTE 2) ....	42
<b>TABLA 9.</b> PROPIEDADES COMPARATIVAS SOLO FRACCIÓN < 2 MM .....	43
<b>TABLA 10.</b> FIGURAS DE MÉRITO .....	47
<b>TABLA 11.</b> CRITERIOS PARA LA BONDAD DEL AJUSTE .....	50
<b>TABLA 12.</b> PARÁMETROS ASOCIADOS A LOS MODELOS CINÉTICOS .....	51
<b>TABLA 13.</b> BONDAD DEL AJUSTE PARA LOS DISTINTOS MODELOS CINÉTICOS .....	51
<b>TABLA 14.</b> VALORES DE PH-KCL Y $\Delta$ PH.....	55
<b>TABLA 15.</b> CINÉTICA DE DESORCIÓN DE CARBARIL .....	58
<b>TABLA 16.</b> ANÁLISIS DE LAS ISOTERMAS OBTENIDAS .....	63
<b>TABLA 17.</b> TENDENCIAS OBSERVADAS EN LA ADSORCIÓN, DESORCIÓN E HISTÉRESIS .....	70

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> DINÁMICA DE PLAGUICIDAS EN EL MEDIOAMBIENTE .....	4
<b>FIGURA 2.</b> PROCESO DE ADSORCIÓN EN SUELOS .....	5
<b>FIGURA 3.</b> LOCALIZACIONES DEL SUELO ALHUÉ .....	9
<b>FIGURA 6.</b> TIPOS DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN .....	15
<b>FIGURA 7.</b> POSIBLES TIPOS DE ADSORCIÓN Y MODELOS ASOCIADOS .....	17
<b>FIGURA 8.</b> TIPOS DE HISTÉRESIS EN ADSORCIÓN .....	19
<b>FIGURA 9.</b> MAPA REFERENCIAL DEL SITIO DE MUESTREO .....	22
<b>FIGURA 10.</b> SITIO DE MUESTREO DEL SUELO ALHUÉ .....	23
<b>FIGURA 11.</b> METODOLOGÍA ESTUDIO CINÉTICO. ....	36
<b>FIGURA 12.</b> CURVA GRANULOMÉTRICA DEL SUELO ALHUÉ .....	40
<b>FIGURA 13.</b> FRACCIONES DE SUELO ALHUÉ .....	44
<b>FIGURA 14.</b> ELECCIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA DE EXCITACIÓN .....	45
<b>FIGURA 15.</b> ELECCIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA DE EMISIÓN .....	45
<b>FIGURA 16.</b> CURVA DE CALIBRACIÓN .....	46
<b>FIGURA 17.</b> MODELOS CINÉTICOS APLICADOS EN LA ADSORCIÓN DE CARBARIL .....	49
<b>FIGURA 18.</b> FISISORCIÓN DE CARBARIL EN PARTÍCULAS DEL SUELO .....	54
<b>FIGURA 19.</b> HIDRÓLISIS DE CARBARIL EN MEDIO ÁCIDO .....	56
<b>FIGURA 20.</b> HIDRÓLISIS DE CARBARIL EN MEDIO BÁSICO.....	57
<b>FIGURA 21.</b> ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LAS DISTINTAS FRACCIONES ANALIZADAS .....	59
<b>FIGURA 22.</b> ISOTERMAS DE DESORCIÓN DE LAS DISTINTAS FRACCIONES ANALIZADAS .....	60
<b>FIGURA 23.</b> ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE CARBARIL EN SUELO ALHUÉ .....	62
<b>FIGURA 24.</b> RESUMEN DE CARACTERÍSTICAS ENCONTRADAS EN LAS ISOTERMAS .....	67
<b>FIGURA 25.</b> PORCENTAJE DE ADSORCIÓN Y K <sub>d</sub> EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS .....	69
<b>FIGURA 26.</b> HISTÉRESIS Y POSIBLES EXPLICACIONES SEGÚN EL TAMAÑO DE PARTÍCULAS .....	74



## RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudió el efecto de la granulometría en los procesos de adsorción y desorción de Carbaril (plaguicida de amplio uso nacional) en el suelo Alhué (de uso agrícola). Para ello, se caracterizó el suelo a través de sus propiedades físicoquímicas y por medio de la comparación con registros públicos, se optimizó y validó el método analítico para la cuantificación de Carbaril por Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector de Fluorescencia (HPLC-FD) y, mediante experimentos en batch, se midió y analizó la cinética y las isothermas de adsorción/desorción del plaguicida en el suelo.

Los resultados obtenidos fueron analizados en términos del coeficiente de reparto suelo/solución ( $K_d$ ), porosidad, porcentaje adsorbido por fracción e histéresis asociada al ciclo de adsorción/desorción, con un bajo contenido de materia orgánica ( $\leq 1,2\%$ ). Los resultados muestran un aumento de la adsorción con la superficie específica del suelo, con variaciones de  $K_d$  desde 4,3 a 308 L/kg, y del porcentaje adsorbido desde 30 a 97%. Además, el sistema batch condiciona la forma de las isothermas de adsorción y la magnitud de la histéresis, debido a la dispersión por agitación y la estabilización por sedimentación de las partículas del suelo.

La fracción  $< 2,0$  mm (usada como referencia) presenta una adsorción menor a la suma de sus partes (fracciones individuales). Lo anterior sugiere que la variabilidad del tamaño de partículas favorece mecanismos oclusivos y estéricos, como el bloqueo de poros. Además, dicha variabilidad granulométrica favorece la magnitud de la histéresis, siendo mayor que en cualquiera de las fracciones analizadas.

Finalmente, se propone considerar la densidad real en la cuantificación de la textura, sobre todo en suelos cuya densidad difiera mucho del valor de referencia (2,65 kg/L), y dirigir luego el uso de Carbaril a suelos de textura arcillosa, con el fin de minimizar la probabilidad de contaminación a cuerpos de agua. Lo anterior representa una estrategia agrícola viable sobre todo para suelos con arcillas de tipo 2:1, como montmorillonita y vermiculita, que favorecen la retención de este plaguicida y minimizan su desorción.

De manera complementaria, futuras investigaciones podrían buscar la optimización de la adsorción para disminuir la infiltración sin reducir significativamente la capacidad autodepuradora del suelo, para lo cual se requiere comprender los mecanismos de hidrólisis e hidrólisis catalizada por arcillas.

## SUMMARY

In this research work the effect of particle size on adsorption and desorption of Carbaryl (pesticide broad national use) in Alhué soil (agricultural use) was studied. For this, the soil was characterized by its physicochemical properties and through comparison with public records, the analytical method for the quantification of Carbaryl for High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Detector (HPLC-FD) was optimized and validated and, by batch experiments, was measured and analyzed the kinetics and isotherms for adsorption / desorption of the pesticide in the soil.

The results were analyzed in terms of the soil-water partition coefficient ( $K_d$ ), porosity, adsorbed percentage by fraction and hysteresis associated with the cycle of adsorption/desorption, with a low content of organic matter ( $\leq 1.2\%$ ). The results show an increase in adsorption with soil specific surface, with  $K_d$  variations from 4.3 to 308 L/kg, and variations in adsorbed percentage from 30-97%. Moreover, the batch system determines the shape of adsorption isotherms and the hysteresis magnitude due to dispersion by stirring and the stabilization by sedimentation of the soil particles.

The <2.0 mm fraction (used as reference) showed a less batch adsorption than the sum of its parts (individual fractions). This suggests that the variability in particle size induces steric and occlusive mechanisms, such as pore blockage. Further, such particle size variability promotes the hysteresis magnitude, still higher than in any of the analyzed fractions.

Finally, it is proposed to consider the particle density in the texture quantifying, especially in soils whose density differ significantly from reference value (2.65 kg / L), and then lead the use of Carbaryl to clay soils, in order to minimize the water pollution

risk. This represents a viable agricultural strategy, especially for soils with 2:1 clay as montmorillonite and vermiculite, favoring the retention of this pesticide and minimizing its desorption.

Additionally, future research might seek to optimize adsorption to reduce infiltration without a significant reduction of the self-purification capacity of soil, for which requires understanding the mechanisms of hydrolysis and catalyzed hydrolysis by clays.

## I. INTRODUCCIÓN.

### 1.1. Antecedentes Generales.

#### 1.1.1. Plaguicidas.

Los plaguicidas son sustancias, generalmente sintéticas y orgánicas, cuya función es mejorar la productividad silvoagrícola, enfocándose en minimizar efectos indeseados, como el control de plagas, y/o en maximizar efectos positivos, como el desarrollo de los cultivos.

Para lograr su finalidad, los plaguicidas actúan a nivel metabólico, afectando positiva o negativamente al organismo receptor. Es por esta razón que dos factores importantes de los plaguicidas son su persistencia (asimilación y posterior biodegradación, según sea el caso) y especificidad (para afectar solo a las especies de interés, con el menor impacto posible sobre las demás).

Los primeros plaguicidas sintetizados implicaron efectos nocivos a gran escala, debido principalmente a la incerteza científica (falta de estudios y datos históricos asociados a su aplicación a corto y largo plazo), así como también al desequilibrio de los ciclos tanto a nivel trófico como biogeoquímico (alta persistencia y toxicidad).

De los plaguicidas utilizados, los compuestos orgánicos son los más estudiados en la interacción plaguicida-suelo, debido a sus propiedades fisicoquímicas y sus efectos toxicológicos, ya que dichas características implican una mayor biodegradabilidad y bioacumulación, e incerteza en la actividad biológica (Colin y col, 2010).

Los primeros plaguicidas orgánicos utilizados fueron los organoclorados, caracterizados por su alta estabilidad frente a los procesos de degradación naturales

(biodegradación, hidrólisis, fotólisis), implicando una alta persistencia y, con ello, bajas dosis de aplicación. Sin embargo, con el tiempo esto fue visto como negativo, debido a que esta persistencia fomentaba su acumulación no solo en el suelo, sino que también en la biota (absorción y posterior biomagnificación), incorporándose a la cadena alimenticia, con efectos dañinos a la salud a largo plazo. Un ejemplo es el DDT, cuyos daños ecológicos fueron expuestos en el libro "Primavera Silenciosa", de Rachel Carson, con un enfoque tanto científico como social, dando inicio a los primeros movimientos ecologistas y derivando finalmente en la prohibición del uso de dicho compuesto.

El cuestionamiento del uso de plaguicidas organoclorados, y el desarrollo de plagas resistentes, llevó a la masificación de los plaguicidas organofosforados, la mayoría insecticidas, cuya persistencia es menor, aunque su toxicidad resulta ser mayor.

Finalmente, la toxicidad de los compuestos previamente mencionados condujo a la síntesis y aplicación de plaguicidas de tipo carbamato, debido a su baja estabilidad y su menor toxicidad. De estos, uno de los primeros y más representativo es Carbaril, comercializado como Sevin, cuyo uso aun se encuentra vigente.

Actualmente, en los plaguicidas se busca una baja persistencia, alta selectividad y alta efectividad a bajas dosis, siendo los más usados los insecticidas, debido a la gran velocidad de adaptación de los insectos frente a estos agroquímicos.

Por otra parte, en 1950 el Programa Internacional de Seguridad Química (IPCS) propuso una clasificación de plaguicidas según su peligrosidad (Tabla 1), basada en la dosis necesaria para matar a la mitad de una población de ratas de prueba ( $DL_{50}$  para rata). Esta clasificación es utilizada desde entonces por la Organización Mundial de la Salud (OMS):

**Tabla 1.** Clasificación de plaguicidas según peligrosidad.

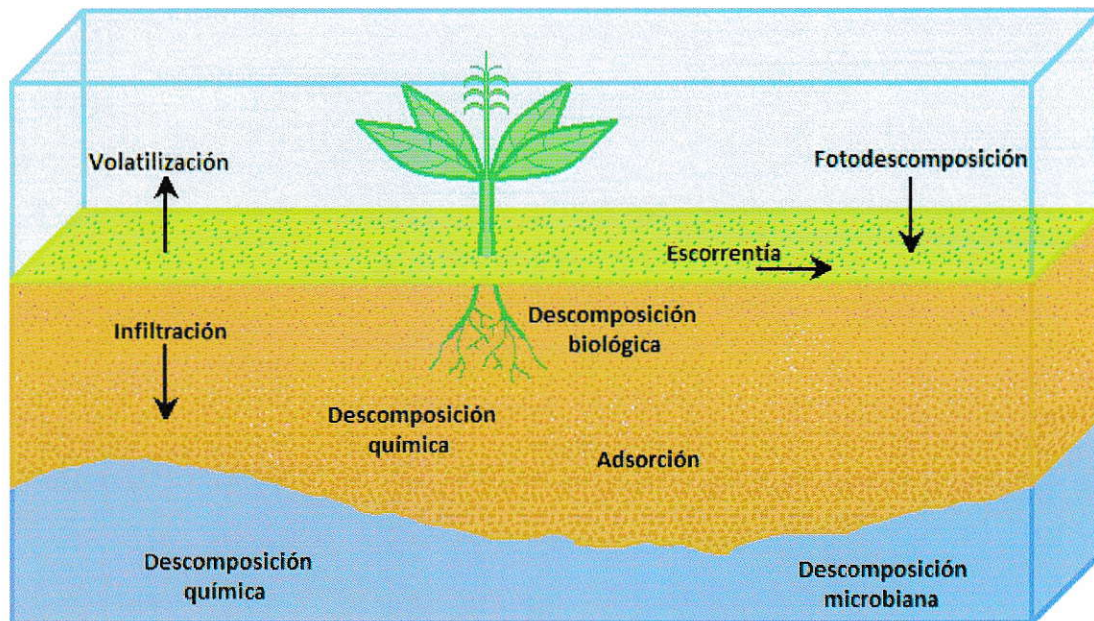
Clase	Peligrosidad	DL <sub>50</sub> para rata, mg/kg peso corporal			
		Vía oral		Vía dérmica	
		Sólidos	Líquidos	Sólidos	Líquidos
Ia	Extremadamente peligroso	≤ 5	≤ 20	≤ 10	≤ 40
Ib	Altamente peligroso	5 - 50	20 - 200	10 - 100	40 - 400
II	Moderadamente peligroso	50 - 500	200 - 2000	100 - 1000	400 - 4000
III	Ligeramente peligroso	> 500	> 2000	> 1000	> 4000

### 1.1.2. Dinámica de plaguicidas en suelos.

El suelo es la sección superior de la corteza terrestre (litósfera). Es objeto de investigación debido a las necesidades agrícolas y, como consecuencia, a la posible contaminación del mismo, ambos enfoques íntimamente relacionados.

La dinámica de los plaguicidas en el suelo se basa en su interacción con los distintos reservorios (suelo, solución suelo, atmósfera), y la degradación química y biológica que ocurre en el proceso (Figura 1). Si bien el ingreso o salida de un plaguicida al suelo y su tiempo de persistencia son procesos de tipo físico (no hay cambios en la cantidad de sustancia, solo en su distribución), el fundamento de los mismos es químico, siendo útil el análisis estructural del compuesto, pues determina dos procesos importantes (Frank, 1993):

- **Distribución** (difusión, volatilidad, solubilidad). Involucra la acumulación o el transporte del compuesto.
- **Reactividad** (degradación química y biológica). Refleja la variación en la cantidad total de compuesto.



**Figura 1.** Dinámica de plaguicidas en el medioambiente.

Estas características dependen, tanto de las propiedades químicas del plaguicida como de las características del suelo y del entorno local, resultando de particular interés la movilidad dentro del suelo. Esta se relaciona con la interacción suelo-solución suelo, y es estudiada a partir de los procesos de difusión, advección, dispersión, absorción y adsorción/desorción, involucrados en la cinética del plaguicida.

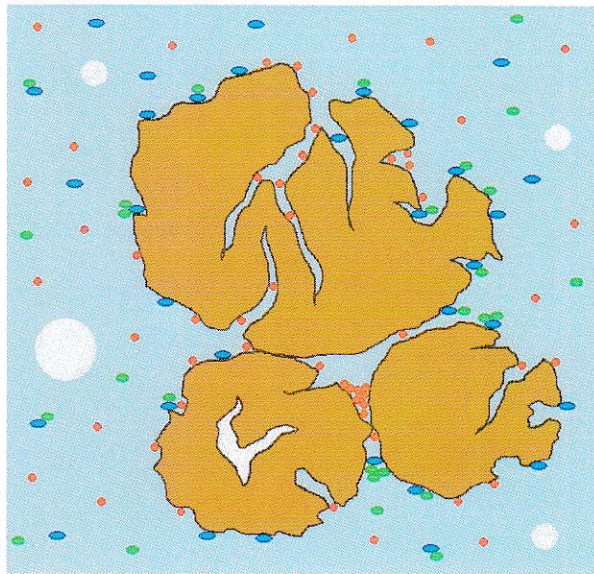
Luego, la importancia de estos procesos radica en determinar la posible infiltración del plaguicida hacia cuerpos de agua subterráneos, como también a la retención en el suelo, por lo que adsorción y desorción se vuelven los más relevantes a estudiar.

### **1.1.3. Procesos de adsorción y desorción en suelos.**

La adsorción consiste en la interacción entre la superficie de las partículas del suelo (fase sólida, adsorbente) y el plaguicida (adsorbato), produciéndose un complejo



adsorbente-adsorbato debido a interacciones electrostáticas (adsorción por intercambio iónico), fuerzas de Van der Waals (fisisorción, proceso reversible) o formación de enlaces químicos (quimisorción, proceso irreversible). La desorción, por otro lado, corresponde al proceso opuesto, donde el producto a desorber puede ser el compuesto original (fisisorción, intercambio iónico), o bien, un producto de degradación del mismo catalizado por la formación del complejo adsorbente-adsorbato (quimisorción).



**Figura 2.** Proceso de adsorción en suelos.

El proceso de adsorción/desorción depende de numerosos factores, tanto del sistema real en el cual ocurre (suelo, solución suelo), como del tratamiento de la muestra y condiciones iniciales (metodología). Estos determinan la afinidad, selectividad, sitios disponibles del suelo hacia los distintos tipos de adsorbato, accesibilidad y disponibilidad del adsorbato a los sitios de adsorción (superficie efectiva de adsorción), velocidad del proceso de adsorción. Para clarificar estos factores, pueden identificarse cinco fuentes principales (Mestanza, 2012):

- **Propiedades del adsorbente:** Composición química y mineralógica; Contenido de materia orgánica (MO); Superficie específica; Humedad; Distribución, tamaño y estado de poros; Granulometría; Estructura.
- **Propiedades del adsorbato:** Solubilidad en la solución; Estructura química; Tamaño molecular; Naturaleza iónica.
- **Propiedades de la solución:** pH; Temperatura; Naturaleza (tensión superficial); Fuerza iónica.
- **Presencia de varias especies:** Competencia entre adsorbatos.
- **Condiciones de contacto:** Concentración inicial de adsorbato en la solución; Concentración inicial de adsorbato en el adsorbente; Relación masa de adsorbente/cantidad de analito en solución; Relación volumen de solución/masa de adsorbente; Tipo de sistema (cerrado, abierto).

Los factores anteriormente mencionados influyen, a nivel macroscópico, en el coeficiente de partición suelo/solución suelo ( $K_d$ ) y en la velocidad con que se alcanza el estado de equilibrio (si es que existe). El coeficiente  $K_d$  es de suma importancia para comprender la termodinámica del sistema, pues representa una constante de equilibrio condicional (no intrínseca) que engloba las distintas variables del sistema real y depende fuertemente del contenido, tamaño y tipo de materia orgánica e inorgánica presentes en el suelo.

Para determinar  $K_d$ , se requiere conocer la concentración adsorbida ( $q_{eq}$ ) y la concentración en solución en condiciones de equilibrio ( $C_{eq}$ ), a saber:

$$K_d = \left( \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \right)$$

En la adsorción de compuestos orgánicos, sin embargo, suele utilizarse el coeficiente de partición carbono orgánico/solución suelo,  $K_{oc}$ , debido a que la mayor parte de la adsorción suele ocurrir en la componente orgánica del suelo. De esto, se obtiene una mayor facilidad comparativa del proceso de adsorción de distintos plaguicidas, o bien, de distintos suelos, lo que resulta válido solo si la adsorción en la materia orgánica es representativa del proceso. En caso contrario (componente inorgánica relevante), las propiedades del suelo vuelven preferible el uso de  $K_d$ , independiente de la naturaleza del plaguicida (Beltrán y col, 1995).

Para evitar conflictos entre la utilización de  $K_d$  o  $K_{oc}$ , se incorpora el uso del porcentaje adsorbido, que representa la cantidad de plaguicida que ha sido adsorbida por determinado suelo, y que internaliza de esta manera la naturaleza del mismo. Para ello, se requiere conocer la concentración inicial agregada ( $C_0$ ) y la concentración en solución en el equilibrio ( $C_{eq}$ ):

$$\%ads = 100 * \left( \frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right)$$

El proceso de adsorción, en términos físicos, puede ser afectado por la granulometría del suelo, dependiente de la estructura y la textura del mismo. Mientras que la primera guarda relación con la interacción entre las distintas partículas que componen el suelo (aglomeración, dispersión), la segunda indica la distribución de dichas partículas, referida al porcentaje de arena (diámetro entre 0,05 y 2 mm), limo (diámetro entre 0,002 y 0,05 mm) y arcilla (diámetro < 0,002 mm). Así, la granulometría resulta de particular interés, pues es un parámetro relevante al momento de determinar la cinética

y termodinámica del proceso de adsorción (el tamaño de las partículas afecta la difusión del solvente y la superficie específica por unidad de masa y/o volumen), y es modificable mediante el arado en caso de buscarse su optimización, con posibles efectos tanto positivos (ej. mayor adsorción en suelo, menor infiltración) como negativos (ej. posible aumento de la persistencia).

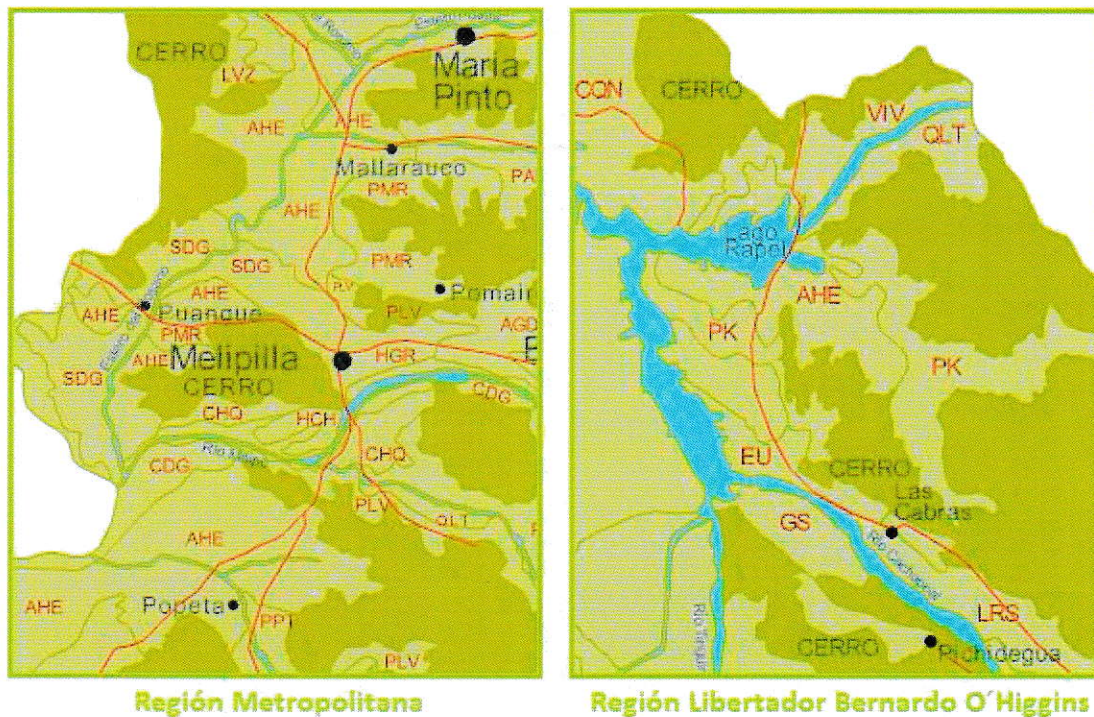
## **1.2. Antecedentes específicos.**

### **1.2.1. Suelo Alhué.**

Para este estudio se seleccionó el suelo Alhué, pues presenta una fácil accesibilidad, alta variabilidad granulométrica, bajo %MO y fertilidad.

El suelo Alhué es un suelo del orden inceptisol, procedente de cenizas volcánicas de tipo pumicítico. Se encuentra en las regiones Metropolitana y Libertador Bernardo O'Higgins, distribuido ampliamente (CNR, 1981), siendo los sitios de muestreo más comunes (CTSyc, Universidad de Talca):

- Sectores de Mallarauco y Puangue, alrededor de Estero del Rosario, y Popeta.
- Sector Las Cabras, colindante al lago Rapel.



**Figura 3.** Localizaciones del suelo Alhué (AHE en el mapa) (CTSyC).

El suelo Alhué se compone principalmente de haloisita, cuya cantidad aumenta a menor tamaño de partícula. Contiene también mezcla de montmorillonita y vermiculita, que confiere a este suelo una baja densidad real (Besoain, 1985). Posee una CIC baja ( $< 12,3$  meq/100 g suelo) y muy poco variable, y una alta saturación de bases. A pesar de su origen volcánico, posee un 0,3% de óxidos de hierro en el horizonte superficial, el cual no muestra relación con las propiedades químicas y físicas del suelo.

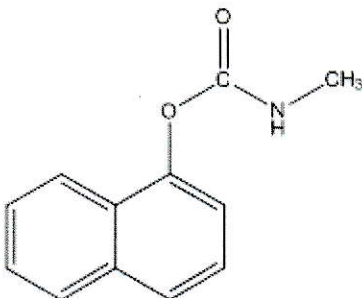
Entre sus propiedades fisicoquímicas, se encuentran un bajo contenido de materia orgánica ( $MO < 1\%$ ), baja densidad aparente (propio de suelos de origen volcánico) y alta homogeneidad de sus propiedades. Esto permite observar la variación de la adsorción en función de la granulometría sin interferentes por la naturaleza del plaguicida (alta afinidad a la MO), y sin variaciones significativas (alta homogeneidad).

### 1.2.2. Carbaril: Contexto nacional y dinámica ambiental.

En Chile, la regulación en el uso de plaguicidas le corresponde al Servicio Agrícola y Ganadero (SAG). Según este organismo, es en la VI región donde se concentra el mayor uso de plaguicidas (SAG, 2008). Entre estos, predomina la serie 2000, compuesta de fungicidas y bactericidas (en general de naturaleza inorgánica), seguida de la serie 1000, compuesta de insecticidas, rodenticidas y acaricidas (generalmente orgánicos).

De la serie 1000, los compuestos más usados son insecticidas, ya que el control de insectos es complejo y poco específico debido a su persistencia y habilidad de coevolucionar con las plantas y otras especies de insectos. Un ejemplo de esto es la resistencia generada por el mosquito *Anopheles* (malaria) hacia el DDT, un plaguicida organoclorado (Namountougou y col, 2012).

Entre los insecticidas más utilizados en Chile, se encuentra Carbaril (1-naftil-N-metilcarbamato)(figura 4), representando el 1,12% de la cantidad total de compuestos usados (SAG, 2008). Además, este insecticida es el único presente en la norma NCh N°1.333, sobre la calidad del agua para riego, lo que vuelve más relevante el estudio de su dinámica en los distintos reservorios ambientales.



**Figura 4.** Estructura del Carbaril (1-naftil N-metilcarbamato).

Su mecanismo de acción se basa en la inhibición de la enzima acetilcolinesterasa (AChE), impidiendo la hidrólisis del neurotransmisor acetilcolina, cuyo aumento de concentración genera espasmos musculares y finalmente la muerte (Jeon y col, 2013). Este proceso es reversible para los carbamatos, entre ellos Carbaril. Esto asegura una baja peligrosidad, aunque no guarda relación con sus propiedades teratogénicas, productos de degradación, u otros factores, dependientes de sus propiedades fisicoquímicas y toxicológicas (Tabla 2).

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas y toxicológicas de Carbaril (EPA, 2004; Xu, 2000; NCh N°1333).

Tipo de Propiedad	Propiedad	Valor
<b>Fisicoquímicas</b>	Densidad	1,23 g/mL (20 °C)
	Presión de vapor	<0,01 hPa (25 °C)
	Solubilidad en agua	40 mg/L (25 °C)
	logK <sub>ow</sub>	2,36
	Punto de fusión	142 - 146 °C
	Estado físico (25 °C)	Sólido blanco
<b>Toxicológicas</b>	LD <sub>50</sub> ingesta oral (rata)	500 - 850 mg/kg
	LD <sub>50</sub> inhalación (rata)	206,1 mg/L aire
	Clase (ver tabla 1)	III (ligeramente peligroso)

En cuanto a la dinámica de Carbaril en el medioambiente, sus propiedades fisicoquímicas suponen una acumulación en agua y/o suelo, con una retención moderada en este último, debido a su carácter lipofílico y su baja solubilidad en agua (Tabla 2). Sin embargo, la retención dependerá de las características físicas y químicas del suelo y solución suelo. En un sentido físico, la movilidad de Carbaril, y por lo tanto la probabilidad de infiltración a los cuerpos de agua subterráneo, depende de la difusión de Carbaril en fase acuosa dentro del suelo, favorecida básicamente por la

porosidad del suelo y la solubilidad del plaguicida en agua, y desfavorecida por la afinidad del plaguicida hacia las partículas del suelo, sobre todo el contenido y tipo de arcilla y los componentes orgánicos (Gunasekara, 2007). Por otro lado, en un sentido químico la probabilidad de infiltración del Carbaril se ve afectada por la degradación del mismo, por efecto de la luz (fotólisis), del pH (hidrólisis ácida), oxidación y también por la presencia de microorganismos (biodegradación) (SsRH, 2005).

Entre los antecedentes que explican la necesidad de estudiar la dinámica de Carbaril se encuentran sus usos y las implicancias de los mismos.

Carbaril se utiliza como insecticida para la protección de árboles frutales, cultivos, plantas de jardín, césped y mascotas (EPA, 2004).

Entre las implicancias del uso de Carbaril está la contaminación de suelos por acumulación del plaguicida, pudiendo incluso lixiviar hasta aguas subterráneas. Ejemplo de esto último es la presencia de este plaguicida en el río Tinguiririca, cuya concentración si bien se encuentra bajo la norma chilena ( $70 \mu\text{g/L}$ , NCh N°1.333), está por sobre lo óptimo según la Unión Europea ( $0,10 \mu\text{g/L}$ , RD 140/2003). Esto sugiere que su movilidad logró alcanzar cuerpos de agua subterráneos, donde luego fue transportado hacia el río, o bien fue arrastrado por escorrentía desde lugares agrícolas aledaños (Gallardo, 2010).

Por último, la importancia de estudiar el efecto de la granulometría en la dinámica de Carbaril en el suelo radica en minimizar la infiltración del plaguicida y aumentar su retención en el suelo, donde se mantendrá inactivo. Luego, si bien lo anterior se logra aumentando la adsorción, esta también afecta negativamente la capacidad de autodepuración del suelo. En este aspecto, con la finalidad de no saturar al sistema, es importante considerar las vías de degradación de Carbaril, principalmente la hidrólisis,



producto del pH de la solución suelo y de la catálisis por formación de enlaces arcilla-plaguicida (Sánchez y Sánchez, 1985; Huang y col., 1995). Dicha posibilidad catalítica del suelo determina su poder de amortiguación, y si logra ser potenciada, permite al suelo aceptar una mayor cantidad de plaguicida sin afectar a otros reservorios.

### **1.2.3. Aspectos e Impactos Ambientales significativos asociados a Carbaril.**

A pesar de la baja persistencia de Carbaril en los reservorios suelo y agua, y su alta efectividad en el control de plagas, su uso debe ser controlado, pues podría implicar efectos imprevistos a nivel tanto de ecosistema como en la salud de quienes empleen este plaguicida.

Se han demostrado efectos negativos producto del uso de Carbaril en animales no blanco, por ejemplo, en la reproducción y desarrollo embrionario de organismos acuáticos como *Lymnaea acuminata*, un caracol de agua dulce (Gunesakara, 2007).

La concentración de Carbaril requerida para lograr efectos negativos en la biota está sujeta al tamaño y complejidad de la misma, siendo del orden de los  $\mu\text{g/L}$  para la pulga de agua, camarones y caracoles de agua dulce, y del orden de los  $\text{mg/L}$  para los peces. Por otro lado, los animales más resistentes al Carbaril son las aves.

Debido a que su toxicidad se ha demostrado mucho mayor en animales acuáticos que en animales terrestres, se ha sugerido su uso únicamente en suelos, minimizando la posibilidad de alcance de cuerpos de agua. Sin embargo, otro problema del uso de Carbaril es su alta toxicidad en las abejas, con valores de  $\text{DL}_{50}$  de 1,5 a 26,5  $\mu\text{g}$  por abeja, lo que requiere un control aun mayor en su uso (Xu, 2000).



### 1.3. Cinética y termodinámica de adsorción.

#### 1.3.1. Modelos cinéticos (Ho y McKay, 1998; Qiu y col, 2009).

Para estudiar la dinámica de Carbaril en el suelo Alhué, se utilizarán los siguientes modelos cinéticos, explicados en detalle en el Anexo A.

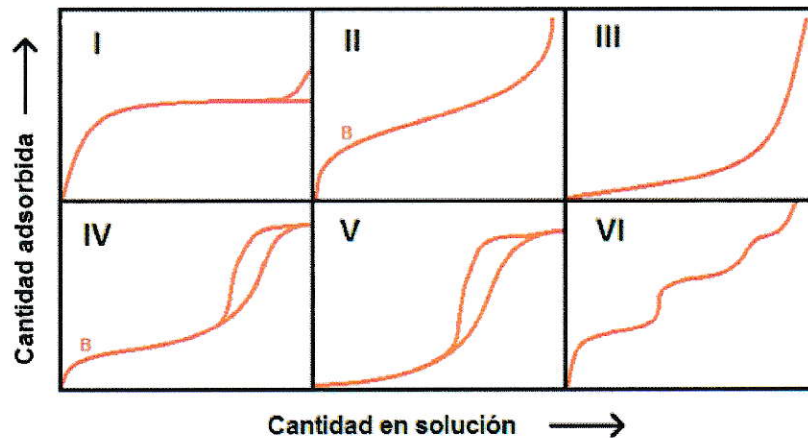
**Tabla 3.** Representación matemática de los modelos cinéticos aplicados.

Modelo	Forma no lineal	Forma linealizada
<b>Morris-Weber</b>	$q(t) = C + k_{id} * \sqrt{t}$	
<b>Pseudo 1°orden</b>	$q(t) = -q_{eq} (e^{-k_1 t} - 1)$	$\ln(q_{eq} - q(t)) = \ln(q_{eq}) - k_1 t$
<b>Pseudo 2° orden</b>	$q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1}$	$\left(\frac{t}{q(t)}\right) = \left(\frac{1}{q_{eq}^2 k_2}\right) + \left(\frac{1}{q_{eq}}\right) * t$
<b>Elovich</b>	$q(t) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1)$	$q(t) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$

Los modelos presentados son ampliamente utilizados en estudios cinéticos en suelos, siendo el modelo Morris-Weber útil para mecanismos de difusión, los modelos pseudo 1° y pseudo 2° orden aplicables en mecanismos de adsorción con estado de equilibrio, y el modelo de Elovich un buen predictor de tendencias en mecanismos de adsorción carentes de equilibrio.

#### 1.3.2. Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción describen la relación entre la cantidad de analito adsorbido y en solución. Su forma depende, a modo general, del analito, la superficie de adsorción y la porosidad. Para la fisorción, la IUPAC define 6 tipos de isoterma:



**Figura 6.** Tipos de isoterma de adsorción (IUPAC, 1985).

Estas isotermas, de difícil interpretación experimental, son explicadas por patrones de carácter general (IUPAC, 1983; Balbuena y Gubbins, 1993):

- **Isoterma Tipo I:** Típica de adsorbente microporosos (diámetro < 2 nm). La tendencia superior presenta dos casos: Existe un máximo si la adsorción está limitada por la accesibilidad de la solución suelo (y del analito) a la superficie de adsorción, debido al pequeño tamaño de los poros; o bien, sigue aumentando si existen o se generan algunos macroporos sin limitaciones difusivas ni estéricas importantes.
- **Isoterma Tipo II:** Típica de adsorbentes macroporosos (diámetro > 50 nm) o no porosos. Su límite superior estará delimitado por el tipo de interacción física predominante: monocapa o multicapa. El punto B muestra el instante en que la monocapa se completa, y posterior a este comienza el llenado de la(s) multicapa(s), con una fuerte interacción adsorbente-adsorbato.
- **Isoterma Tipo III:** Poco común, similar a la isoterma tipo II, aunque sin el punto B, indicando una interacción adsorbente-adsorbato similar a la interacción

adsorbato-adsorbato, sin saturación observable de la monocapa. Típica de adsorbentes macroporosos o no porosos.

- **Isoterma Tipo IV:** Equivalente a una isoterma tipo II para adsorbentes mesoporosos (diámetro entre 2 y 50 nm). De igual interpretación que esta, posee un límite de adsorción debido al tamaño intermedio de poros.
- **Isoterma Tipo V:** Equivalente a la isoterma tipo III, aunque para adsorbentes mesoporosos, con una concentración adsorbida límite.
- **Isoterma Tipo VI:** De tipo escalonada muy poco común, que incorpora interacciones relativamente fuertes por pasos. Así, cada paso equivale al punto B de las isotermas de tipo II y IV, con lo cual puede conocerse la capacidad de adsorción aproximada de cada capa observada.

Para el análisis cuantitativo de cada caso, se cuenta con numerosos modelos tanto teóricos como empíricos (Limousin y col, 2007; Foo y Hameed, 2010; Khalfaoui y col, 2007). En este trabajo, se utilizan según el siguiente esquema interpretativo:

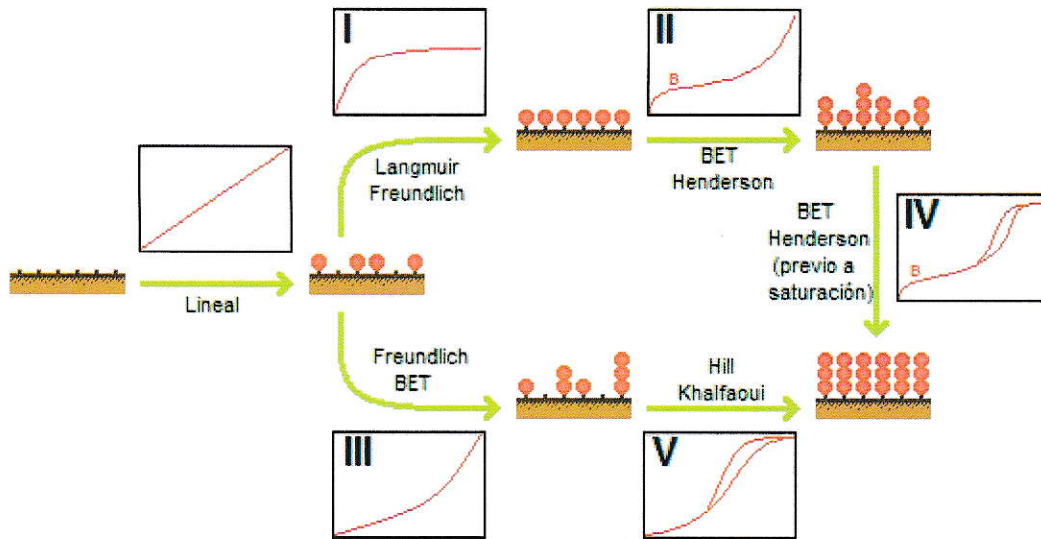


Figura 7. Posibles tipos de adsorción y modelos asociados.

El sentido físico de cada modelo mencionado (Figura 7) es explicado en el Anexo A. Sus representaciones matemáticas se exponen en la siguiente tabla.

Tabla 4. Modelos de adsorción y tipo de isoterma representada.

Modelo	Ecuación asociada	Isotermas representadas
Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_{max} * K_L * C_{eq}}{1 + K_L * C_{eq}}$	I
Freundlich	$q_{eq} = K_F * C_{eq}^{1/n}$	I y III
BET	$q_{eq} = \frac{q_m * K_{BET} * C_{eq}}{[C_s - C_{eq}] \left\{ 1 + [K_{BET} - 1] * \frac{C_{eq}}{C_s} \right\}}$	II, III y IV (previo a la saturación)
Henderson	$q_{eq} = \left( \frac{-\ln \left( 1 - \frac{C_{eq}}{C_m} \right)}{A} \right)^{1/n}$	II y IV (previo a la saturación)
Hill	$q_{eq} = \frac{q_H * (C_{eq})^n}{K_D + (C_{eq})^n}$	V
Khalfaoui	$q_{eq} = \frac{q_m * \left[ \left( \frac{C_{eq}}{C_m} \right)^n + 2 * \left( \frac{C_{eq}}{C_m} \right)^{2n} \right]}{1 + \left( \frac{C_{eq}}{C_m} \right)^n + \left( \frac{C_{eq}}{C_m} \right)^{2n}}$	V

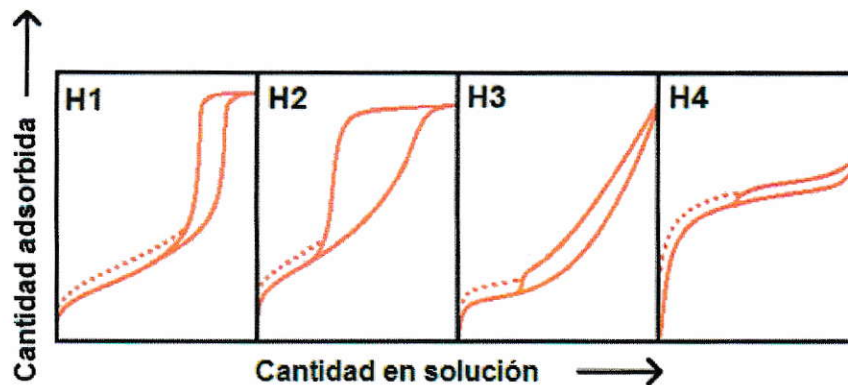
### 1.3.3. Histéresis.

La histéresis en suelos ocurre cuando la desorción no depende únicamente de la cantidad adsorbida, sino que también de cómo se produjo la adsorción, es decir, la historia del sistema. Esto implica la inexistencia de un estado de equilibrio global (Naumov, 2009).

La histéresis puede ser verdadera (procesos de fisisorción) o aparente (quimisorción, degradación química y/o efecto matriz), siendo los mecanismos más importantes de la verdadera (Thommes, 2010; Landers y col, 2013):

- **Deformación irreversible de los poros del adsorbente**, donde la histéresis depende de la distribución del tamaño de poros, su morfología, tamaño y estado (conectados, no conectados).
- **Condensación/evaporación capilar**, donde el llenado de los poros genera diferencias de presión y, con ello, transiciones de fase líquido-gas y viceversa, con un desfase en el vaciado, alterando la concentración de adsorbato.
- **Formación de estados metaestables**, lo que supone cambios significativos de presión, potencial químico, y/o temperatura a nivel local (dentro de los mesoporos).

La IUPAC define cuatro tipos diferentes de histéresis:



**Figura 8.** Tipos de histéresis en adsorción (IUPAC, 1985).

Las interpretaciones IUPAC para las distintas formas de histéresis son:

- **H1:** Representativa de sistemas conformados por aglomerados de geometría aproximadamente esférica, con una distribución regular del tamaño de poros.
- **H2:** Propia de adsorbentes conformados por partículas de tamaño, forma y distribución de poros poco definidos, o desordenados estructuralmente. Consiste, por lo tanto, en el tipo de histéresis más difícil de interpretar.
- **H3:** Se produce generalmente en adsorbentes con partículas tipo lámina que producen poros con forma de hendidura.
- **H4:** Está asociada a adsorbentes con poros estrechos (microporos) con forma de hendidura.

La línea punteada en la figura 8 corresponde a histéresis a bajas concentraciones, lo que podría deberse a la hinchazón de poros no rígidos (mecanismo de deformación de poros), o a la fisorción irreversible del analito (formación de estados metaestables).

A modo de cuantificar el fenómeno de histéresis, en base a interpretaciones ya existentes (Poggi-Varaldo y col, 2002), se propone la siguiente ecuación:

$$H = \left( \frac{100}{n} \right) \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{eq(des)} - q_{eq(ads)}}{q_{eq(des)}} \right)_i$$

Donde  $q_{eq(des)}$  y  $q_{eq(ads)}$  son las concentraciones adsorbidas durante las  $n$  mediciones de desorción y adsorción, respectivamente, para cada concentración en solución  $C_{eq}$ .

Se propone este parámetro porque da cuenta, a grandes rasgos, de la magnitud de la histéresis, donde a medida que mayor sea la diferencia entre la cantidad adsorbida y desorbida, mayor será el valor de  $H$ .

Para sistemas reversibles ( $q_{eq(des)} = q_{eq(ads)}$ )  $H$  toma un valor de 0, mientras que a gran irreversibilidad ( $q_{eq(des)} \gg q_{eq(ads)}$ ),  $H$  tiene un valor de 100. En base a esto, a valores muy altos de  $q_{eq(des)}$ ,  $H$  se vuelve invariable, perdiendo poder comparativo. Sin embargo, en el resto de casos ( $H < 100$ ), representa la histéresis del ciclo adsorción/desorción (o loop de histéresis) completo, pues al englobar todos los datos empíricos, se obtiene un valor promedio del rango experimental trabajado.

#### **1.4. Hipótesis y objetivos.**

##### **Hipótesis.**

Los procesos de adsorción, desorción e histéresis de Carbaril en el suelo Alhué están condicionados por la granulometría del suelo.

##### **Objetivo general.**

Estudiar el efecto de la granulometría en las isothermas de adsorción y desorción de Carbaril y el proceso de histéresis en el suelo Alhué.



### **Objetivos específicos.**

1. Caracterizar el suelo Alhué mediante la determinación de su distribución granulométrica y, para cada fracción obtenida, pH, conductividad eléctrica, carbono orgánico, materia orgánica, densidad real y densidad aparente.
2. Optimizar el método analítico por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), con detector de fluorescencia, para la determinación de Carbaril.
3. Determinar el tiempo de equilibrio y la cinética de adsorción de Carbaril en el suelo Alhué y analizar la aplicabilidad de diversos modelos cinéticos, con enfoque estadístico, físico y químico.
4. Determinar la adsorción y desorción de Carbaril en el suelo Alhué en función del tamaño de partículas, como también la histéresis, y analizar la aplicabilidad de diversos modelos termodinámicos, con enfoque estadístico, físico y químico.
5. Analizar el efecto de la granulometría en los procesos de adsorción, desorción e histéresis.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS.

### 2.1. Muestreo del suelo.

El muestreo de suelos se realizó mediante la confección de una calicata, que consiste en una excavación de determinada profundidad y ciertas dimensiones, especificando la ubicación geográfica del sitio de estudio, junto con una descripción física del suelo y de la zona de muestreo.

Para este trabajo, el muestreo de suelo Alhué se realizó en enero de 2014, en el sector Las Cabras, por la ruta 66, en el km 18260.



Figura 9. Mapa referencial del sitio de muestreo (En rojo: Sector Las Cabras)

[maps/google.cl].

Al analizar el terreno, se observó una urbanización del sector, debido a la diferencia de años respecto al estudio usado como referencia, por lo cual se escogió el terreno que aparentemente posee menor perturbación antrópica.



**Figura 10.** Sitio de muestreo del suelo Alhué.

La toma de muestra se realizó en un área de 1 m<sup>2</sup>, a una profundidad de 0 - 10 cm mediante el uso de pala y una caja receptora, la cual se selló y se transportó al laboratorio de Química Orgánica y Ambiental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, donde se procedió a secar la muestra en bandejas de polietileno a temperatura ambiente.

Luego, se transfirió el suelo a una bandeja de plástico, donde se eliminaron grava, restos de mantillo, fauna edáfica y pedos, estos últimos moliéndolos con mortero de porcelana. Las raíces finas son abundantes, y no se logró extraerlas por completo.

Finalmente, en un recipiente plástico se procedió a mezclar para aumentar la homogeneidad y representatividad de las futuras muestras.

## **2.2. Tamizado del suelo.**

Para cumplir con la hipótesis de este trabajo, fue necesario fraccionar el suelo Alhué en función del tamaño de partículas. Para ello, se utilizó lo siguiente:

### Equipos:

- Tamizadora (Humboldt Mfg)
- Balanza de precisión (Acculab V-600)

### Materiales:

- Fuente plástica.
- Batería de tamices de distinta luz de malla (2000, 1700, 1000, 850, 500, 355, 212, 106, 63 y 53 µm de diámetro).
- Palas.
- Vaso precipitado de 1 L.
- Vasos plásticos con tapa (uno por cada fracción).
- Base para tamices

### Procedimiento experimental:

Se masó 1 kg de suelo ( $m_{total}$ ) en el vaso precipitado, para luego tamizarlo de mayor a menor luz de malla, mediante una columna de tamices, primero de 2000 a 850 mm, luego de 500 a 212 mm y finalmente de 106 a 53 mm, durante 30 minutos cada una.

Cada fracción de suelo retenida en los distintos tamices fue masada ( $m_{fracción}$ ) y traspasada a un vaso plástico con tapa.

El porcentaje asociado a cada fracción se determinó tanto para el suelo sin tamizar, como para el suelo tamizado a 2 mm:

$$\text{Porcentaje obtenido} = \left( \frac{m_{fracción}}{m_{total}} \right) * 100$$

$$\text{Porcentaje corregido (< 2mm)} = \left( \frac{m_{fracción}}{m_{total} - m_{>2mm}} \right) * 100$$

Donde  $m_{>2mm}$  corresponde a la masa de la fracción de diámetro mayor a 2 mm.

### **2.3. Lavado de material.**

Con la finalidad de minimizar las fuentes de error no estadístico, se realizó un lavado del material para todas las fases de este trabajo, a saber:

- Se lavó el material a usar con agua potable.
- Luego, se lo lavó con detergente Extran alcalino (Merck).
- Posteriormente, se lavó con agua potable, agua destilada, agua desionizada grado Milli-Q y metanol (este último solo cuando el material pueda contener residuos de pesticida), exactamente en el orden mencionado.
- Se dejó secar el material para su uso posterior.

## 2.4. Preparación de soluciones.

### Equipos:

- Balanza analítica (Shimadzu AUX 220).
- Balanza de precisión (Acculab V-600)

### Materiales:

- Espátula.
- Matracas de aforo de 10 mL, 100 mL, 1 L.
- Micropipeta 100 – 1000  $\mu$ L (Brand).
- Puntas azules.
- Filtros Munktell grado 292, diámetro 125 mm.

### Reactivos:

- Cloruro de calcio dihidrato Merck p. a.
- Dicromato de potasio Merck p. a.
- Sulfato de Hierro (II) Merck p. a.
- Oxalato de sodio Merck p. a.
- Carbaril Sigma Aldrich 99% pureza.
- Carbaril comercial Anasac, pureza 12,75%.
- Ácido oxálico Merck p. a.
- Agua desionizada grado Milli-Q.
- Acetonitrilo Merck grado HPLC.

### Procedimiento experimental:

Las soluciones de cloruro de calcio 0,01 M, cloruro de potasio 1 M, dicromato de potasio 0,1667 M, sulfato de hierro (II) 1 M y oxalato de sodio saturado fueron preparadas según metodologías descritas por Sadzawka y col. (2006).

Para los estándares de Carbaril Sigma Aldrich 99% pureza, se preparó primero un estándar de 100 mg/L, masando 0,1 g de Carbaril y aforando a 100 mL con acetonitrilo. A partir de este, se preparó un estándar de 10 mg/L mediante dilución 1:10 en acetonitrilo. Finalmente, se preparó un tercer estándar de 1 mg/L con otra dilución 1:10 en acetonitrilo, a partir de la solución de 10 mg/L.

Los estándares de Carbaril comercial fueron preparados de manera similar a los anteriores. Primero, se masó 0,0784 g de Carbaril comercial y se aforó a 100 mL con agua desionizada, agitando fuertemente, para obtener un estándar de 100 mg/L. Este fue diluido en proporción 1:10 en agua desionizada, tres veces seguidas (dilución final de 1:1000) hasta obtener un estándar de 100 µg/L.

Para el Ácido oxálico 0,01 M, se masó 0,9003 g de  $H_2C_2O_4$  y se aforó a 1 L con agua desionizada.

La solución stock de Carbaril comercial se preparó masando 7,8431 g de Carbaril comercial (Anasac) y aforando a 1 L con agua desionizada, agitando fuertemente. Luego, se eliminó el precipitado mediante filtración con filtros Munktell grado 292, diámetro 125 mm, y se aforó nuevamente, repitiendo el procedimiento hasta que dejó de observarse precipitado (en este caso, se filtró 3 veces). Finalmente, la concentración de la solución stock se determinó por HPLC, tomando alícuotas que se diluyeron en un factor de 1000.

## **2.5. Caracterización fisicoquímica del suelo.**

La caracterización del suelo se realizó según las metodologías descritas por Sadzawka y col., 2006. La finalidad de caracterizar el suelo Alhué está en comparar los resultados

obtenidos con valores de referencia (CNR, 1981), analizar el efecto de la granulometría en estas propiedades y tener un mayor control de las metodologías posteriores.

- **Textura:** Determinada mediante el Método de la pipeta, de interés solo en la fracción tamizada a 2 mm. Permite conocer de manera aproximada la distribución de las partículas dentro del suelo, y comparar con los resultados obtenidos mediante el tamizado.
- **pH:** Cuantificado en una suspensión suelo:solución en relación 1:2,5. Se utilizan como solución agua desionizada y  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. Esto permite tener un control de los procesos de adsorción/desorción, al dar cuenta de la probabilidad de hidrólisis.
- **Conductividad Eléctrica:** Se mide en una suspensión suelo:agua desionizada en relación 1:2,5. La conductividad eléctrica permite estimar la significancia de la presencia de iones en el proceso de adsorción/desorción.
- **Factor Humedad:** La determinación de la humedad del suelo por diferencia de peso permite realizar las correcciones de masa para la determinación de materia orgánica, densidad real y masa de adsorbente (estudios de adsorción/desorción).
- **Densidad Aparente:** Determinada masando el suelo en una probeta de cierto volumen. Permite considerar el volumen utilizado por las fases líquida, sólida y gaseosa del suelo, para determinar porosidad ( $\phi$ ) y su posible efecto en la cinética y termodinámica.



- **Densidad Real:** Cuantificada mediante el desplazamiento de volumen generado por el agua introducida a cierta masa de suelo. De presentar variaciones significativas, se podría suponer que las distintas fracciones de suelo poseen diferente composición mineralógica y/o naturaleza (materia orgánica o inorgánica) y/o cantidad de poros no conectados.
  
- **Materia Orgánica:** Se mide mediante el método de Walkley-Black. De interés en cada fracción, debido a la naturaleza orgánica del Carbaril, los resultados obtenidos en los estudios cinético y termodinámico estarán estrechamente relacionados con la variación en el contenido de materia orgánica en las muestras. Su cuantificación permite seleccionar aquellas fracciones de suelo que minimicen el efecto de la materia orgánica, al presentar contenidos similares entre sí.

## **2.1. Análisis Instrumental.**

### **2.1.1. Determinación de longitudes de onda de excitación y emisión.**

Para optimizar las condiciones de trabajo en HPLC-FD, se determinaron las longitudes de onda de excitación y emisión a las cuales se tenga la máxima señal. Esto permitió maximizar la sensibilidad del detector de fluorescencia.

#### Equipos:

- Espectrofotómetro UV de doble haz (Shimadzu UV-1800).
- Espectrofluorescencia de Recuento de Fotonos (ISS, Modelo PC1)

#### Materiales:

- Cubeta de cuarzo.

#### Reactivos:

- Estándares de Carbaril 99% pureza (1 mg/L y 10 mg/L).

#### Procedimiento experimental:

Se realizó un barrido de la absorbancia en función de la longitud de onda (excitación), con la finalidad de obtener la longitud de onda máxima de excitación ( $\lambda_{ex}$ ). Para ello, se utilizan las soluciones de Carbaril de 10 y 1 mg/L en el espectrofotómetro UV.

Posteriormente, se realizó un barrido de la emisión en función de la longitud de onda, a la  $\lambda_{ex}$  determinada anteriormente, para obtener la longitud de onda máxima de emisión ( $\lambda_{em}$ ). En este caso, se utiliza la solución de Carbaril 10 mg/L en el Espectrofluorescencia de Recuento de Fotones.

### **2.1.2. Cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector de Fluorescencia (HPLC-FD).**

La técnica de HPLC-FD es descrita en el Anexo B. Las condiciones de trabajo para los análisis por esta técnica fueron:

- **Fase móvil:** Acetonitrilo (0,6 mL/min) y Ácido oxálico 0,01 M (0,4 mL/min).
- **Elución:** Isocrática.
- **Desgasificador:** Waters In-Liner Degasser AF.
- **Bomba:** Binaria (Binary HPLC Pump, Waters 1525).
- **Columna:** Atlantis C18, 3,9 x 150 mm (DN x largo), 5  $\mu$ m (tamaño de partícula).

- **Horno:** 30 °C (TCM Heater 1).
- **Cámara de inyección:** Inyección manual con válvula de loop.
- **Detector:** Fluorescencia (Multiλ Fluorescence Detector, Waters 2475).
- **Condiciones del detector:**  $\lambda_{ex} = 220 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 327 \text{ nm}$  (ver Sección 3.2).
- **Software:** Empower.

### 2.1.3. Curva de Calibración y figuras de mérito.

#### Equipos:

- HPLC-FD.

#### Materiales:

- Tubos Eppendorf.
- Micropipeta de 100 – 1000  $\mu\text{L}$  (Brand).

#### Reactivos:

- Estándares de Carbaril comercial (1 mg/L y 100  $\mu\text{g/L}$ ).

#### Procedimiento experimental:

La curva de calibración se realizó con Carbaril comercial en lugar de Carbaril 99% pureza, para evitar o minimizar algún posible efecto matriz del producto comercial.



**Tabla 5.** Preparación de la curva de calibración.

Solución usada	Volumen solución (µL)	Volumen agua desionizada (µL)	Concentración (µg/L)
Estándar de Carbaril comercial de 1 mg/L	800	200	800
	600	400	600
	400	600	400
	300	700	300
	200	800	200
	150	850	150
Estándar de Carbaril comercial de 100 µg/L	1000	0	100
	800	200	80
	600	400	60
	400	600	40
	200	800	20

Obtenida la curva de calibración, la concentración  $C_n$  de las muestras se determinó a partir del área del pico cromatográfico asociado:

$$\text{Curva de calibración: } \text{Área} = m * C_n + i$$

$$C_n = \left( \frac{\text{Área} - i}{m} \right)$$

La validación del método a partir de la curva de calibración se realizó mediante las figuras de mérito, que son descritas en el Anexo C. Para su determinación, se tiene:

- **Exactitud:** Para cuantificar las posibles diferencias entre ambas presentaciones del plaguicida (Sigma Aldrich y comercial), se comparó la señal de ambas a concentraciones baja (40 µg/L), media (100 µg/L) y alta (400 µg/L). La exactitud se determinó mediante el error relativo ( $E_{rel}$ ), considerando como valor real la señal obtenida en los estándares puros.

- **Precisión:** La precisión se analizó en base a dos parámetros: Repetibilidad y Reproducibilidad. Para el primero, se utilizó el coeficiente de variación (CV) con las áreas asociadas a las distintas concentraciones de la curva de calibración.

Para la reproducibilidad, se comparó la señal obtenida a concentraciones baja (40 µg/L), media (100 µg/L) y alta (400 µg/L), variando el día de la medición. Para ello, se utilizaron las muestras con las cuales se realizó la curva de calibración (Día 1), y se midió su área a los 5 y 29 días de realizada la primera medición, mediante CV y  $E_{rel}$ , este último respecto a la señal obtenida el día 1.

- **Límites de Detección (LD) y Cuantificación (LC):** Se determinó la desviación estándar de la concentración ( $s_c$ ), y luego se aplicaron las ecuaciones correspondientes (Long y Winefordner, 1983).

## 2.2. Estudio cinético y termodinámico.

El estudio cinético se dividió en dos secciones: Primero, se estudió la adsorción de Carbaril en el suelo Alhué en función del tiempo. Luego, a las mismas muestras utilizadas en la adsorción, se les realizó el estudio de desorción en los tiempos tales que se alcanzó un equilibrio de adsorción.

### Equipos:

- Balanza analítica (Shimadzu AUX 220).
- pH-metro-conductímetro (Hanna HI 9813).
- Agitador orbital (Already Enterprise Inc. DSR-28004).
- Centrífuga (Boeco U-320)

Materiales:

- Frascos plásticos con tapa.
- Espátula.
- Micropipeta de 1 – 10 mL (Brand).
- Tubos de centrifuga de 15 mL.
- Jeringas plásticas de 5 mL.
- Filtros PVDF para jeringa de 0,22  $\mu\text{m}$ .
- Tubos Eppendorf.

Reactivos:

- Solución de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M
- Solución stock de Carbaril comercial.

Procedimiento experimental para el estudio cinético:

Se masó 1 g de suelo Alhué ( $m_{\text{suelo}}$ ) tamizado a 2 mm en frasco plástico.

Se adicionó un volumen ( $V_0^{\text{ads}}$ ) de 10 mL de solución stock de Carbaril (de concentración  $C_0^{\text{ads}}$ ), y se dejó agitando por 3, 6, 9, 15, 18, 24, 48 y 72 horas, a temperatura ambiente. Se realizó el procedimiento dos veces para cada tiempo de agitación.

Se transfirió la solución a tubos de centrifuga, para luego centrifugar las soluciones a 3500 rpm por 30 minutos.

Se tomó con jeringa 7 mL de la solución centrifugada ( $V_{\text{out}}^{\text{ads}}$ ), se filtró con la membrana de 0,22  $\mu\text{m}$ , se transfirió a tubos Eppendorf (dos por muestra, a modo de analizar la homogeneidad de la concentración en solución) y se midió la concentración ( $C_{\text{eq}}^{\text{ads}}$ ). Lo sobrante fue utilizado para medir el pH, y así tener una certeza cualitativa del efecto del proceso de hidrólisis.

Se regresó el suelo y solución residuales del tubo de centrifuga al frasco donde se realizó la adsorción, y se procedió con el estudio de desorción.

Se tomaron las muestras previamente tratadas con solución de Carbaril comercial a tiempos de agitación de 18, 24, 48 y 72 horas, y se adicionó 7 mL de solución de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M (volumen utilizado, además, para desplazar la masa de suelo aun retenida en los tubos de centrifuga) para obtener un volumen final de 10 mL ( $V_0^{\text{des}}$ ). Se dejaron los frascos agitando por 18, 24, 48 y 72 horas.

Se centrifugó la solución a 3500 rpm por 30 minutos, se filtró el sobrenadante y se transfirió a tubos Eppendorf, siguiendo el mismo procedimiento del estudio de adsorción. Se midió la concentración en solución ( $C_{\text{eq}}^{\text{des}}$ ) y el pH de la solución sobrante.

Para determinar las condiciones iniciales del sistema, se repitió el procedimiento anterior con agua desionizada sin Carbaril comercial, a modo de cuantificar una posible desorción desde el suelo sin haberlo saturado antes de Carbaril. En este caso también se determinó el pH.

Para determinar la posible pérdida de concentración de Carbaril (hidrólisis, tratamiento de la muestra), se repitió el procedimiento con solución stock de Carbaril, pero sin suelo. También se determinó el pH.

Lo anterior se aprecia en el siguiente esquema:

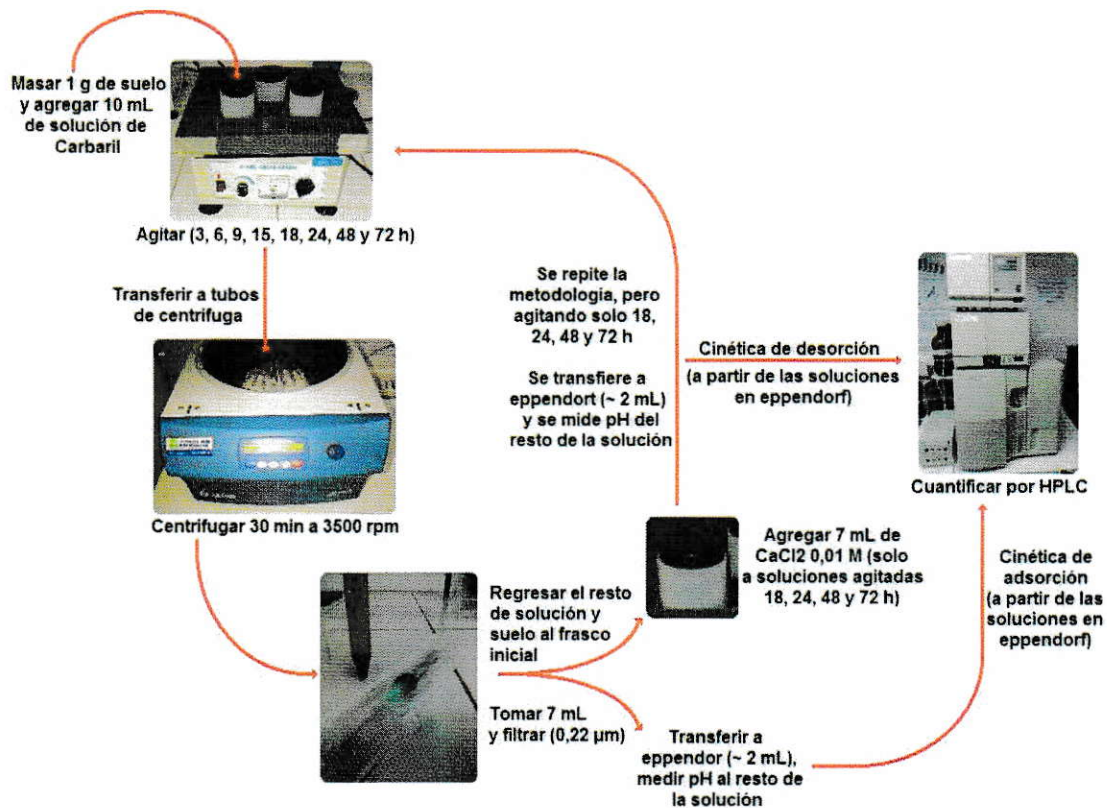


Figura 11. Metodología estudio cinético.

Asumiendo que la diferencia de concentración obtenida en la solución se debe únicamente a la adsorción de Carbaril en el suelo, y no a la movilidad ni la reactividad del mismo (ej. degradación), la concentración de Carbaril adsorbido,  $q^{ads}$ , estará determinada por:

$$q^{ads} = \frac{V * C_{ads}}{m_{suelo}} = \frac{V * (C_0^{ads} - C_{eq}^{ads})}{m_{suelo}}$$

Sin embargo, debido a la probabilidad de hidrólisis, el valor de  $q$  es una concentración adsorbida condicional. Luego, la concentración desorbida condicional ( $q^{des}$ ) estará determinada por:

$$q^{des} = \frac{V_0^{des} * (C_0^{des} - C_{eq}^{des})}{m_{suelo}}$$



Donde  $C_0^{\text{des}}$  es la concentración inicial de Carbaril en el estudio de desorción, la cual está dada por la concentración total existente en el sistema al iniciar el estudio, es decir, la concentración inicial adsorbida ( $C_{0(\text{ads})}^{\text{des}}$ ) y en solución ( $C_{0(\text{sol})}^{\text{des}}$ ), a saber:

$$C_0^{\text{des}} = C_{0(\text{ads})}^{\text{des}} + C_{0(\text{sol})}^{\text{des}} \quad \text{Con} \begin{cases} C_{0(\text{ads})}^{\text{des}} = C_{\text{ads}} = (C_0^{\text{ads}} - C_{\text{eq}}^{\text{ads}}) \\ C_{0(\text{sol})}^{\text{des}} = C_{\text{eq}}^{\text{ads}} \left( \frac{V_0^{\text{ads}} - V_{\text{out}}^{\text{ads}}}{V_0^{\text{des}}} \right) \end{cases}$$

Así:

$$C_0^{\text{des}} = C_0^{\text{ads}} - C_{\text{eq}}^{\text{ads}} + C_{\text{eq}}^{\text{ads}} \left( \frac{V_0^{\text{ads}} - V_{\text{out}}^{\text{ads}}}{V_0^{\text{des}}} \right) = C_0^{\text{ads}} + C_{\text{eq}}^{\text{ads}} \left( \frac{V_0^{\text{ads}} - V_{\text{out}}^{\text{ads}}}{V_0^{\text{des}}} - 1 \right)$$

Obteniéndose finalmente que:

$$q^{\text{des}} = \frac{V_0^{\text{des}} * \left( C_0^{\text{ads}} + C_{\text{eq}}^{\text{ads}} \left( \frac{V_0^{\text{ads}} - V_{\text{out}}^{\text{ads}}}{V_0^{\text{des}}} - 1 \right) - C_{\text{eq}}^{\text{des}} \right)}{m_{\text{suelo}}}$$

#### Procedimiento experimental para el estudio termodinámico:

Se masó 1 g de suelo Alhué ( $m_{\text{suelo}}$ ) tamizado a 2 mm, 1,7 – 2,0 mm, 0,5 – 0,85 mm, 0,355 – 0,212 mm, 0,053 – 0,063 mm y <0,053 mm.

Se adicionó un volumen ( $V_0^{\text{ads}}$ ) de 10 mL de solución stock de Carbaril (de concentración  $C_0^{\text{ads}}$ ), y se dejó agitando durante el tiempo determinado en el estudio cinético, a temperatura ambiente. Se realizó el procedimiento dos veces para cada fracción.

Se realizó el mismo tratamiento del estudio cinético de adsorción: centrifugando a 3500 rpm por 30 minutos, filtrando el sobrenadante y transfiriendo a tubos Eppendorf para la posterior cuantificación de Carbaril en solución. Además, se midió el pH de cada sobrenadante.

Para el proceso de desorción, fue realizado el mismo tratamiento del estudio cinético: se regresaron 3 mL del sobrenadante centrifugado al frasco en que se realizó la adsorción, y se agregaron 7 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M con tal de obtener 10 mL de solución. Se dejó agitando el mismo tiempo que la adsorción, de modo que la posible hidrólisis fuera equivalente.

Para el análisis y la interpretación de resultados, se compararon la bondad del ajuste y los parámetros obtenidos para los distintos modelos cinéticos en la fracción de referencia. Además, para obtener información sobre el tipo de suelo y la interacción arcilla-plaguicida, se determinó el pH-KCl (Sadzawka y col., 2006) con tal de obtener el  $\Delta\text{pH}$  (definido como la diferencia entre pH-KCl y pH- $\text{H}_2\text{O}$ ) y así estimar la carga predominante de los coloides.

Luego, se realizó el mismo procedimiento para el estudio de adsorción, comparando bondad del ajuste y parámetros obtenidos para cada fracción analizada, mediante regresión no lineal, utilizando los modelos teóricos y empíricos adecuados según el tipo de isoterma obtenido. Por otro lado, se determinaron el coeficiente de partición suelo/solución suelo y el porcentaje de adsorción, para comparar la adsorción entre las distintas fracciones.

Finalmente, se utilizaron los valores asociados a cada isoterma para analizar la histéresis por fracción, basada en el parámetro H.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

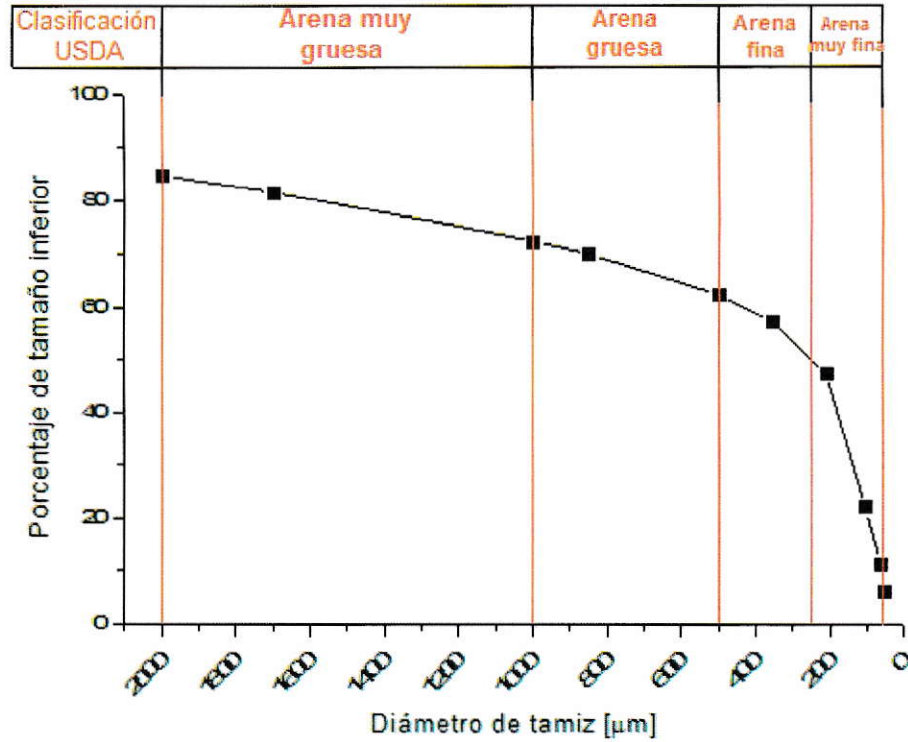
#### 3.1. Caracterización de las fracciones de suelo.

Una vez tamizado el suelo Alhué se obtienen los siguientes resultados para las distintas fracciones.

Tabla 6. Tamizado del suelo Alhué.

Rango tamizado ( $\mu\text{m}$ )	Porcentaje obtenido	Porcentaje corregido (< 2 mm)	Clasificación USDA de las partículas ( $\mu\text{m}$ )
> 2000	15,3 $\pm$ 1,6	-	Grava (> 2000)
1700 – 2000	3,1 $\pm$ 0,4	3,6 $\pm$ 0,6	Arena muy gruesa (1000 – 2000)
1000 – 1700	9,0 $\pm$ 0,5	10,7 $\pm$ 0,6	
850 – 1000	2,4 $\pm$ 0,3	2,83 $\pm$ 0,4	Arena gruesa (500 – 1000)
500 – 850	7,7 $\pm$ 0,5	9,1 $\pm$ 0,5	Arena fina (250 – 500)
355 – 500	5,1 $\pm$ 0,2	5,8 $\pm$ 0,3	
212 – 355	9,8 $\pm$ 0,6	11,5 $\pm$ 0,6	Arena muy fina (50 – 250)
106 – 212	25,6 $\pm$ 1,8	30,3 $\pm$ 2,6	
63 – 106	10,8 $\pm$ 2,8	12,7 $\pm$ 3,1	
53 – 63	5,0 $\pm$ 1,1	5,9 $\pm$ 1,4	Limo + Arcilla (< 50)
< 53	6,1 $\pm$ 2,4	7,2 $\pm$ 2,8	

El porcentaje obtenido da cuenta de la alta homogeneidad del suelo Alhué, tal y como se menciona en el "Estudio de Suelos del Proyecto Maipo" (CNR, 1981), usado como referencia. El porcentaje corregido (< 2 mm), es utilizado para comparar la textura obtenida por el método de tamizado y el método de la pipeta, respecto a los valores de referencia.



**Figura 12.** Curva granulométrica del suelo Alhué (Porcentaje de tamaño inferior corresponde al suelo con un diámetro menor o igual al diámetro de tamiz indicado).

La curva granulométrica del suelo Alhué presenta una clara tendencia hacia las partículas de mayor tamaño (arena), con un descenso drástico hacia las partículas de menor tamaño, obteniéndose un porcentaje de limo y arcilla menor al 10% en el suelo Alhué tamizado.

La caracterización de las distintas fracciones de suelo Alhué se presenta en las tablas 7 y 8.

**Tabla 7.** Propiedades fisicoquímicas de las fracciones obtenidas (parte 1).

Fracción ( $\mu\text{m}$ )	Humedad		Densidad (g/mL)		
	fh	%Hum	$\rho_{\text{ap}}$	$\rho_{\text{real}}$	Porosidad ( $\phi$ )
< 2000	1,02 ± 0,01	2,28 ± 0,01	1,00 ± 0,01	1,91 ± 0,13	0,50 ± 0,10
1700 – 2000	1,03 ± 0,01	2,80 ± 0,01	0,74 ± 0,01	1,49 ± 0,09	0,51 ± 0,08
1000 – 1700	1,03 ± 0,01	2,96 ± 0,01	0,77 ± 0,01	1,63 ± 0,10	0,53 ± 0,08
850 – 1000	1,03 ± 0,01	2,62 ± 0,01	0,78 ± 0,01	1,62 ± 0,10	0,53 ± 0,08
500 – 850	1,02 ± 0,01	2,41 ± 0,01	0,82 ± 0,01	1,72 ± 0,11	0,52 ± 0,09
355 – 500	1,02 ± 0,01	2,29 ± 0,01	0,84 ± 0,01	1,81 ± 0,13	0,53 ± 0,09
212 – 355	1,02 ± 0,01	2,06 ± 0,01	0,89 ± 0,01	1,96 ± 0,14	0,55 ± 0,09
106 – 212	1,02 ± 0,01	1,99 ± 0,01	0,97 ± 0,01	1,98 ± 0,14	0,51 ± 0,10
63 – 106	1,02 ± 0,01	1,66 ± 0,01	0,96 ± 0,01	2,02 ± 0,15	0,53 ± 0,10
53 – 63	1,02 ± 0,01	1,72 ± 0,01	1,04 ± 0,01	2,01 ± 0,14	0,50 ± 0,10
< 53	1,02 ± 0,01	1,84 ± 0,01	1,07 ± 0,01	2,09 ± 0,15	0,49 ± 0,11

Se observa que el contenido de humedad es similar entre las distintas fracciones, con una leve tendencia a disminuir a medida que disminuye el tamaño de las partículas. Tendencia contraria aunque poco significativa se observa para las densidades real y aparente, lo cual indica cambios en la porosidad y humedad, como también la posible presencia de poros aislados, sobre todo en las fracciones más gruesas.

Por otro lado, el valor de porosidad es un poco mayor a 50%, lo que indica un suelo de porosidad media a alta. Esto, sumado a la baja densidad aparente del mismo (entre 0,74 y 1,07 g/mL), denota un suelo arcilloso (1,05 – 1,10 g/mL y 51 – 55 % porosidad) y/o volcánico (0,85 g/mL) (Flores y Alcalá, 2010), lo cual se corresponde con las características del suelo Alhué (CNR, 1981; Besoain, 1985). Sin embargo, la porosidad permanece constante y la densidad se mantiene baja, independiente del tamaño de partícula, con lo cual ambas propiedades parecen no ser un indicador real del contenido de arcilla, que debería variar entre las distintas fracciones.

**Tabla 8.** Propiedades fisicoquímicas de las fracciones obtenidas (parte 2).

Fracción (µm)	pH (1:2,5 p/v)		CE (dS/m)	Materia Orgánica	
	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>		%C <sub>org</sub>	%MO
< 2000	6,9 ± 0,1	6,5 ± 0,1	0,17 ± 0,01	0,3 ± 0,2	0,5 ± 0,3
1700 – 2000	6,5 ± 0,1	6,4 ± 0,1	0,19 ± 0,01	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,2
1000 – 1700	6,8 ± 0,1	6,4 ± 0,1	0,17 ± 0,01	0,6 ± 0,1	1,0 ± 0,1
850 – 1000	6,8 ± 0,1	6,4 ± 0,1	0,16 ± 0,01	1,3 ± 0,3	2,2 ± 0,4
500 – 850	6,8 ± 0,1	6,4 ± 0,1	0,18 ± 0,01	0,7 ± 0,2	1,2 ± 0,3
355 – 500	6,8 ± 0,1	6,5 ± 0,1	0,19 ± 0,01	0,4 ± 0,2	0,7 ± 0,3
212 – 355	6,9 ± 0,1	6,5 ± 0,1	0,18 ± 0,01	0,7 ± 0,2	1,2 ± 0,3
106 – 212	7,0 ± 0,1	6,5 ± 0,1	0,15 ± 0,01	0,8 ± 0,2	1,3 ± 0,3
63 – 106	7,0 ± 0,1	6,5 ± 0,1	0,15 ± 0,01	0,6 ± 0,2	1,1 ± 0,3
53 – 63	6,9 ± 0,1	6,5 ± 0,1	0,17 ± 0,01	0,7 ± 0,1	1,2 ± 0,2
< 53	7,1 ± 0,1	6,6 ± 0,1	0,21 ± 0,01	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,2
Blanco	6,6 ± 0,1	5,3 ± 0,3	0,00 ± 0,01	-	-

Al comparar los valores de pH, se aprecia similitud entre las distintas fracciones, siendo todas de carácter neutro, con lo cual se esperaría una tasa de hidrólisis invariable para Carbaril en solución. En cuanto a la conductividad eléctrica, también existe cierta similitud, siendo la fracción < 53 µm la que posee una mayor CE, lo que podría suponer un contenido de sales levemente mayor a las demás fracciones.

Se destaca el bajo contenido de materia orgánica, con un máximo de 2,2% para la fracción 850 - 1000 µm, y un valor promedio de 0,5% (suelo tamizado a 2 mm), lo que permite el estudio del efecto de la granulometría con una baja participación de la materia orgánica en el proceso de adsorción (Beltrán y col, 1995).

Por otro lado, para las propiedades de la fracción tamizada a 2 mm (fracción de referencia), se tiene:

**Tabla 9.** Propiedades comparativas solo fracción < 2 mm.

Propiedad	Obtenido		Referencia: Alhué (Santa Inés)
Profundidad muestra suelo (cm)	0 – 10		0 – 14
Textura	<u>Tamizado (%<sub>C</sub>)</u> 92,8% arena 7,2% limo + arcilla	<u>Método de la pipeta</u> 60,2% arena 29,2% limo 10,6% arcilla	<u>Método de la pipeta</u> 78,1% arena 13,7% limo 8,2% arcilla
Carbono orgánico (%)	0,3 ± 0,2		0,5
Materia orgánica (%)	0,5 ± 0,3		0,9
Densidad aparente (g/mL)	1,00 ± 0,01		1,2

Las distintas propiedades determinadas exhiben similitud con el suelo de referencia “Alhué (Santa Inés)” (CNR, 1981), exceptuando la textura por tamizado. Sin embargo, las texturas por método de la pipeta y de referencia, son similares entre sí.

Lo anterior muestra una alta dependencia metodológica en la determinación de la textura, donde las grandes diferencias pueden deberse a la morfología de las partículas (no esfericidad), o bien, a la incerteza entre ambos métodos debido a las suposiciones del método de la pipeta (la densidad real del suelo, de 1,9 g/mL, es mucho menor a la supuesta, de 2,65 g/mL) y a la falta de tratamiento en el tamizado (del tipo coagulación/dispersión).

Finalmente, para los análisis de adsorción/desorción, se escogen aquellos suelos que cumplan dos criterios: similitud de pH y similitud de %MO (incluyendo al suelo tamizado a 2,0 mm). El criterio de similitud de pH es satisfecho por todas las fracciones tamizadas, siendo determinante el contenido de materia orgánica para la elección de las fracciones a utilizar.

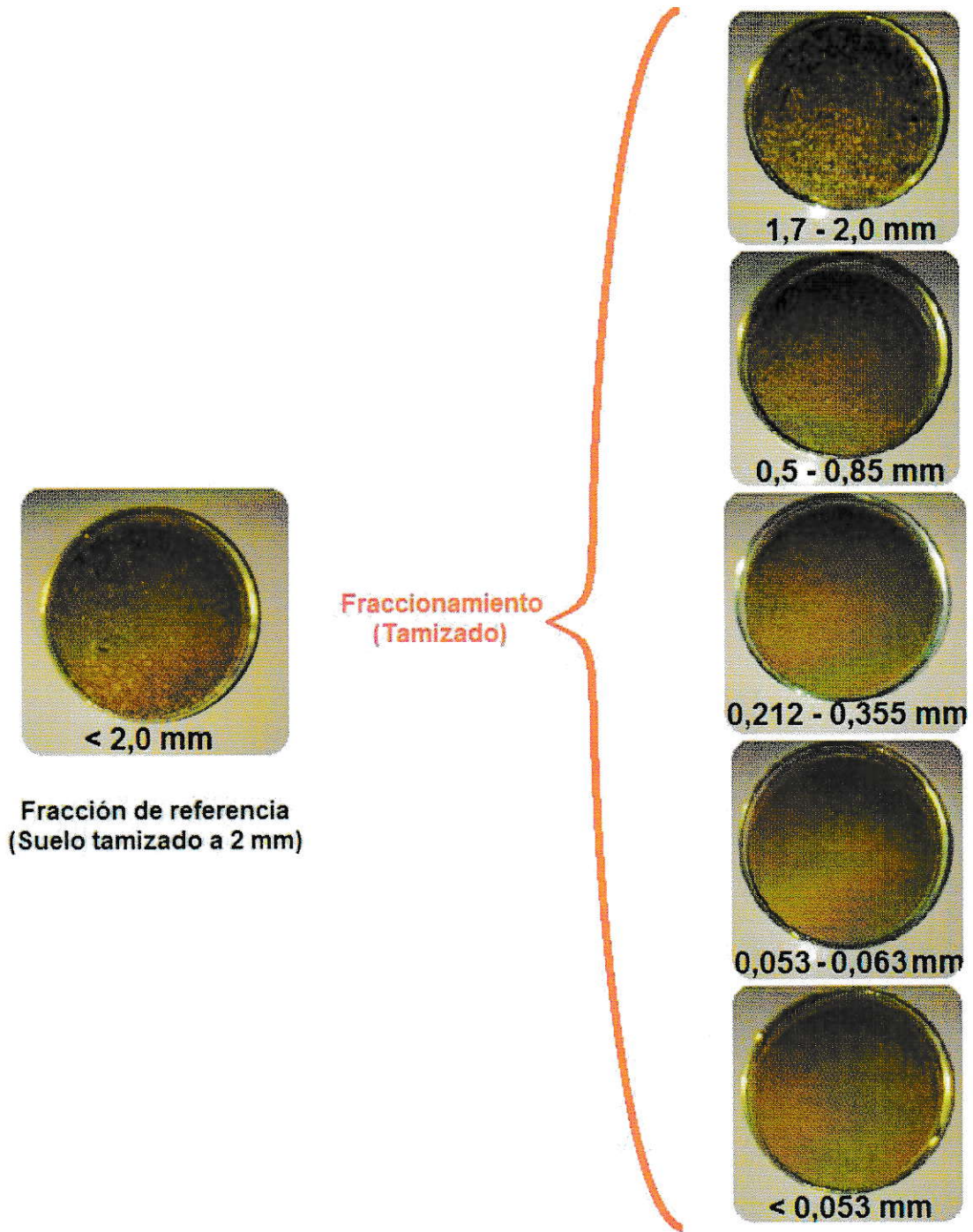


Figura 13. Fracciones de suelo Alhué.



### 3.2. Espectros de absorción y emisión.

Para la elección de las longitudes de onda de excitación y emisión, se analizan los espectros de absorción y emisión obtenidos para las muestras de Carbaril.

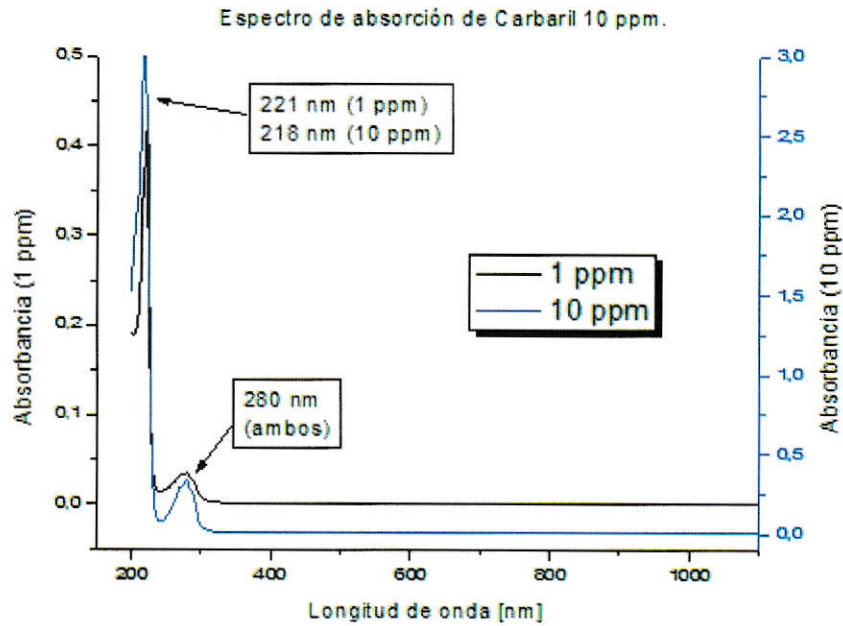


Figura 14. Elección de la longitud de onda de excitación.

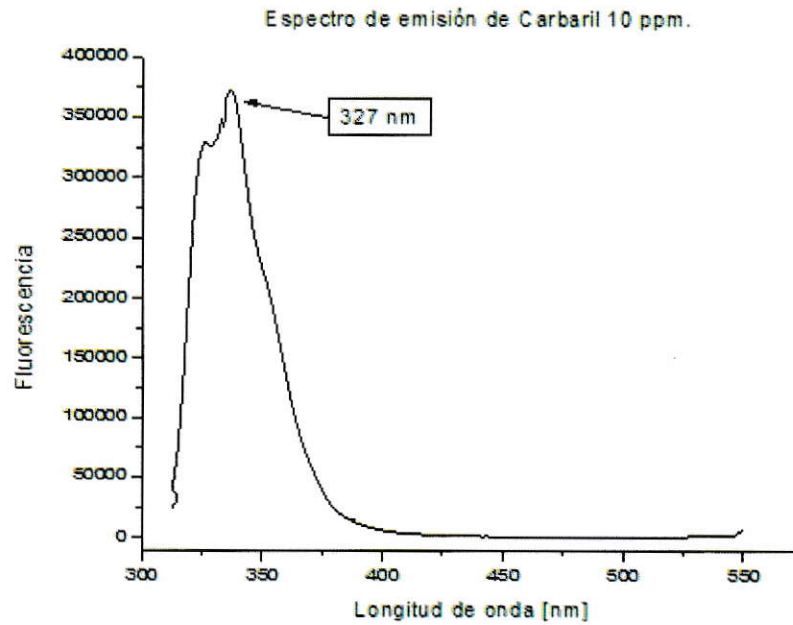


Figura 15. Elección de la longitud de onda de emisión.

Del análisis de las figuras 14 y 15, se escoge como longitud de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ) 220 nm, que es donde ocurre la máxima absorción. Por otro lado, la longitud de onda de emisión usada,  $\lambda_{em}$ , corresponde a 327 nm.

### 3.3. Curva de calibración.

Se realizaron 5 mediciones de cada punto de la curva, descartándose el valor de área a 800  $\mu\text{g/L}$ , debido a pérdida de linealidad. Se obtienen los siguientes resultados (95% de confianza).

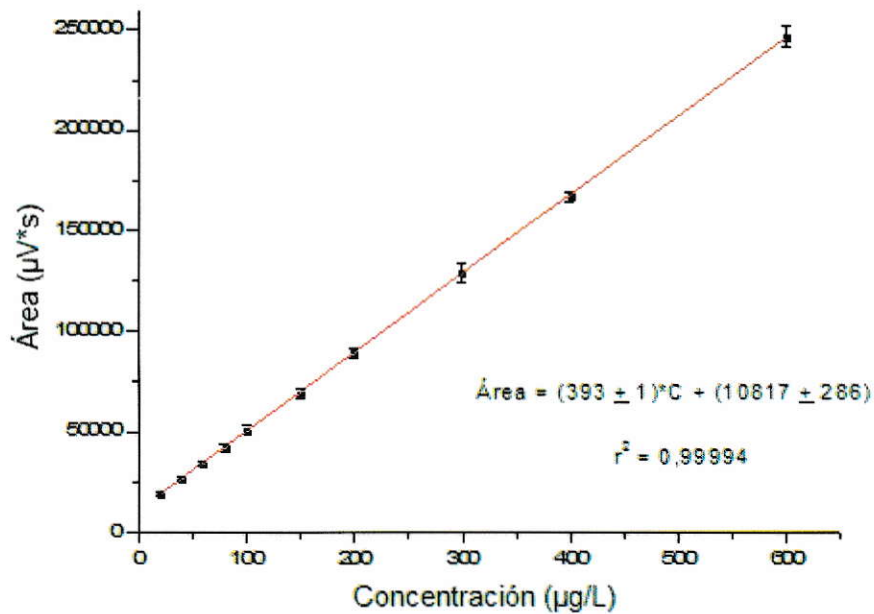


Figura 16. Curva de calibración.

**Tabla 10.** Figuras de mérito.

Concentración ( $\mu\text{g/L}$ )	Exactitud ( $E_{\text{rel}}$ , %)	Reproducibilidad			
		Día 5		Día 29	
		CV (%)	$E_{\text{rel}}$ (%)	CV (%)	$E_{\text{rel}}$ (%)
40	-4,1	3,8	4,4	3,9	4,6
100	3,4	3,4	2,9	3,5	0,04
400	5,5	2,7	-2,5	3,4	-21,8

Concentración ( $\mu\text{g/L}$ )	Repetibilidad (CV, %)	Sensibilidad relativa ( $\text{ng}^{-1}$ )
20	3,6	32
40	4,5	18
60	3,5	18
80	5,0	10
100	4,9	9
150	3,6	9
200	2,6	9
300	4,0	4
400	1,5	9
600	2,1	4

Criterio analítico	Valor asociado
Límite de detección	3 $\mu\text{g/L}$
Límite de cuantificación	10 $\mu\text{g/L}$
Rango de linealidad	20 – 600 $\mu\text{g/L}$
Sensibilidad	(19626 $\pm$ 54) $\mu\text{V}^*\text{s/ng}$

Del análisis de la exactitud, se observa que el error relativo entre las muestras de Carbaril comercial en agua y Carbaril Sigma Aldrich en acetonitrilo es menor al 5%, con lo cual se puede concluir que ambos solventes responden de forma similar. Además, del análisis de la reproducibilidad, se observa que todos los CV son menores al 5%, sin embargo, la muestra de 400  $\mu\text{g/L}$  a los 29 días presenta una gran diferencia de área respecto a su equivalente al día 1 (referencia), lo que podría indicar degradación de Carbaril.

Respecto a la repetibilidad, se obtiene un  $CV \leq 5\%$  en todos los casos. Por otro lado, la sensibilidad relativa disminuye a medida que aumenta la concentración, al punto que la sensibilidad efectiva de la medición se atenúa en 8 veces en todo el rango de medición, lo que sugiere trabajar las muestras a baja concentración.

#### **3.4. Cinética de adsorción.**

Previo al estudio de las cinéticas de adsorción y desorción, se analizan las soluciones a utilizar y los blancos realizados.

La solución de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M no interfiere en la determinación de Carbaril en solución durante el proceso de desorción.

Por otro lado, la concentración de Carbaril en la solución stock es de  $518 \pm 12$  mg/L, mientras que a las 48 h su concentración es de  $503 \pm 6$  mg/L, con lo cual la variación de la misma sin presencia de suelo es de relativamente baja importancia (1,2%).

Respecto al blanco de suelo y agua desionizada, las áreas obtenidas se encuentran bajo el límite de detección, con lo cual se puede suponer que el suelo Alhué no posee Carbaril en su estado inicial, o bien, este se encuentra adsorbido irreversiblemente.

Para la cinética de adsorción, se tiene:

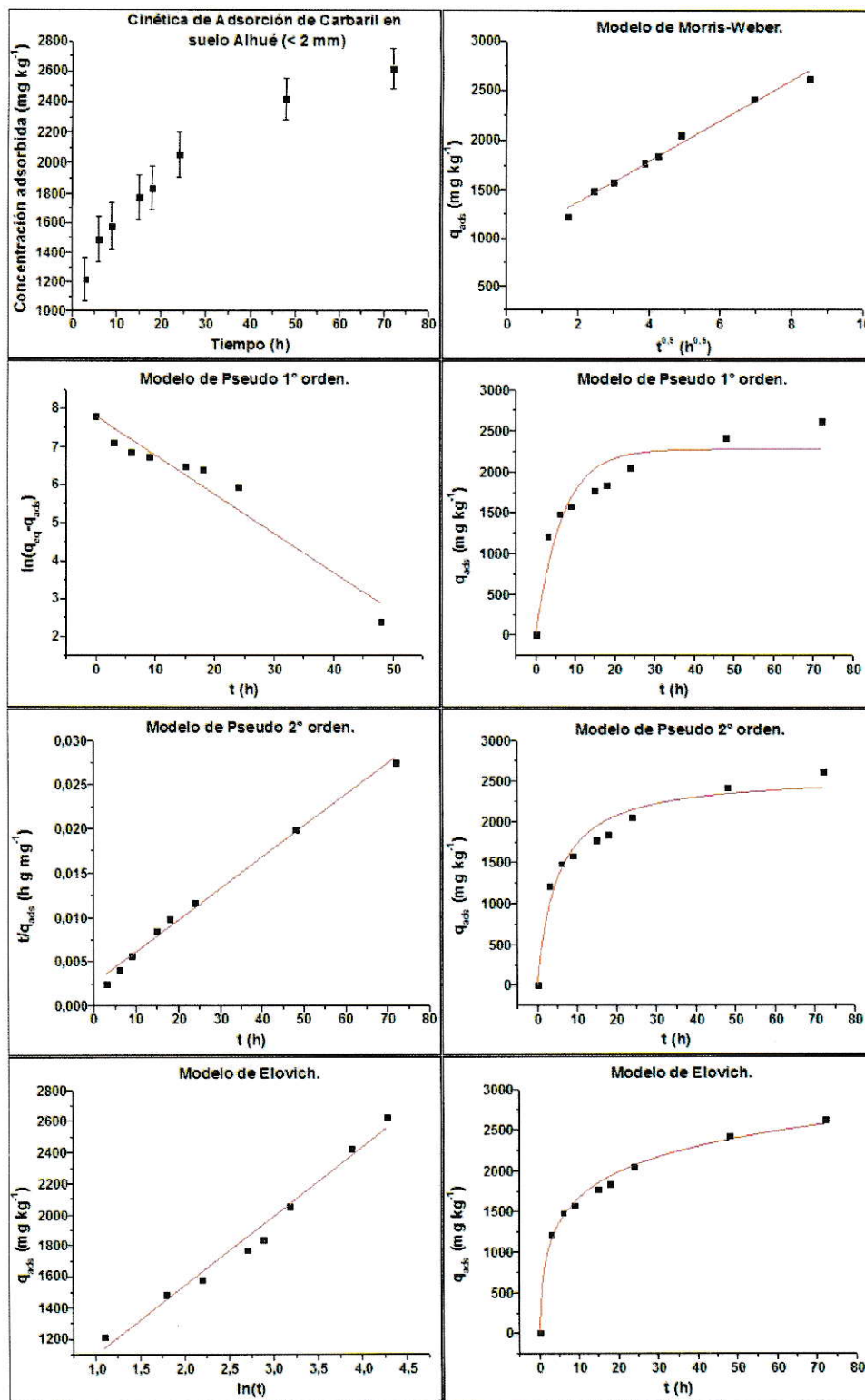


Figura 17. Modelos cinéticos aplicados en la adsorción de Carbaril.

En la figura 17 se puede observar todos los modelos linealizados y aplicados a la cinética de adsorción obtenida. De estos, el modelo de Morris-Weber se enfoca en la transferencia de masa, es decir, en el movimiento del Carbaril desde la solución hacia la superficie de adsorción, mientras que los restantes se enfocan en el proceso de adsorción mismo, es decir, en la interacción adsorbente-adsorbato.

Además, la medición del pH para cada tiempo de adsorción indica un pH neutro homogéneo, fluctuando entre 6,5 y 7,0. Esto permite suponer que la velocidad de hidrólisis es aproximadamente constante durante todo el rango de mediciones, siempre que esta sea más dependiente del pH de la solución que de la granulometría.

Luego, a partir de las regresiones obtenidas para cada modelo, se analiza la Bondad del Ajuste, utilizando los siguientes criterios:

**Tabla 11.** Criterios para la bondad del ajuste.

Criterio	Interpretación	Ideal
<b>Coefficiente de Determinación (<math>r^2</math>)</b>	Indica cuan representada es la variabilidad de la propiedad Y en la propiedad X	$r^2$ cercano a 1 al graficar la variable dependiente (Y) en función de la variable predictora (X)
<b>Desviación promedio del error relativo (ARED)</b>	Mide el promedio de los errores del ajuste respecto a cada dato empírico	$ARED = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left  \frac{y_{exp-i} - y_{reg-i}}{y_{exp-i}} \right  * 100 \quad /Ec. 39$
<b>Desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD)</b>	Similares a ARED, considerando además el número de parámetros (P) de la regresión	$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^N \left( \frac{y_{exp-i} - y_{reg-i}}{y_{exp-i}} \right)^2} \quad /Ec. 40$
<b>Función del error fraccional híbrido (HYBRID)</b>		$HYBRID = \frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^N \left  \frac{y_{exp-i} - y_{reg-i}}{y_{exp-i}} \right  * 100 \quad /Ec. 41$ <p>Valores cercanos a cero indican que el error del ajuste respecto a los datos empíricos es despreciable. Estos criterios son útiles al comparar modelos con valores X, Y de magnitudes diferentes y/o diferente N, P</p>

En las tablas 12 y 13 se presenta el análisis de los modelos y los valores obtenidos para los distintos parámetros asociados.

**Tabla 12.** Parámetros asociados a los modelos cinéticos.

Modelo	Regresión lineal	Regresión no lineal
<b>Morris-Weber</b>	$k_{id} = (206 \pm 11) \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-0,5}$ $C = (956 \pm 54) \text{ mg kg}^{-1}$	
<b>Pseudo 1° orden</b>	$q_{eq} = (2430 \pm 539) \text{ mg kg}^{-1}$ $k_1 = (0,103 \pm 0,011) \text{ h}^{-1}$	$q_{eq} = (2272 \pm 153) \text{ mg kg}^{-1}$ $k_1 = (0,150 \pm 0,036) \text{ h}^{-1}$
<b>Pseudo 2° orden</b>	$q_{eq} = (2816 \pm 100) \text{ mg kg}^{-1}$ $k_2 = (5,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-5} \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$q_{eq} = (2581 \pm 1052) \text{ mg kg}^{-1}$ $k_2 = (7,8 \pm 4,9) \cdot 10^{-5} \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$
<b>Elovich</b>	$\beta = (2,24 \pm 0,14) \cdot 10^{-3} \text{ kg mg}^{-1}$ $\alpha = (1896 \pm 397) \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$\beta = (2,17 \pm 0,13) \cdot 10^{-3} \text{ kg mg}^{-1}$ $\alpha = (1672 \pm 513) \text{ mg kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$

**Tabla 13.** Bondad del ajuste para los distintos modelos cinéticos.

Criterio	Modelos						
	Regresión lineal				Regresión no lineal		
	MW	P1°	P2°	EI	P1°	P2°	EI
$r^2$	0,9835	0,9409	0,9927	0,9784	0,8929	0,9590	0,9937
<b>ARED</b>	2,525	6,498	10,857	3,4336	11,728	7,277	2,880
<b>MPSD</b>	4,037	9,889	20,369	4,4944	16,508	10,281	3,950
<b>HYBRID</b>	3,367	8,664	14,476	4,5782	15,079	9,357	3,703

**MW:** Morris-Weber, **P1°:** Pseudo 1°orden, **P2°:** Pseudo 2°orden, **EI:** Elovich

A partir de las tablas 12 y 13, se analiza el sentido estadístico y físico de los distintos modelos cinéticos aplicados.

El modelo de Morris-Weber posee un intercepto elevado, lo que supone la existencia de otro proceso cinético importante, que posiblemente ocurre al iniciar la adsorción, para luego permanecer constante en el tiempo. Una posible explicación es que, inicialmente, el proceso de adsorción ocurriría en la superficie de las partículas directamente expuestas a la solución, esto es, difusión externa. Luego, comenzaría la difusión del solvente a nivel de poros, con lo cual la transferencia de masa estaría

representada por el modelo de Morris-Weber. La magnitud del intercepto, en tal caso, implicaría que la difusión externa representa el 36% del proceso total (956 mg/kg de 2622 mg/kg totales a las 72 h), sugiriendo que los poros presentes en el suelo son lo suficientemente grandes para permitir el acceso al Carbaril desde la solución hacia la superficie de los coloides sin generar impedimento, lo que podría deberse al contenido de arena del suelo Alhué y con ello la mayor probabilidad de macroporos, o bien, a la formación de una suspensión coloidal durante la agitación de las muestras y, con ello, la disgregación de las partículas del suelo.

Respecto al modelo de pseudo 1° orden, la regresión lineal posee mejores coeficiente de determinación y bondad del ajuste, lo que le confiere mayor peso estadístico frente a la regresión no lineal. Sin embargo, existe una alta incerteza en la aplicabilidad de dicha regresión, pues el dato empírico asociado a  $t = 48$  h actúa como punto de influencia en el valor de  $q_{eq}$ . Por otro lado, la concentración en equilibrio según la regresión no lineal es menor a los valores empíricos a  $t = 48$  y  $72$  h, lo que vuelve inaplicable a ambas regresiones.

Respecto al modelo de pseudo 2° orden, la regresión lineal es la que presenta mejor coeficiente de determinación, pero la regresión no lineal minimiza más los criterios ARED, MPSD e HYBRID, lo que la vuelve más confiable en términos estadísticos. Luego, respecto al sentido físico, si bien los parámetros obtenidos para la regresión lineal están dentro del rango de los obtenidos en la regresión no lineal, esta última presenta mayor incerteza, por lo que el modelo de pseudo 2° orden pierde capacidad predictiva.

En cuanto al modelo de Elovich, tanto el coeficiente de determinación como los criterios de bondad del ajuste aplicados indican preferencia por la regresión no lineal.

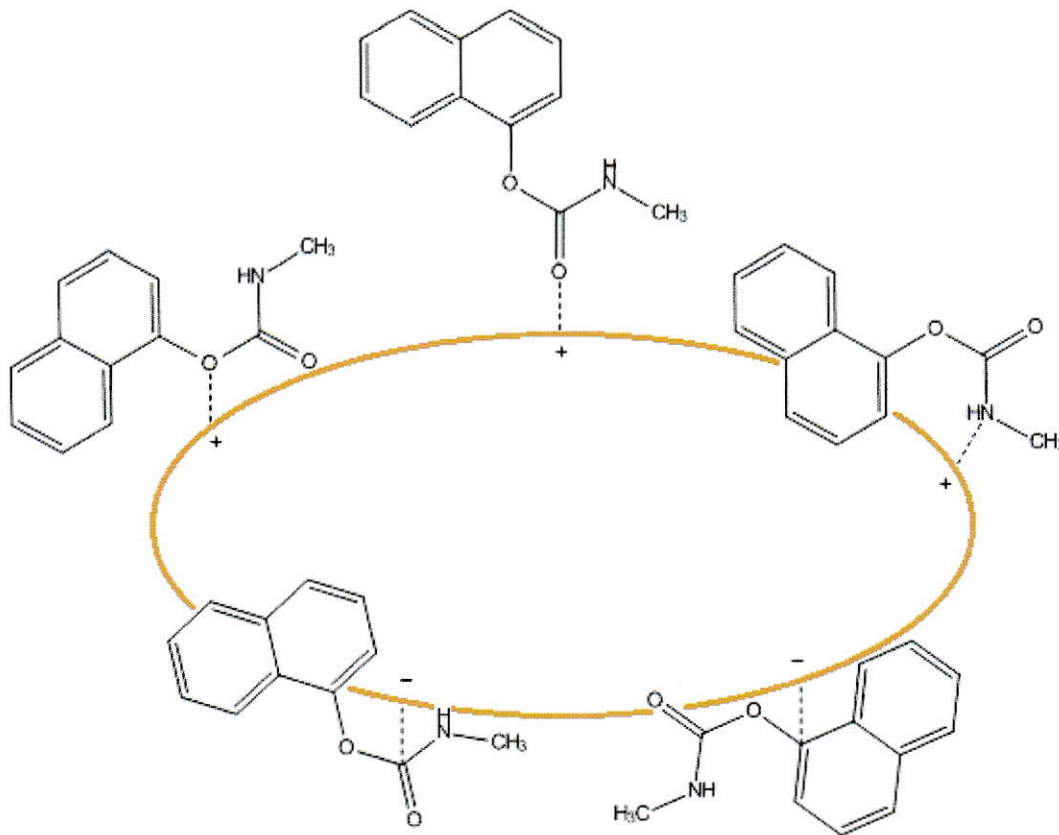


Además, los parámetros obtenidos entre ambas regresiones son similares. Como punto a favor, la magnitud del parámetro  $\alpha$ , asociado a la velocidad inicial del proceso de adsorción, parece apoyar la hipótesis de la difusión externa como proceso de transferencia de masa previo a la difusión intrapartícula, siendo Elovich complementario a Morris-Weber.

La versión no lineal de Elovich no se encuentra limitada a la condición  $\alpha\beta t \gg 1$ , siendo así más fiel al modelo de origen, lo que sumado a su mayor validez estadística, permite su utilización como descriptora del proceso de adsorción de Carbaril en el suelo Alhué tamizado a 2,0 mm. Sin embargo, uno de los supuestos de Elovich es la inexistencia de equilibrio. Esto hace suponer que el equilibrio químico se produce en un tiempo muy largo, o bien, que no existe equilibrio debido al aumento de la hidrólisis con el tiempo. De estas posibilidades, surgen las siguientes interpretaciones:

- La cinética de adsorción parece ser lenta, debido posiblemente a la naturaleza mineralógica de los sitios activos y el bajo contenido de materia orgánica, lo que supondría que la velocidad de adsorción está limitada más por difusión o por la afinidad entre la superficie del suelo y el Carbaril que por la variación del tamaño de partículas.
- Por otro lado, esta baja velocidad de adsorción vuelve más importante al proceso de hidrólisis (competitivo frente a la adsorción), con lo cual un aumento del tiempo de equilibrio a utilizar podría aumentar significativamente el error implícito en  $q^{ads}$  por la cuantificación no directa de la adsorción.

Los puntos anteriores pueden ser analizados desde el tipo de interacción probable de Carbaril con las partículas que componen el suelo, a saber:



**Figura 18.** Fisorción de Carbaril en partículas del suelo.

Donde se tiene una mayor probabilidad de interacción cuando las partículas del suelo están cargadas positivamente, como ocurre en suelos volcánicos. En tal caso, la cinética podría ser lenta debido a la falta de sitios activos disponibles y/o permanentes para que se produzca la interacción, ya sea por monocapa o multicapa, como también por problemas de difusión.

Una forma de estimar la carga superficial de los coloides es mediante el  $\Delta\text{pH}$ , a partir de la relación entre los pH en agua desionizada y KCl 1 M (Tabla 14).

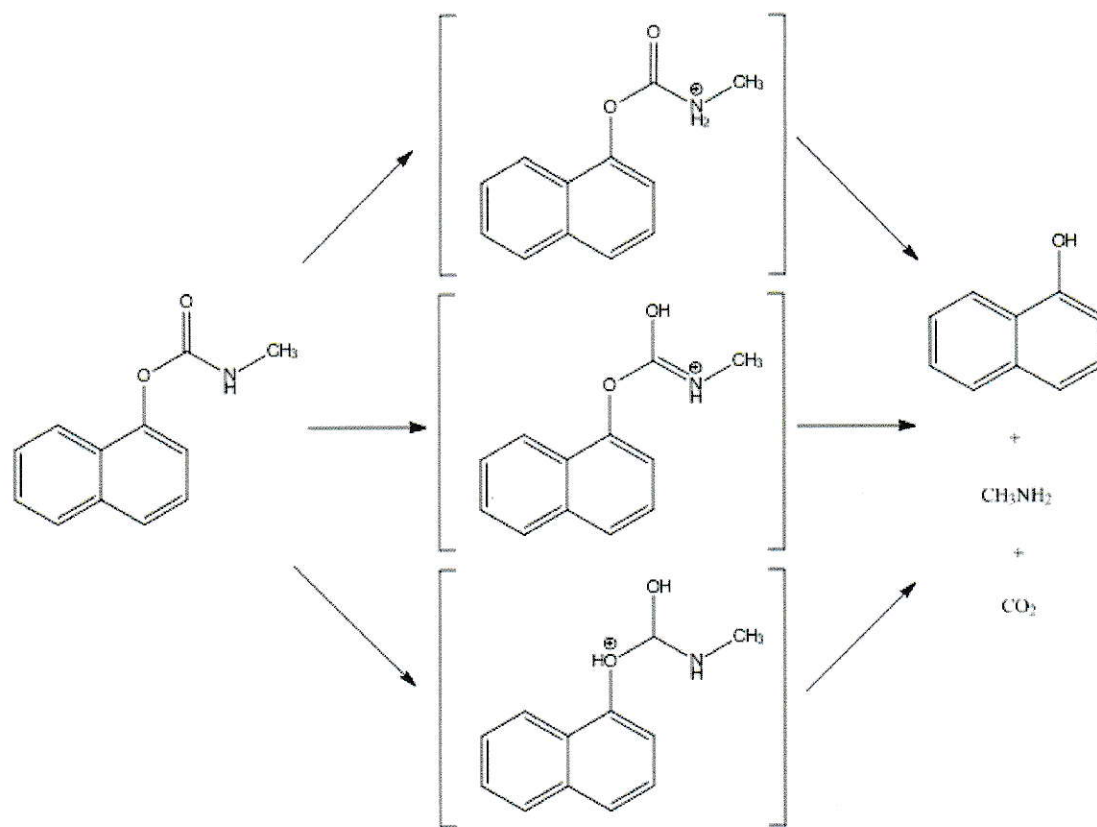
**Tabla 14.** Valores de pH-KCl y  $\Delta$ pH.

Fracción ( $\mu\text{m}$ )	pH-KCl (1:2,5)	$\Delta$ pH
< 2000	5,9 + 0,1	-1,0 + 0,2
1700 - 2000	5,7 + 0,1	-0,8 + 0,2
500 - 850	5,7 + 0,1	-1,1 + 0,2
212 - 355	5,8 + 0,1	-1,1 + 0,2
53 - 63	5,8 + 0,1	-1,1 + 0,2
< 53	6,0 + 0,1	-1,1 + 0,2

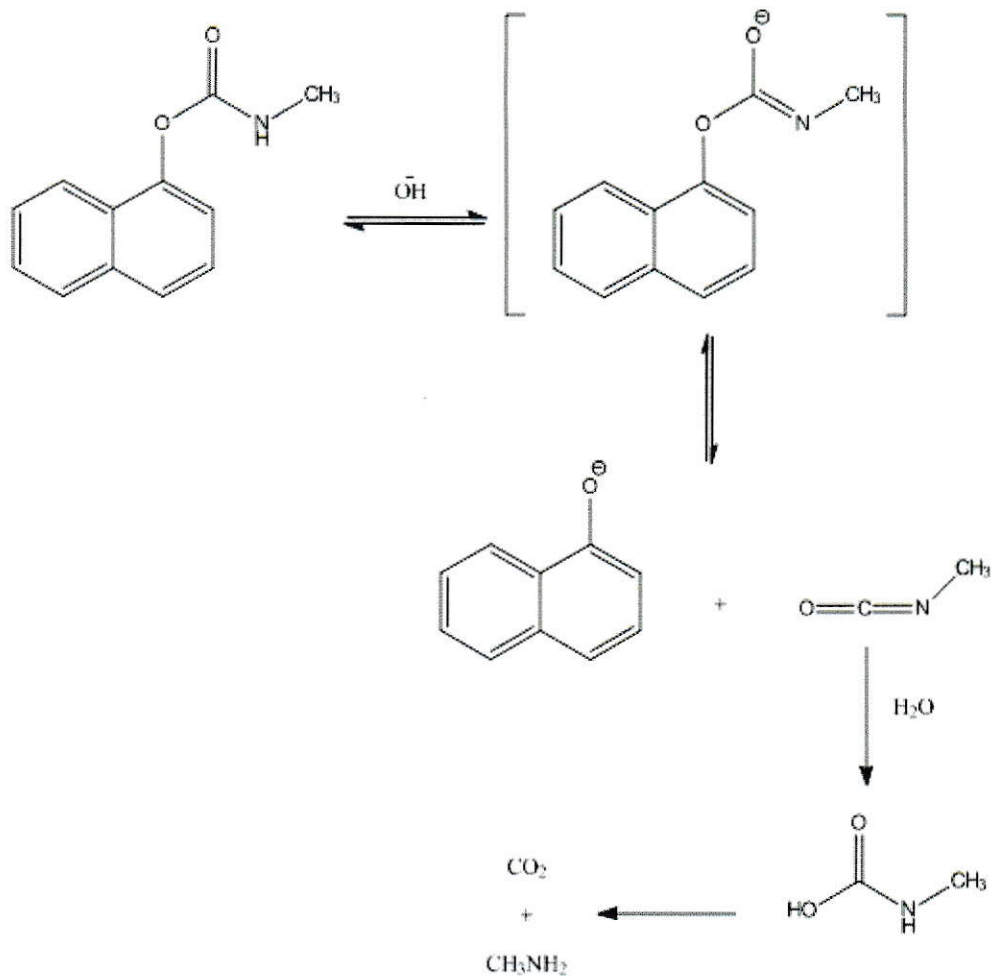
Los valores negativos de  $\Delta$ pH indican que el suelo en KCl 1 M posee menor pH que en agua, lo que refleja la presencia de iones  $\text{H}^+$  adsorbidos en condiciones de campo y, con ello, una densidad de carga negativa en los coloides, independiente del tamaño de partícula. Esto desfavorece la adsorción de Carbaril en el suelo Alhué, y podría explicar de mejor manera la cinética lenta y el tipo de interacción esperado (figura 18).

Por otro lado, si la fisorción es lo suficientemente fuerte como para fijar a Carbaril por un buen período de tiempo, existe la opción de acelerar la degradación del mismo mediante el debilitamiento de ciertos enlaces, o bien, por reacción con iones  $\text{OH}^-$  y/o  $\text{H}^+$  cercanos, también adsorbidos en las partículas de suelo. Los mecanismos más importantes, en este caso, son:





**Figura 19.** Hidrólisis de Carbaril en medio ácido.



**Figura 20.** Hidrólisis de Carbaril en medio básico.

Siendo los carbamatos derivados de fenol quienes presentan una hidrólisis más rápida, sobre todo aquellos cuyo mecanismo implica la formación de un intermediario isocianato, como ocurre con Carbaril (Larson y Weber, 1994).

Finalmente, en base a las incertezas respecto a la existencia de estado de equilibrio, y considerando como variable a optimizar el tiempo de medición, tanto por la incerteza de la hidrólisis como por la duración de las mediciones, se escoge como tiempo de

equilibrio 48 horas, y se asume que el mismo no varía significativamente con la granulometría.

Luego, se estudia el proceso de desorción, considerando un tiempo en torno al de equilibrio de adsorción (48 h):

**Tabla 15.** Cinética de desorción de Carbaril.

Tiempo (h)		$q^{ads}$ (mg/kg)	$q^{des}$ (mg/kg)	$\Delta q$ (mg/kg)
Ads	Des			
18	18	$1835 \pm 147$	$1632 \pm 145$	$203 \pm 292$
24	24	$2052 \pm 147$	$2064 \pm 117$	$-12 \pm 264$
48	48	$2419 \pm 137$	$2325 \pm 114$	$94 \pm 251$
72	72	$2622 \pm 132$	$2586 \pm 125$	$36 \pm 257$

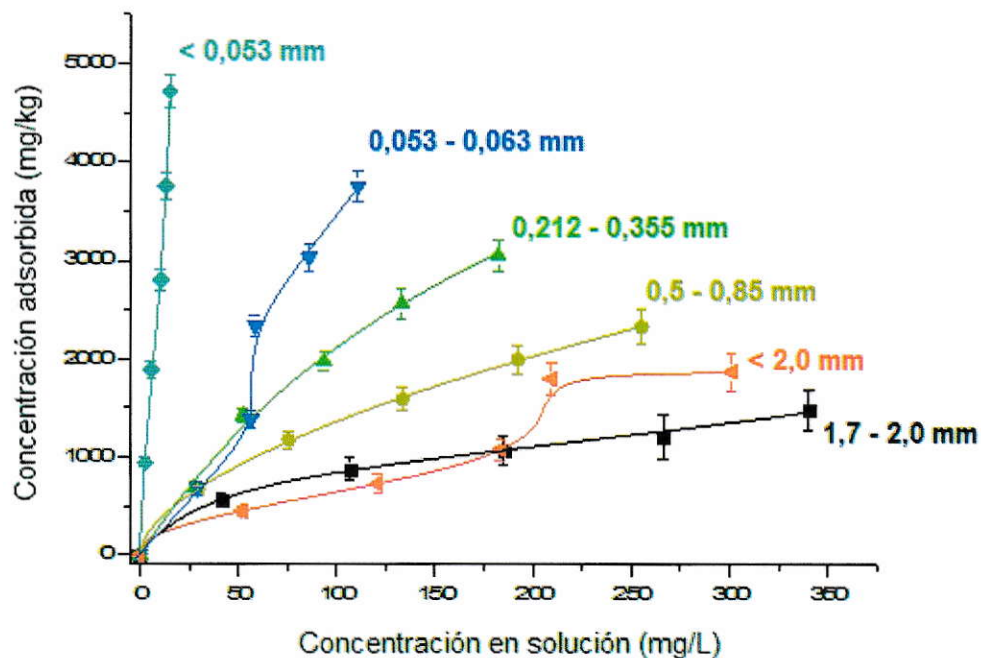
Los valores obtenidos indican que la desorción es prácticamente nula, con un error muy elevado, lo cual impide sacar conclusiones sobre el tiempo de equilibrio para el proceso de desorción. Esto puede deberse a la posible degradación de Carbaril, con lo cual aumenta la incerteza respecto a la adsorción real del mismo, o también porque la desorción puede estar condicionada a procesos aleatorios propios del fenómeno de histéresis, con lo que no presentaría un estado de equilibrio.

Considerando la discusión de los resultados recién expuestos, se opta por 48 h como tiempo de agitación para el proceso de desorción, a modo de utilizar tiempos idénticos en ambos procesos y así obtener una dinámica comparativa en cuanto a la variación de Carbaril en solución. Esto significa que, al realizar los estudios termodinámicos, los valores obtenidos ( $K_d$ , porcentaje adsorbido, histéresis) dependerán de la degradación (indeterminable) de Carbaril en el sistema suelo-solución, con lo cual el sentido termodinámico adquiere un carácter condicional y posee una interpretación aplicable (duración y cantidad de Carbaril en la solución en condiciones reales).

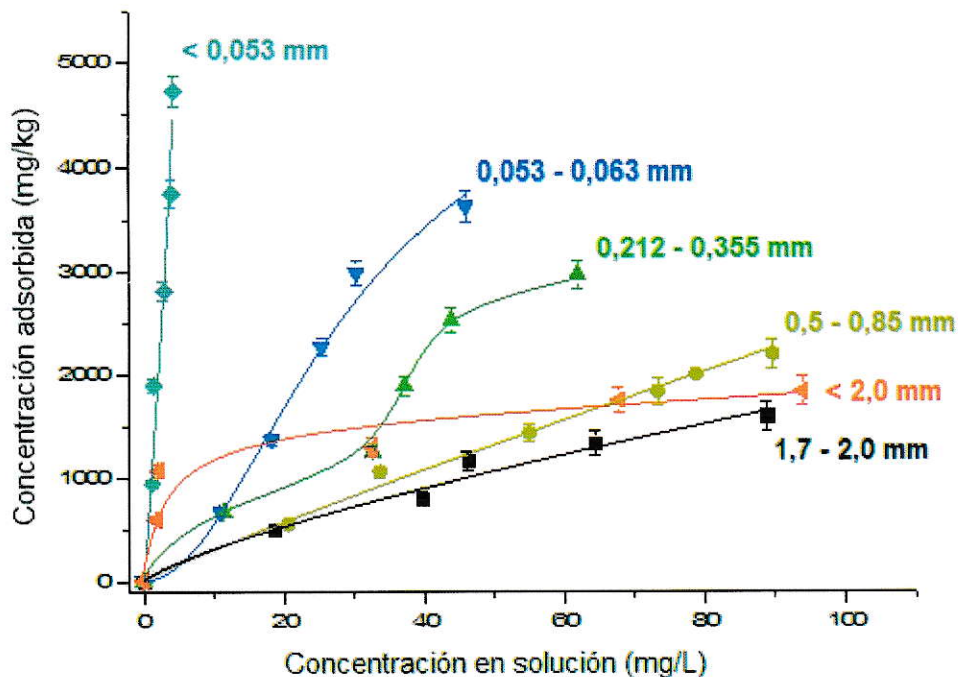
### 3.5. Proceso de adsorción/desorción.

Del estudio cinético queda claro que al linealizar los modelos, el error asociado también es afectado, lo que implica inexistencia de homocedasticidad entre las distintas representaciones matemáticas de los mismos (Cheng, 2013). Además, a diferencia de los modelos cinéticos, la linealización de las isotermas de adsorción implica la pérdida de datos (ej. para  $C_0 = 0$  mg/L, el logaritmo natural es indefinido en Freundlich), razón por la cual la regresión no lineal adquiere mayor peso estadístico. Esto, sumado a la dificultad de linealizar algunas isotermas, vuelve compleja e innecesaria la utilización de la regresión lineal, optándose así por la versión no lineal.

Los resultados obtenidos del estudio de los procesos de adsorción y desorción en función del tamaño de partículas se presentan en las siguientes figuras:



**Figura 21.** Isotermas de adsorción de las distintas fracciones analizadas (cada punto es el promedio de 3 mediciones por duplicado).



**Figura 22.** Isotermas de desorción de las distintas fracciones analizadas.

La interpretación de las tendencias se realiza en cada fracción por separado. Por otro lado, para la aplicación de los modelos asociados, Barrow y Bowden (1987) proponen cuatro criterios: efectividad, comprensión, realismo y predicción. Por lo tanto, para abarcar todo esto, y debido a la complejidad del sistema suelo, se realizan los siguientes pasos:

Paso 1: Identificar el tipo de isoterma en base a la clasificación IUPAC, y los posibles modelos a usar (teórico y empírico), en base a la forma de dicha isoterma.

Paso 2: Verificar el sentido físico de los modelos aplicados (de manera general, por ejemplo, que las constantes de afinidad sean positivas), la predictibilidad en base al coeficiente de determinación ( $r^2 \geq 0,95$ ), el criterio ARED ( $\leq 5$  para la adsorción y  $\leq 10$  para la desorción), y los criterios MPSD e HYBRID (de manera comparativa entre los modelos aplicados, escogiendo aquel modelo que posea los valores más bajos).



Paso 3: Interpretar el sentido físico de los distintos modelos, contextualizado a la complejidad del sistema tratado (comprensión y realismo); las regresiones no lineales de los modelos aplicados, para ver cuál presenta mejor bondad del ajuste (efectividad) y menor error en los parámetros calculados (predicción); y la histéresis, cuantificada mediante el parámetro H.

El análisis de las distintas fracciones se realiza a continuación:

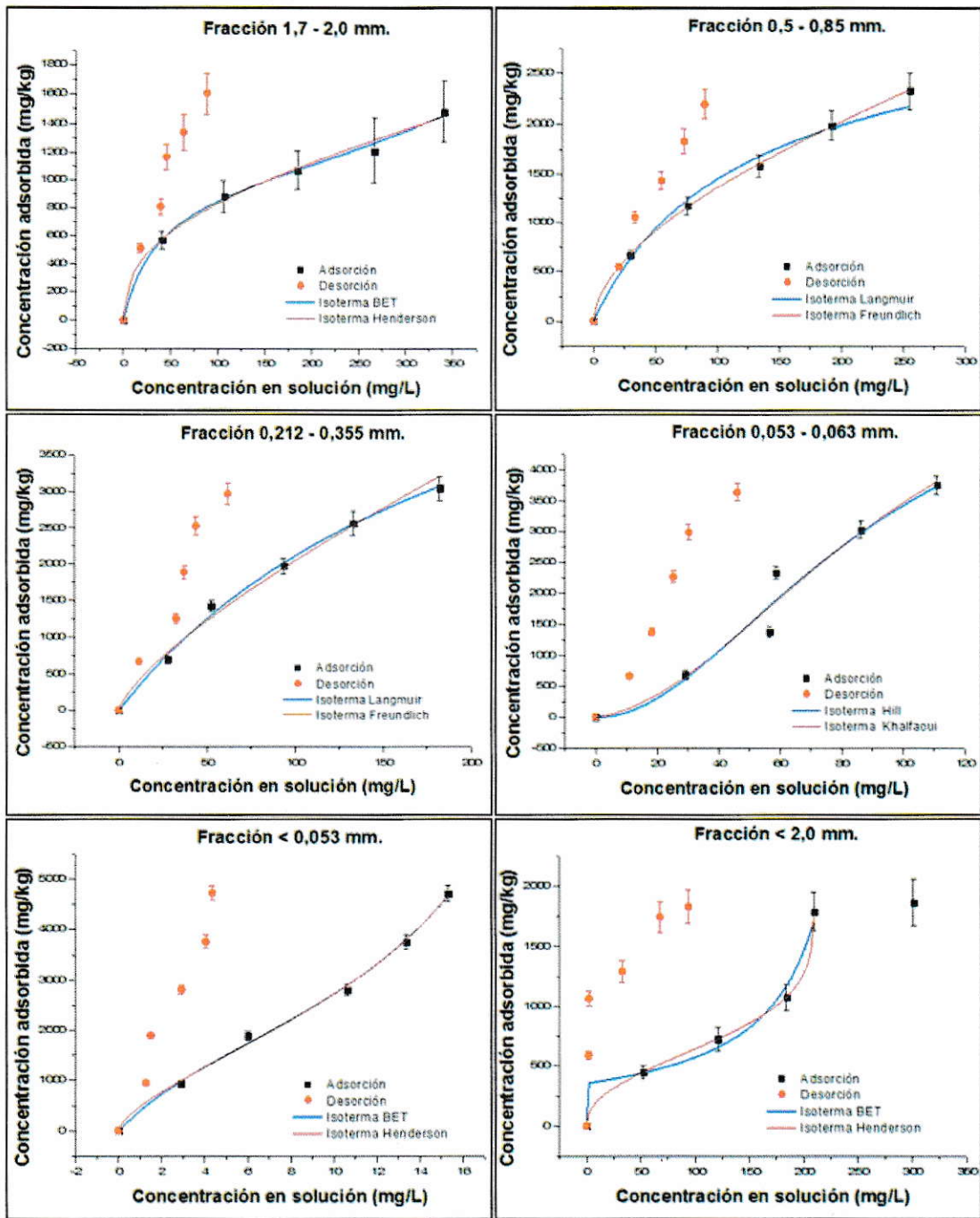


Figura 23. Isothermas de adsorción/desorción de Carbaril en suelo Alhúe.

**Tabla 16.** Análisis de las isotermas obtenidas (destacados en negro los modelos con mayor validez estadística).

Fracción (mm)	Modelo	Bondad del ajuste		Parámetros
		Criterio	Valor	
1,7 - 2,0	<b>BET</b>	$r^2$	0,9918	$q_m * K_{BET} = (26837 \pm 3815) \text{ mg/kg}$ $K_{BET} = (28,5 \pm 5,4)$ $C_s = (878 \pm 110) \text{ mg/L}$
		ARED	2,2960	
		MPSD	3,9115	
		HYBRID	5,7400	
	Henderson	$r^2$	0,9873	$A = (3,1 \pm 9,0) * 10^{-10} \text{ mg}^{1/n} \text{ kg}^{-1/n}$ $n = (3,1 \pm 0,4)$ $C_m = (428 \pm 93) \text{ mg/L}$
		ARED	3,3952	
		MPSD	6,0910	
		HYBRID	8,4879	
0,5 - 0,85	Langmuir	$r^2$	0,9943	$q_{m\acute{a}x} * K_L = (22,4 \pm 2,2) \text{ L/kg}$ $K_L = (6,0 \pm 1,1) * 10^{-3} \text{ L/mg}$
		ARED	4,8176	
		MPSD	9,4657	
		HYBRID	8,0294	
	Freundlich	$r^2$	0,9998	$K_F = (95 \pm 4) \text{ mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ $n = (1,73 \pm 0,02)$
		ARED	0,8165	
		MPSD	1,1731	
		HYBRID	1,3609	
0,212 - 0,355	Langmuir	$r^2$	0,9970	$q_{m\acute{a}x} * K_L = (32 \pm 2,0) \text{ L/kg}$ $K_L = (4,9 \pm 0,8) * 10^{-3} \text{ L/mg}$
		ARED	4,3409	
		MPSD	7,8930	
		HYBRID	7,2348	
	Freundlich	$r^2$	0,9935	$K_F = (85 \pm 20) \text{ mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ $n = (1,4 \pm 0,1)$
		ARED	6,9232	
		MPSD	13,5019	
		HYBRID	11,5386	
0,053 - 0,063	Hill	$r^2$	0,9633	$q_H = (6113 \pm 4485) \text{ mg/kg}$ $K_D = (6622 \pm 25405) \text{ L}^n \text{ mg}^n$ $n = (2,0 \pm 1,2)$
		ARED	11,5172	
		MPSD	26,6346	
		HYBRID	28,7929	
	Khalfaoui	$r^2$	0,9636	$q_m = (2860 \pm 1746) \text{ mg/kg}$ $C_m = (81 \pm 52) \text{ mg/L}$ $n = (1,6 \pm 0,8)$
		ARED	11,2620	
		MPSD	26,3666	
		HYBRID	28,1551	
< 0,053	<b>BET</b>	$r^2$	0,9982	$q_m * K_{BET} = (12783 \pm 2209) \text{ mg/kg}$ $K_{BET} = (6,5 \pm 1,8)$ $C_s = (24,8 \pm 1,6) \text{ mg/L}$
		ARED	3,7511	
		MPSD	8,1179	
		HYBRID	9,3776	
	Henderson	$r^2$	0,9980	$A = (2,2 \pm 2,5) * 10^{-6} \text{ mg}^{1/n} \text{ kg}^{-1/n}$ $n = (1,6 \pm 0,2)$ $C_m = (17 \pm 1) \text{ mg/L}$
		ARED	3,8935	
		MPSD	8,9555	
		HYBRID	9,7337	

(Continuación tabla 16)

<b>&lt; 2,0</b>	<b>BET (acotado)</b>	$r^2$	0,9905	$q_m * K_{BET} = (7 * 10^7 \pm 1 * 10^{12}) \text{ mg/kg}$ $K_{BET} = (2 * 10^6 \pm 4 * 10^9)$ $C_s = (261 \pm 13) \text{ mg/L}$
		ARED	6,3938	
		MPSD	14,8795	
		HYBRID	25,5753	
	<b>Henderson (acotado)</b>	$r^2$	0,9999	$A = (2,7 \pm 0,1) * 10^{-7} \text{ mg}^{1/n} \text{ kg}^{-1/n}$ $n = (2,271 \pm 0,008)$ $C_m = (209,81 \pm 0,03) \text{ mg/L}$
		ARED	0,1154	
		MPSD	0,2971	
		HYBRID	0,4617	

Al analizar las figuras 21 y 22, se observa un cambio en la forma de las isothermas tanto de adsorción como de desorción, mientras que la figura 23 muestra un ciclo de adsorción/desorción con un loop de histéresis pronunciado. Estos aspectos son analizados a continuación.

### 3.5.1. Forma de las isothermas de adsorción.

Respecto a la adsorción, la fracción más gruesa (1,7 - 2,0 mm) presenta una isoterma que, debido a la magnitud de la incerteza, podría ser tipo II (adsorbente macroporoso), o tipo I (adsorbentes microporoso). La tendencia macroporosa puede ser explicada por el diámetro de las partículas que constituyen dicha fracción, lo que favorece la presencia de poros de gran dimensión, mientras que la tendencia tipo I podría deberse, bajo este análisis, a que el rango de trabajo solo logra describir el llenado inicial de la monocapa, o bien, a una baja energía de interacción adsorbato-adsorbato (inexistencia de multicapa).

Las fracciones siguientes (0,5 - 0,85 mm y 0,212 - 0,355 mm) presentan isothermas de tipo I, propias de adsorbentes microporosos. La interpretación IUPAC de esta tendencia no es característica de este tipo de partículas, cuyo diámetro debería

favorecer la presencia de macroporos, por lo que existe la posibilidad de que, a mayores concentraciones, la tendencia se convierta en isoterma tipo II. En tal caso, la lentitud o falta de dicho cambio podría deberse a inexistencia de multicapa, o bien, a problemas difusivos, debido a que estas fracciones poseen un mayor número de partículas dentro del sistema batch que la fracción más gruesa (1,7 - 2,0 mm), afectando la distribución y morfología de los poros al aumentar la movilidad de los coloides (mayor dispersión y menor sedimentación), generando así un mayor impedimento a la formación de interacciones arcilla-plaguicida.

Luego, la fracción 0,053 - 0,063 mm presenta una isoterma de adsorción tipo V, propia de adsorbentes mesoporos cuya adsorción inicial es débil respecto a la de las multicapas. Esto podría indicar una mayor afinidad adsorbato-adsorbato en desmedro de la adsorbente-adsorbato, o bien, una fuerte interacción entre el adsorbato y otros compuestos en solución, lo que tendría su explicación en la naturaleza mineralógica del suelo, con un escaso contenido de MO.

En la fracción 0,053 - 0,063 mm, la competencia entre la dispersión y la sedimentación de los coloides favorece a la dispersión, pues las partículas de esta fracción son más finas (menor peso) y están sujetas a la misma frecuencia de agitación que las fracciones anteriormente analizadas. Así, el movimiento continuo de las partículas implica una porosidad promedio mayor a la asociada a las partículas sedimentadas, permitiendo la presencia de multicapas, mientras que el impedimento a la formación de interacciones débiles, si bien podría aumentar respecto a las fracciones más gruesas, es compensado con la elevada superficie de contacto.

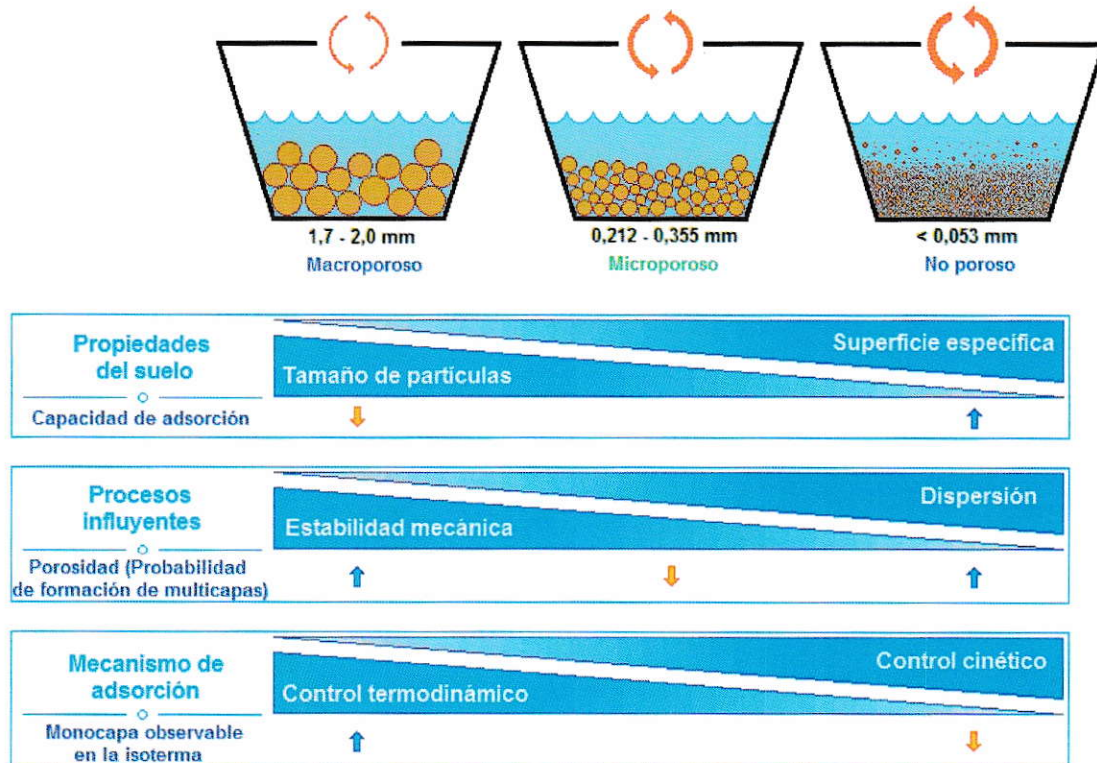
Respecto a la fracción más fina ( $< 0,053$  mm), la adsorción se ve representada por una isoterma de tipo II, aunque con la saturación de la monocapa poco notoria. La posible

explicación a dicha tendencia es que la masa de las partículas que componen al suelo es tan pequeña que ya no genera resistencia a la dispersión producida por la agitación, implicando un comportamiento macroporoso o no poroso. Por otro lado, la forma de la isoterma sugiere, al compararla con las fracciones más gruesas, que la menor diferenciación entre la primera capa y las siguientes no se debería a la componente termodinámica (mayor similitud entre energías de adsorción adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato), sino que más bien a la componente cinética (impedimento a la formación de interacciones arcilla- plaguicida debido a la gran movilidad de los coloides). Esto porque, al aumentar la velocidad efectiva de agitación debido a la menor resistencia mecánica, se favorecen los procesos de menor energía de activación (interacción adsorbato-adsorbato) por sobre los procesos de mayor energía libre (interacción adsorbente-adsorbato).

Finalmente, la adsorción en el suelo de referencia ( $< 2$  mm) presenta una isoterma de tipo IV, lo que sugiere una interacción adsorbente-adsorbato apreciable, para luego producir multicapas, aunque con una posterior saturación de las mismas. Este tipo de isoterma es propio de adsorbentes mesoporosos, lo que podría deberse a la interacción entre las distintas partículas, de modo que las más gruesas, con su menor movilidad, tiendan a encapsular o limitar el movimiento de las más finas, originando una saturación en la capacidad de adsorción. Esto explicaría, además, que el llenado de la monocapa sea distinguible del llenado de las multicapas, con lo que las partículas gruesas tendrían un efecto estabilizador en el suelo, favoreciendo el control termodinámico por sobre el cinético en el proceso de adsorción al reducir la movilidad de los coloides.

Por otro lado, la capacidad máxima de adsorción de la fracción < 2,0 mm se encuentra entre las fracciones 1,7 - 2,0 mm y 0,5 - 0,85 mm, a pesar de que la fracción más representativa del suelo Alhué en términos porcentuales es 0,212 - 0,355 mm. Este desplazamiento de la adsorción hacia fracciones más gruesas podría tener explicación en la interacción entre las partículas que componen al suelo, mediante mecanismos como por ejemplo el bloqueo de poros, donde las partículas finas podrían ocluir ciertos poros en las partículas gruesas, disminuyendo la accesibilidad a los sitios de adsorción.

El anterior análisis se resume en la figura 24, involucrando las tendencias generales encontradas para todas las fracciones.



**Figura 24.** Resumen de características encontradas en las isotermas.

Por lo tanto, si bien el sistema batch pierde realismo en cuanto a la aplicación en condiciones de campo (Beltrán y col, 1995), el efecto observado entre agitación y sedimentación puede ser comparado al grado de compactación del adsorbente, con lo cual la agitación (dispersión) puede ser entendida como la aireación de un suelo (ej. arado), mientras que la sedimentación podría representar el estado del suelo a altas profundidades (dependiente del uso del suelo). Esto permitiría estudiar por analogía el cambio en el proceso de adsorción en sistemas reales, para el desarrollo de sistemas predictivos más potentes.

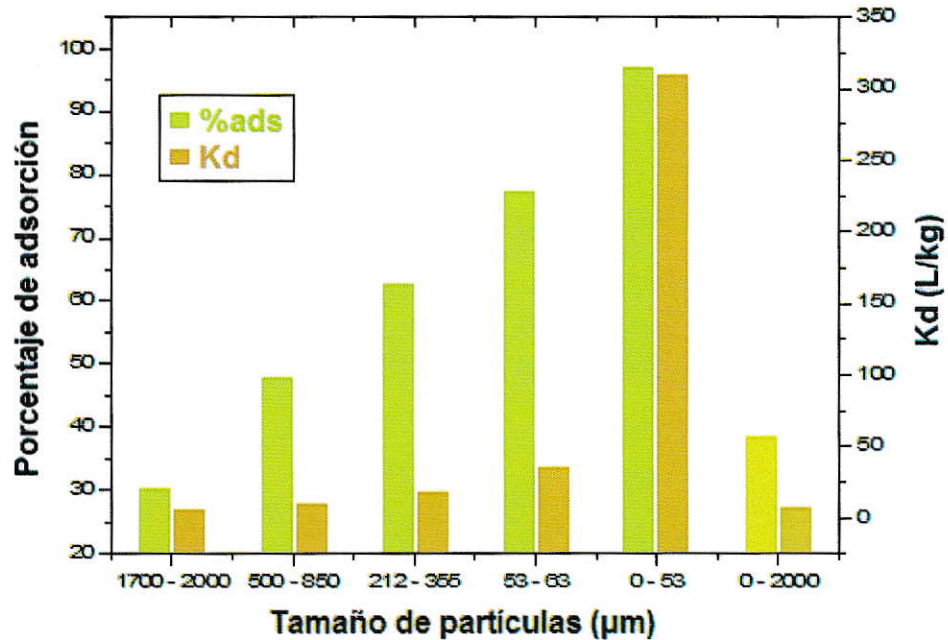
### **3.5.2. Interpretación macroscópica.**

Respecto a la aplicación de los distintos modelos asociados, y en base a los criterios estadísticos y físicos, se escogen los modelos BET (1,7 - 2,0 mm y < 0,053 mm), Langmuir (0,212 - 0,355 mm) y Freundlich (0,5 - 0,85 mm). La fracción 0,053 - 0,063 mm no ofrece buena correlación para ninguno de los modelos aplicados, debido a la presencia de los dos puntos centrales, que actúan como puntos de influencia, mientras que la fracción < 2,0 mm correlaciona perfectamente con el modelo de Henderson, cuyos parámetros tienen un sentido más comparativo que conceptual.

Un análisis comparativo da cuenta del aumento en la capacidad de adsorción tanto global (saturación) como inicial (monocapa) en función de la granulometría: El modelo BET predice saturación de la monocapa a 943 mg/kg en la fracción 1,7 - 2,0 mm y 1970 mg/kg en la fracción < 0,053 mm, mientras que Langmuir predice saturación a 3750 mg/kg para 0,5 - 0,85 mm y 6450 mg/kg para 0,212 - 0,355 mm.



Además, determinando  $K_d$  para las distintas fracciones, así como el porcentaje adsorbido (%ads), se llega a la misma conclusión. Para ello, se ha utilizado en cada caso la adsorción obtenida en la máxima concentración en equilibrio, como muestra la siguiente figura.



**Figura 25.** Porcentaje de adsorción y  $K_d$  en función del tamaño de partículas.

Donde el aumento de  $K_d$  es, en cuanto a magnitud, más pronunciado que el aumento en el porcentaje adsorbido, y sus valores para la fracción de referencia también se encuentran entre las fracciones 1,7 - 2,0 mm y 0,5 - 0,85 mm, mostrando el mismo desplazamiento de la adsorción hacia fracciones más gruesas que el observado en la capacidad máxima de adsorción.

Para la fracción de referencia, el porcentaje de adsorción (%ads) y  $K_d$  poseen valores de  $(38 \pm 3)\%$  y  $(6,2 \pm 0,8)$  L/kg, respectivamente, cuya magnitud da cuenta de una interacción arcilla-plaguicida relativamente baja. Sin embargo, en la fracción  $< 0,053$

mm, que posee la mayor superficie de contacto, los valores de %ads y Kd se elevan hasta  $(97 \pm 1)\%$  y  $(308 \pm 65)$  L/kg, respectivamente, una variación significativa a pesar del bajo contenido de materia orgánica presente en el suelo Alhué.

Así, si bien se ha determinado que el uso de Carbaril como insecticida podría afectar a los cuerpos de agua, recomendando su uso en suelos con napas freáticas profundas y alejados de cuerpos de agua superficiales, los resultados anteriores también muestran una alta dependencia del tamaño de partículas que componen al suelo. En consecuencia, la determinación de la textura puede ser complementaria al momento de determinar el uso de Carbaril, donde a suelos más arcillosos se tendrá una mayor retención y, con ello, menor infiltración.

### 3.5.3. Desorción e histéresis de Carbaril.

Por último, se analizan la desorción y la histéresis, en base a la siguiente tabla.

**Tabla 17.** Tendencias observadas en la adsorción, desorción e histéresis.

Fracción (mm)	Tipo Isotherma adsorción	Agitación vs Sedimentación		Tamaño poros estimado	H
		Dispersión	Estabilidad		
1,7 - 2,0	II (BET)	Muy baja	Muy alta	Macroporo	40 ± 5
0,5 - 0,85	I (Freundlich)	Baja	Alta	Microporo	29 ± 7
0,212 - 0,355	I (Langmuir)	Intermedia	Intermedia	Microporo	46 ± 4
0,053 - 0,063	V (Ninguno)	Alta	Baja	Mesoporo	-
< 0,053	II (BET)	Muy alta	Muy baja	Macroporo	62 ± 5
< 2,0	IV (Henderson, acotado)	Intermedia	Intermedia	Mesoporo	77 ± 4

En cuanto a la desorción, la figura 23 indica en todas las fracciones una alta irreversibilidad, lo que implica tiempos de residencia elevados, a pesar del riego y la lluvia.

Para comprender mejor la situación, se analiza la metodología. La desorción se cuantificó retirando 7 mL de los 10 mL iniciales de solución, reemplazándolos con 7 mL de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. Lo anterior simula una lluvia tal que el 70% del agua del suelo fue reemplazada con agua no contaminada, que equivale a una relación 1:7 respecto a la masa de suelo (1 g). A pesar de esta simulación extrema, la desorción fue casi nula. Sin embargo, se ha determinado que, en algunos casos, incluso con un día de lluvia, cerca del 0,1% del Carbaril aplicado es perdido por escorrentía o desplazado hacia sedimentos, para luego ser liberado bruscamente (Caro, 1974). Esto sugiere que, al momento de aplicar Carbaril, también se debe tener especial cuidado en no sobrepasar la capacidad de autodepuración del suelo, para no afectar su poder de amortiguación.

Por otro lado, para la histéresis se observan dos características:

- Tendencia tipo H2, lo que sugiere una alta variabilidad en la distribución y morfología de los poros, fomentando estructuras difusivas desordenadas. Esto puede atribuirse al alto contenido de haloisita del suelo Alhué, puesto que dicho mineral se encuentra en forma de rollos, esferas y tubos (Besoain, 1985), como también a la montmorillonita, un mineral hidratable y, por lo tanto, altamente susceptible de sufrir histéresis por deformación de poros.
- Histéresis a bajas concentraciones, la cual es poco común y generalmente se debe a la hinchazón de poros no rígidos. Una explicación razonable a ello es la presencia de montmorillonita y vermiculita, ambas arcillas expandibles. Sin embargo, la magnitud de la histéresis a baja concentración parece independiente de los cambios de granulometría. Esto puede asociarse, por un lado, al aumento de histéresis a fracciones finas debido a una mayor superficie de contacto, favoreciendo la interacción arcilla-plaguicida, y por otro lado, a la

disminución de la histéresis a fracciones finas debido al menor contenido de montmorillonita y vermiculita (desplazados por haloisita) y menor resistencia mecánica tanto frente a la adsorción como a la desorción. Luego, como los procesos a favor y en contra de la histéresis son complejos, el resultado final no sigue tendencia clara.

Lo anterior no solo es propio de sistemas complejos, como el suelo, sino que además supone una gran variabilidad temporal respecto al tamaño de poros, debido a la agitación constante, lo que aumentaría la importancia y aleatoriedad a medida que disminuye el tamaño de partículas, como también a medida que aumenta el efecto de la agitación, generando un loop de histéresis aun más pronunciado.

Esto se vuelve más relevante al analizar los valores del parámetro H, que presenta un aumento a medida que disminuye el tamaño de partículas. Esto podría deberse al mayor contenido de haloisita, cuyas estructuras tipo tubo y esfera podrían fomentar histéresis por condensación capilar, y verse afectado también por la formación de estados metaestables, por ejemplo mediante complejos montmorillonita-Cu o -Al con Carbaril (Huang y col., 1995), que a su vez catalizarían la hidrólisis del plaguicida.

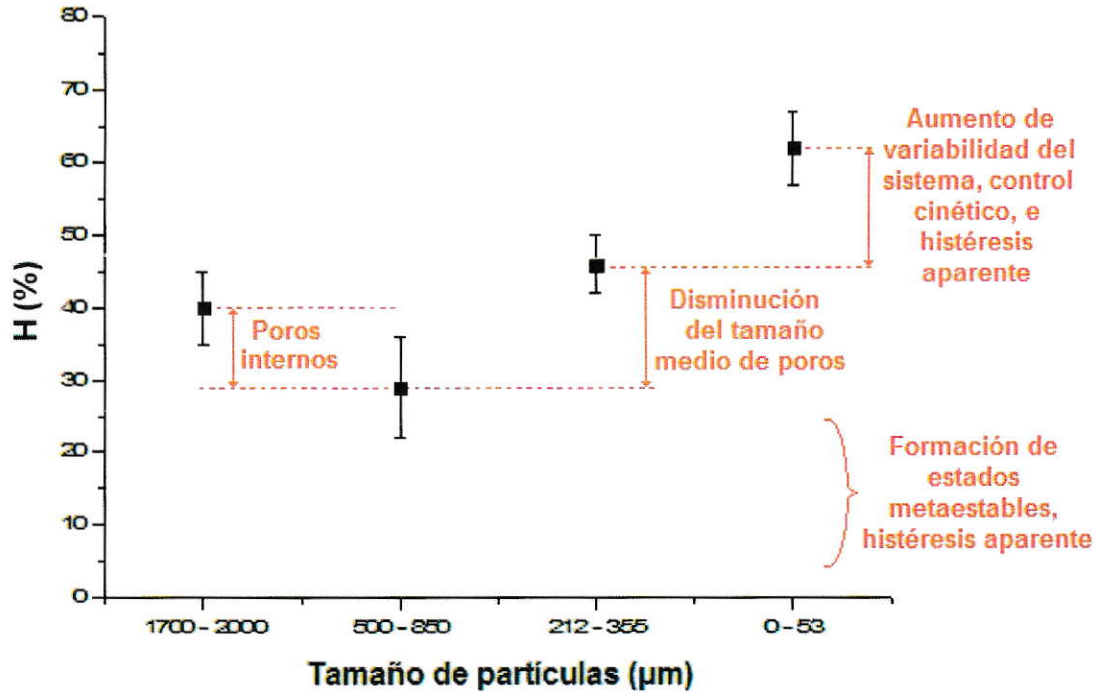
Por otro lado, el tamaño de poros promedio estimado no es representativo del proceso de adsorción en un sentido temporal, debido a la alta variabilidad del sistema, con lo cual se convierte en un posible predictor del proceso de adsorción y forma de las isothermas, pero no de la histéresis asociada.

Lo anterior se observa claramente en el caso de la fracción < 2,0 mm, donde el parámetro H alcanza su máximo valor, a pesar de tener un tamaño de poros promedio equivalente a mesoporo. Esto puede ser asociado a la mayor variedad de tamaños de partículas, lo que favorece la variabilidad estructural del sistema en el tiempo.

Por otro lado, la similitud con la histéresis tipo H2 puede deberse a la presencia de quimisorción y/o degradación química, lo que hace que la histéresis observada sobreestime a la real (debida únicamente a fenómenos físicos). Entre las posibles fuentes de histéresis aparente, se encuentran el cambio en la fuerza iónica (debido al cambio de solvente), cambios en la temperatura (se trabajó a temperatura ambiente), degradación química/biológica (mayoritariamente por mecanismos de hidrólisis) y el sesgo intrínseco en el parámetro H (pérdida de información debido a la obtención de valores promedio y al ciclo incompleto de histéresis).

En base a lo discutido anteriormente, y en vista de la incerteza sobre la magnitud de la degradación de Carbaril, una propuesta a futuros estudios es la cuantificación simultánea de Carbaril y de su producto de degradación más probable, el 1-naftol, con lo que además se analizaría la verdadera capacidad de retención del suelo y podrían estimarse con más realismo los impactos ambientales asociados, así como también la actividad catalítica del suelo y, con ello, la posible mantención de su capacidad depuradora.

Finalmente, para unificar todos los posibles causantes de la histéresis observada, en la siguiente figura se plantean los principales factores que afectan a los resultados obtenidos:



**Figura 26.** Histéresis y posibles explicaciones según el tamaño de partículas.

Donde la disminución inicial de H puede deberse a una menor cantidad de poros internos accesibles, luego se observa un aumento de H, posiblemente por la disminución del tamaño de poros promedio y locales, y finalmente otro aumento, posiblemente por la mayor variabilidad del tamaño de poros y/o efecto de interferentes (ej. degradación). Así mismo, se ha descrito un valor mínimo de H, desconocido, debido a la posible formación de estados metaestables y a los interferentes. En un sentido más concreto, se tiene la posible participación de la montmorillonita en la formación de estados metaestables, y una posible correlación entre el aumento de la haloisita y la histéresis a menor tamaño de partículas, debido a su variabilidad morfológica.

#### IV. CONCLUSIONES.

1. La textura del suelo Alhué resultó muy dependiente de la metodología a utilizar (Tabla 7). Para evitar dicho sesgo, sobretodo en documentos de carácter nacional que busquen servir como línea base para proyectos ambientales e investigación, se debe considerar y corregir las posibles fuentes de error según cada suelo, en este caso, la diferencia entre la densidad de partículas real (1,91 g/mL) y la de referencia (2,65 g/mL).
2. Para la cinética de Carbaril en el suelo Alhué tamizado a 2,0 mm, los modelos con mayor validez estadística fueron Elovich (mecanístico) y Morris-Weber (difusivo), sugiriendo ambos difusión externa e inexistencia de equilibrio, ya sea por problemas difusivos o de afinidad de Carbaril hacia la arcillas (cinética lenta), o bien, por la posible degradación del plaguicida.
3. La cinética de desorción no presentó tendencias claras, lo que podría deberse a la alta irreversibilidad del proceso de adsorción o a la degradación de Carbaril durante del tiempo de contacto, implicando inexistencia de equilibrio para el ciclo adsorción/desorción.
4. La estabilidad mecánica del sistema suelo-solución (batch) y la granulometría incidieron en el proceso de adsorción, observándose un cambio en la capacidad máxima de adsorción,  $K_d$ , %ads, la forma y tipo de isothermas, el tamaño promedio de poros y la magnitud de la histéresis en función del tamaño de partículas, favoreciéndose la adsorción a fracciones más finas.

5. La fracción < 2,0 mm (de referencia) posee una adsorción, Kd y porcentaje adsorbido desplazados hacia las fracciones gruesas, de lo cual se infiere un posible impedimento entre las partículas que componen el suelo Alhué, por ejemplo por bloqueo de poros.
6. Tanto Kd como el porcentaje adsorbido de Carbaril en el suelo Alhué son altamente dependientes del tamaño de partículas, incluso con un contenido poco significativo de materia orgánica (0,5 - 1,2 %), con lo cual el uso de Carbaril puede ser condicionado a la textura del suelo, siempre protegiendo su capacidad de autodepuración.
7. El tamaño promedio de poros podría ser un buen descriptor del tipo de isoterma y su forma, mientras que los procesos de dispersión/sedimentación podrían ser un buen indicador del tipo de control del proceso de adsorción (cinético o termodinámico). Por otro lado, la variabilidad de tamaño y composición entre las distintas partículas que componen al suelo (variabilidad mineralógica y estructural), como la variabilidad en la porosidad debido a la agitación (variabilidad temporal) podrían ser buenos descriptores de la magnitud de la histéresis durante el tiempo de contacto.
8. Como propuesta al estudio de adsorción de Carbaril a distinta granulometría, la cuantificación de 1-naftol (su producto de degradación) permitiría entregar mayor certeza respecto a la histéresis, la capacidad de retención del suelo, como también los impactos ambientales asociados a la aplicación de Carbaril, entre ellos el efecto en la capacidad autodepuradora del suelo.



## V. REFERENCIAS.

ANDRADE, R. LEMUS, R. y PÉREZ, C. 2011. Modelos de isotermas de sorción para alimentos: Usos y limitaciones. Revista de la facultad de química farmacéutica, VITAE. Vol. 18, pp. 325-334.

ARGENTINA. Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación (SsRH). 2005. Desarrollos de niveles guía nacionales de calidad de agua ambiente correspondientes a Carbaril, julio 2005. 22p.

BALBUENA, P. y GUBBINS, K. 1993. Theoretical Interpretation of Adsorption Behavior of Simple Fluids in Slit Pores. Langmuir, Vol. 9, pp. 1801-1814.

BARROW, N., BOWDEN, J. 1987. A comparison of models for describing the adsorption of anions on a variable charge mineral surface. J. Colloid Interf. Sci. Vol. 119, pp. 236-250.

BELTRÁN, J. HERNÁNDEZ, F. y MORELL, I. 1995. Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en batch. Avances en la Investigación en Zona no Saturada, Ed. J. M. Gonzalo, I. Antigüedad, pp. 257-268.

BESOAIN, E. et al. 1985. Suelos volcánicos de Chile (INIA). Departamento de Geología. 723p.

CARO, J., FREEMAN, H y TURNER, B. 1974. Persistence in soil and losses in runoff of soil-incorporated carbaryl in a small watershed. J. Agric. Food. Chem., Volumen 22, No. 5, pp. 860-863.

CHENG, C. 2013. Evaluation of Equilibrium Sorption Isotherm Equations. The Open Chemical Engineering Journal, Vol. 7, pp. 24-44.

CHILE. Comisión Nacional de Riego (CNR). 1981. Estudio de Suelos del Proyecto Maipo. Tomo II. Año 1981. pp. 189-393.

CHILE. 1978. Instituto Nacional de Normalización (INN), 1978. Norma Chilena Oficial N°1333, de 7 de abril, aprobada por Decreto Supremo N°867 del Ministerio de Obras Públicas.

CHILE. Servicio Agrícola y Ganadero (SAG). 2008. Informe de venta de plaguicidas de uso agrícola en Chile. Año 2008. 118p.

CHIOU, C. 2002. Capítulo 4: Fundamentals of the Adsorption Theory. En: CHIOU, C. Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems. Hoboken, Wiley. pp. 39-52.

COLIN, J., et al. 2010. Capítulo 5: Carboxylesterases in the metabolism and toxicity of pesticides. En: SATOH, T. y GUPTA, R. Anticholinesterase Pesticides: Metabolism, Neurotoxicity, and Epidemiology. Hoboken, Wiley. pp. 57-75.

EE.UU. Environmental Protection Agency (EPA). 2004. Carbaryl Ired Facts, 22 octubre 2004. 289p.

ESPAÑA. 2003. Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano. Boletín Oficial del Estado N°45, pp. 7228-7245.

FLORES, L. y ALCALÁ J. 2010. Manual de Procedimientos Analíticos Laboratorio de Física de Suelos. Universidad Autónoma de México, Instituto de Geología, Departamento de Edafología.

FOO, K. y HAMEED, B. 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, pp. 2-10.

FRANK, V. 1993. Capítulo 7.8: The motion and conversions of chemical substances in the soil. En: TÖLGYESSY, J. *Chemistry and biology of water, air and soil: environmental aspects*. Bratislava, Checoeslovaquia. *Studies in environmental science* 53, Elsevier. pp. 673-683.

FUNDACIÓN CHILE. 2005. *Rotaciones de Cultivos y sus Beneficios para la Agricultura del Sur*. Santiago, Chile. 91p.

GALLARDO, S. 2010. Determinación de plaguicidas en aguas de una zona vitivinícola de la VI región, por medio de técnicas cromatográficas. Seminario de Título de Químico Ambiental. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias. 115p.

GUNASEKARA, A. 2007. *Environmental Fate of Carbaryl*. Department of Pesticide Regulation. California, EE.UU. 22p.

HO, Y. y McKAY, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*. Vol. 76, Part B, pp. 332-340.

HUANG, P. et al. 1995. *Environmental Impact of Soil Component Interactions. Natural and Anthropogenic Organics. Volume I*. Estados Unidos. CRC Press. 450p.

JACKSON, C. et al. 2010. Capítulo 5: Carboxylesterases in the Metabolism and Toxicity of Pesticides. En: GUPTA, R y SATOH, T. *Anticholinesterase Pesticides: Metabolism, Neurotoxicity, and Epidemiology*. Estados Unidos. Wiley. pp. 57-75.

JEON, J. et al. 2013. Characterization of acetylcholinesterase inhibition and energy allocation in *Daphnia magna* exposed to carbaryl. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* Vol. 98, pp. 28-35.

KHALFAOUI, M. et al. 2007. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 263, pp. 350-356.

LANDERS, J., GOR, G. y NEIMARK, A. 2013. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 437, pp. 3-32.

LARSON, R. y WEBER, E. 1994. *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*. Estados Unidos. Editorial Lewis Publishers, CRC Press LLC. 435p.

LIMOUSIN, G. et al. 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, Vol. 22, pp. 249-275.

LONG, G. y WINEFORDNER, J. 1983. Limit of Detection: A Closer Look at the IUPAC Definition. *Anal. Chem.* Vol. 55, No. 7, pp. 712A-724A.

MAPA DE SUELOS Y CLIMAS. En: Centro Tecnológico de Suelos y Cultivos (CTSyc), Universidad de Talca. [en línea] <[www.ctsyc.cl](http://www.ctsyc.cl)> [consulta: 21 julio 2014]

MESTANZA, M. 2012. Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. Memoria conducente al grado de doctor. Madrid, España, Universidad Complutense de Madrid. 312p.

NAGY, N y KÓNYA, J. 2010. Capítulo 1: Components of Soil and Rock-Solution Systems. En: *Interfacial chemistry of rocks and soils*. Estados Unidos. CRC Press (Surfactant Science Series). pp. 1-82.

NAMOUNTOUGOU, M. et al. 2012. Multiple Insecticide Resistance in *Anopheles gambiae* s.l. Populations from Burkina Faso, West Africa. *PLOS ONE* Vol. 7, N° 11. 10p.

- NAUMOV, S. 2009. Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials. Tesis conducente al grado de Doctor rerum naturalium. Leipzig, Alemania, Universidad de Leipzig. 95p.
- POGGI-VARALDO, H., RINDERKNECHT-SEIJAS, N. y CAFFAREL-MÉNDEZ, S. 2002. Irreversibilidad en el comportamiento adsorptivo-desorptivo de contaminantes en suelos y sedimentos: Evaluación cuantitativa por medio de un coeficiente de histéresis diferencial. *Interciencia*, Vol. 27, No. 4, pp. 180-185.
- QIU, L. et al. 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ Sci A*. Vol. 10(5), pp. 716-724.
- SADZAWKA, M. et al. 2006. Métodos de análisis recomendados para los suelos de Chile. Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA). Serie Actas INIA N°34. 164p.
- SÁNCHEZ, M. y SÁNCHEZ, M.J. 1985. Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España. 51p.
- SING, K. Physical Chemistry Division, IUPAC. 1982. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem*. Vol. 54, No. 11, pp. 2201-2218.
- THOMMES, M. 2010. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. Wiley, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 82, No. 7, pp.1057-1073.
- WATERS. En: How Does High Performance Liquid Chromatography Work? [en línea] < [http://www.waters.com/waters/es\\_CL/How-Does-High-Performance-Liquid-Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055](http://www.waters.com/waters/es_CL/How-Does-High-Performance-Liquid-Chromatography-Work%3F/nav.htm?cid=10049055) > [consulta: 02 agosto 2014]
- XU, S. 2000. Environmental Fate of Carbaryl. Department of Pesticide Regulation. California, EE.UU. 18p.

**ANEXOS**

## ANEXO A: Modelos cinéticos y termodinámicos.

### A.1. Modelos cinéticos.

Los modelos cinéticos aplicados y sus respectivas suposiciones se detallan a continuación.

#### Modelo de Morris-Weber.

También llamado modelo de difusión intrapartícula, busca explicar el tipo de transporte de masa dominante en el proceso cinético. Considera que el paso determinante es el ingreso del analito desde la interfase hacia los poros del adsorbente, en los cuales ocurriría el mayor porcentaje de adsorción.

$$q(t) = C + k_{id} * \sqrt{t}$$

Donde  $q(t)$  es la concentración adsorbida en el tiempo  $t$ ,  $k_{id}$  es la constante de velocidad del proceso de difusión intrapartícula y  $C$  es el intercepto, proporcional al grosor de la capa límite, dando una idea de la significancia de los procesos cinéticos que ocurren en el sistema: Si  $C = 0$ , el modelo sugiere que la difusión intrapartícula es el paso determinante durante todo el tiempo de medición, pero cuando  $C \neq 0$ , existe(n) otro(s) paso(s) tal(es) que su presencia afecta de manera constante la tendencia del modelo. Otras desviaciones implican la existencia de multilinealidad, es decir, varias regresiones lineales cada cierto rango temporal.

#### Modelo de pseudo 1° orden.

También llamado ecuación de Lagergren, considera que la velocidad de adsorción sigue una cinética de 1° orden, del tipo:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{eq} - q(t))$$

Donde  $k_1$  es la constante de velocidad del proceso de 1° orden. De esta ecuación, se obtiene:

$$\text{No linealizada: } q(t) = -q_{eq}(e^{-k_1 t} - 1)$$

$$\text{Linealizada: } \ln(q_{eq} - q(t)) = \ln(q_{eq}) - k_1 t$$

El sentido de la forma lineal de esta ecuación queda sujeto, a priori, a la correspondencia entre  $q_{eq}$  entregado por el modelo (intercepto) y  $q_{eq}$  empírico (eje Y). La forma no lineal, por otro lado, es de aplicación directa.

### **Modelo de pseudo 2° orden.**

También llamado ecuación de Ho y McKay, considera que la velocidad de adsorción sigue una cinética de 2° orden, a saber:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{eq} - q(t))^2$$

Donde  $k_2$  es la constante de velocidad del proceso de 2° orden. De esta ecuación, se obtiene:

$$\text{No linealizada: } q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{q_{eq} k_2 t + 1}$$

$$\text{Linealizada: } \left( \frac{t}{q(t)} \right) = \left( \frac{1}{q_{eq}^2 k_2} \right) + \left( \frac{1}{q_{eq}} \right) * t$$

Si bien el sentido de esta ecuación queda sujeto, al igual que en el modelo de 1° orden, a la correspondencia entre  $q_{eq}$  teórico y empírico (en caso de ser este último conocido), este modelo no requiere conocer  $q_{eq}$  para ser aplicado.



### Modelo de Elovich.

Aplicable a sistemas de no equilibrio, esta ecuación define el proceso de adsorción como dependiente exponencialmente de la concentración ya adsorbida, es decir:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha * e^{-\beta q(t)}$$

Donde  $\alpha$  es la velocidad inicial de adsorción (a  $q = 0$ ) y  $\beta$  una constante que se relaciona con la afinidad del adsorbente con el adsorbato, la energía de activación y la superficie de contacto.

Al desarrollar:

$$\text{No linealizada: } q(t) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t + 1)$$

Esta ecuación puede ser utilizada directamente para la regresión no lineal, aunque para la forma lineal debe ser aproximada, debido a su complejidad, suponiendo que  $\alpha\beta t \gg 1$ , obteniéndose:

$$\text{Linealizada: } q(t) = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

Así, la forma lineal se obtiene graficando  $q(t)$  en función de  $\ln(t)$ . Sin embargo, es necesario limitar su aplicación al siguiente rango temporal:

$$\frac{1}{\alpha\beta} \ll t \ll t_{eq}$$

Si  $t$  se aproxima a  $1/\alpha\beta$ , se contradice la aproximación requerida para la linealización, mientras que para  $t$  cercano a la condición de equilibrio ( $t_{eq}$ ), las suposiciones del modelo de Elovich son contradictorias (modelo de no equilibrio).

## A.2. Modelos termodinámicos: Isotermas de adsorción.

Los modelos termodinámicos asociados al proceso de adsorción se detallan a continuación con sus respectivas interpretaciones y suposiciones (en caso de tener origen teórico).

### Isoterma de Langmuir.

La isoterma de Langmuir considera que la adsorción está limitada a la saturación de la superficie del adsorbente (monocapa), de naturaleza homogénea, sin interacción entre los complejos adsorbente-adsorbato vecinos ( $\Delta H_{ads}$  constante), donde cada sitio activo interacciona con solo una molécula de adsorbato.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} * K_L * C_{eq}}{1 + K_L * C_{eq}}$$

En la ecuación,  $K_L$  es una constante de adsorción, y  $q_{max}$  es la máxima cantidad de analito adsorbida al saturarse la superficie. Se observa que, a bajos valores de  $C_{eq}$ , si  $K_L C_{eq} \ll 1$ , la ecuación de Langmuir tiende a una isoterma lineal. Por otro lado, a altos valores de  $C_{eq}$ , el valor de  $q_{eq}$  tiende a  $q_{max}$  (saturación).

### Isoterma de Freundlich.

Determinada empíricamente, incorpora la heterogeneidad de la superficie de adsorción y la interacción entre los complejos adsorbente-adsorbato vecinos, es decir,  $\Delta H_{ads}$  variable (Chiou, 2002). Su expresión matemática es:

$$q_{eq} = K_F * C_{eq}^{1/n}$$

Donde  $K_F$  es una constante de adsorción, y  $n$  es un factor de heterogeneidad que toma valores generalmente cercanos a 1 (caso lineal). Notar que para  $n < 1$  se tiene una

tendencia tipo III, mientras que para  $n > 1$ , la isoterma posee una tendencia tipo I. Además, no existe limitación física (saturación) para el valor de  $q_{eq}$ .

### **Isoterma BET.**

Basada en la isoterma de Langmuir, supone la existencia de multicapa en el proceso de adsorción. Sin embargo, supone que la interacción adsorbente-adsorbato es más fuerte que la interacción adsorbato-adsorbato, siendo  $\Delta H_{ads}$  idéntico para todas las capas posteriores a la primera, con lo cual se obtiene la isoterma de tipo II.

La isoterma BET está determinada por la ecuación:

$$q_{eq} = \frac{q_m * K_{BET} * C_{eq}}{[C_s - C_{eq}] \left\{ 1 + [K_{BET} - 1] * \frac{C_{eq}}{C_s} \right\}}$$

Donde  $q_m$  corresponde a la concentración máxima soportada por la monocapa,  $K_{BET}$  es una constante asociada a la diferencia de entalpía entre la primera y siguientes capas (para  $K_{BET} = 0$ , se tiene la isoterma tipo III).  $C_s$  corresponde a la concentración presente en solución cuando se alcanza la máxima concentración adsorbida.

### **Isoterma de Henderson.**

Aplicada comúnmente en adsorción de agua en alimentos (Andrade y col, 2011), se acopla bien a la isoterma de tipo II, por lo que es utilizada en este trabajo como modelo empírico comparativo a BET, siendo definida para suelos según la ecuación:

$$q_{eq} = \left( \frac{-\ln \left( 1 - \frac{C_{eq}}{C_m} \right)}{A} \right)^{1/n}$$

Donde  $A$ ,  $C_m$  y  $n$  son valores empíricos relacionados con la capacidad de adsorción, la concentración en solución cuando la adsorción es máxima, y la afinidad, respectivamente.

### **Isoterma de Hill.**

Usada ampliamente en bioquímica, pues describe la fijación cooperativa de un sustrato en los sitios activos de ciertas enzimas, siempre que la fracción de sitios activos ocupados no sea función lineal de la concentración de sustrato. Aplicado en suelos, esto tiene una interpretación equivalente, lo que viene representado por:

$$q_{eq} = \frac{q_H * (C_{eq})^n}{K_D + (C_{eq})^n}$$

Donde  $q_H$  es la concentración máxima adsorbida,  $K_D$  corresponde a una constante de disociación aparente, aunque en suelos se refiere al proceso de adsorción/desorción, y  $n$  es un coeficiente que describe la cooperatividad, de modo que  $n > 1$  supone una cooperación positiva (cada complejo adsorbente-adsorbato aumenta la afinidad de los siguientes complejos a formar),  $n < 1$  supone una cooperación negativa, y  $n = 1$  supone la no cooperatividad (isoterma tipo Langmuir).

### **Isoterma de Khalfaoui.**

Basada en la mecánica estadística, es representativa de la isoterma tipo V. A diferencia del llenado de infinitas multicapas, este modelo supone que los sitios de adsorción pueden ser ocupados por un número finito de moléculas de adsorbato. Dependiendo del número de moléculas escogido para la saturación de los sitios, la forma de esta isoterma cambia, lo que le da flexibilidad al momento de su aplicación.

En este caso, suponiendo 1 ó 2 moléculas de adsorbato por sitio, la isoterma queda determinada por:

$$q_{eq} = \frac{q_m * \left[ \left( \frac{C_{eq}}{C_m} \right)^n + 2 * \left( \frac{C_{eq}}{C_m} \right)^{2n} \right]}{1 + \left( \frac{C_{eq}}{C_m} \right)^n + \left( \frac{C_{eq}}{C_m} \right)^{2n}}$$

Donde  $C_m$  es la concentración a la cual comienza la saturación de las multicapas,  $q_m$  es la concentración adsorbida en  $C_m$ , y  $n$  se relaciona con el número promedio de moléculas de adsorbato por sitio de adsorción.

## ANEXO B: Análisis Instrumental

### B.1. Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es un método de separación y detección basado en distintos procesos de tipo físico, según el tipo de compuestos que interese separar.

Para que el proceso de separación ocurra, una muestra de interés es arrastrada a alta presión mediante un determinado solvente (fase móvil) a través de una columna recubierta con cierto material (fase estacionaria). En el proceso, la interacción entre los componentes de la muestra y la fase estacionaria genera cambios en el tiempo de elución de los analitos, generándose así la separación de estos al momento de salir de la columna, permitiéndose con ello la detección de cada uno.

Se tienen dos propiedades de interés para cada analito:

**Tiempo de retención ( $t_R$ ):** Cualitativa, corresponde al tiempo que tarda el analito en atravesar la columna cromatográfica.

**Área:** Cuantitativa, permite cuantificar la cantidad de analito que es detectada por el equipo. Sin embargo, para tener certeza de dicha cantidad, es necesaria la realización de una curva de calibración.

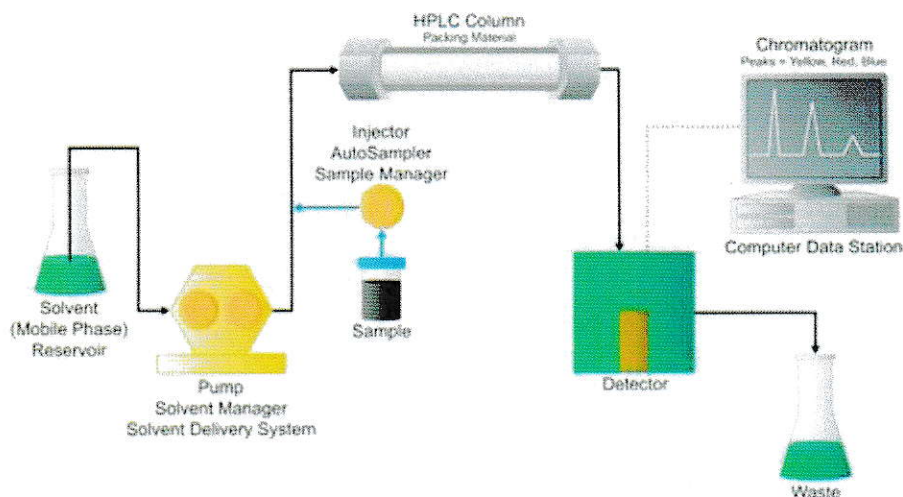
Para funcionar, el equipo HPLC consta básicamente de cuatro módulos:

**Desgasificador:** Permite eliminar burbujas en la fase móvil antes del ingreso al equipo, para evitar así cambios de presión y flujo (funcionamiento del equipo), como también pérdida de sensibilidad al utilizar detector de fluorescencia (debido al oxígeno disuelto).

**Bomba:** Impulsa a la fase móvil a través del equipo, suministrando un flujo constante y permitiendo así el paso de la fase móvil a través de la columna.

**Columna:** Se encarga de interactuar con los analitos, generando con ello el desfase temporal en la salida de los mismos y permitiendo así su cuantificación. En general se la acompaña de un horno (control de temperatura), para optimizar y/o aumentar la reproducibilidad de los resultados.

**Detector:** Permite cuantificar la concentración de los analitos de interés en las muestras, entregando una señal (pico cromatográfico) como respuesta a la presencia de estos.



**Figura A.1.** HPLC y módulos principales [fuente: waters.com].

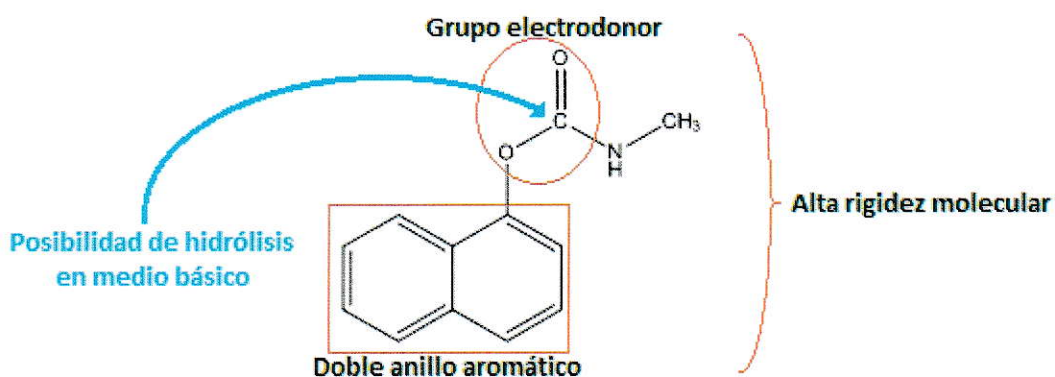
## **B.2. Espectroscopía de Fluorescencia.**

En este trabajo, el Carbaril es analizado mediante un detector de fluorescencia. Para ello, se utilizan dos procesos, producto de la interacción del analito con la radiación electromagnética: excitación y emisión.

Solo poseen actividad fluorescente los sistemas químicos en que el proceso de fluorescencia ocurre más rápido que los procesos no fluorescentes. Por lo tanto, la fluorescencia se ve favorecida en presencia de grupos funcionales aromáticos (sobre todo presencia de electrodonadores activantes) y carbonilos, pues limitan las vibraciones (rigidez estructural) y aumentan el rendimiento cuántico (presencia de anillos aromáticos).

Otras propiedades que favorecen la fluorescencia son la temperatura (al disminuir, baja la frecuencia de colisiones y, con ello, la probabilidad de desactivación no fluorescente), baja viscosidad del solvente y la ausencia de  $O_2$  disuelto (por lo que debe realizarse una desgasificación).

Para la molécula de Carbaril, la fluorescencia presenta una buena alternativa de cuantificación, favorecida por la estructura y rigidez de la sección fluorescente de la molécula (1-naftilo) y la presencia de un grupo fuertemente activante (-OCOR). Sin embargo, debe tenerse especial cuidado con el pH del solvente, el cual debe ser de neutro a ácido para evitar la hidrólisis de Carbaril, o bien, no presentar propiedades ácido-base.



**Figura A.2.** Factores influyentes en la fluorescencia de Carbaril.



## ANEXO C: Figuras de mérito.

Los criterios analíticos utilizados en este trabajo son:

**Exactitud:** Se relaciona con la proximidad de las distintas mediciones ( $\bar{X}$ ) respecto a un valor central  $\mu$  conocido (muestras certificadas) o estimado (promedio calculado). Se cuantifica mediante el error relativo ( $E_{rel}$ ).

**Precisión:** Refleja la reproducibilidad de los valores obtenidos, utilizándose para su cuantificación el coeficiente de variación (CV), idealmente  $\leq 5\%$ .

En este trabajo, la precisión será medida de dos maneras: Repetibilidad (CV en un mismo día y equipo) y Reproducibilidad (CV en distintos días, mismo equipo, y  $E_{rel}$  respecto al día 1).

**Límites de Detección y de Cuantificación:** El límite de detección (LD) corresponde a la mínima concentración estadísticamente diferenciable respecto a las diversas fuentes de error involucradas en el método, es decir, blanco, error en la pendiente y error en el intercepto (Long y Winefordner, 1983).

Por otro lado, el límite de cuantificación (LC) corresponde a la mínima concentración cuantitativamente precisa, es decir, que no solo es diferenciable de las fuentes de error involucradas, sino que además tiene una magnitud tal que dichas fuentes no afectan significativamente su valor.

**Rango de linealidad:** Corresponde al rango de concentraciones en el cual el método analítico es aplicable. Debido a la certeza requerida en las mediciones, comienza con el límite de cuantificación y termina con el último valor medido en el cual aun no ocurre pérdida de linealidad.

**Sensibilidad:** Corresponde a la capacidad de un instrumento de detectar variaciones de concentración en la señal respuesta. De este modo, a mayor pendiente de la curva de calibración, mayor sensibilidad del instrumento. Sin embargo, la sensibilidad está limitada por la reproducibilidad de las mediciones. Por lo tanto, existen dos formas de cuantificarla:

Sensibilidad = Pendiente de la curva de calibración

$$\text{Sensibilidad relativa: } \gamma = \frac{m}{s_x}$$

Donde la sensibilidad depende del instrumento de medición, mientras que la sensibilidad relativa está en función tanto del instrumento como de la variabilidad de los datos medidos, representando así una sensibilidad estadísticamente significativa, dependiente de la sección de la curva en la cual se determine.

**ANEXO D: Validación del método analítico.**

Para la validación del método analítico, se tiene:

**Tabla D1.** Curva de calibración.

Concentración (µg/L)	Área (µV*s) (t <sub>R</sub> , min)				
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5
20	18555 (2,659)	18260 (2,659)	18480 (2,704)	19785 (2,694)	19500 (2,696)
40	24850 (2,778)	25400 (2,644)	26725 (2,692)	27595 (2,692)	27280 (2,691)
60	36020 (2,644)	33470 (2,635)	34330 (2,635)	32995 (2,682)	35055 (2,684)
80	43450 (2,628)	43395 (2,629)	41700 (2,630)	38600 (2,617)	43440 (2,670)
100	51560 (2,666)	52390 (2,627)	50740 (2,608)	53220 (2,666)	46760 (2,610)
150	67480 (2,611)	72040 (2,619)	66040 (2,634)	68100 (2,612)	70770 (2,622)
200	87570 (2,610)	89215 (2,610)	92585 (2,608)	86985 (2,657)	91070 (2,652)
300	127880 (2,603)	134740 (2,620)	125485 (2,623)	122542 (2,611)	133220 (2,640)
400	167925 (2,655)	165980 (2,611)	163470 (2,653)	170360 (2,655)	166320 (2,699)
600	240020 (2,607)	243250 (2,604)	248930 (2,648)	249700 (2,610)	252740 (2,606)
800	381520 (2,622)	384200 (2,626)	454586 (2,629)	373620 (2,623)	442530 (2,636)

**Tabla D2.** Valores obtenidos para el análisis de la exactitud.

Concentración (µg/L)	Área (µV*s) (t <sub>R</sub> , min)			
	Carbaril puro en Acetonitrilo			Carbaril comercial en agua desionizada
40	20873 (2,719)	27704 (2,739)	27396 (2,708)	26270 ± 3774 (2,699 ± 0,044)
100	49150 (2,704)	51360 (2,708)	50220 (2,701)	51974 ± 6358 (2,635 ± 0,026)
400	141125 (2,662)	158830 (2,671)	154320 (2,664)	159811 ± 2801 (2,655 ± 0,028)

**Tabla D3.** Valores obtenidos para el análisis de la reproducibilidad.

Concentración (µg/L)	Área (µV*s) (t <sub>R</sub> , min)	
	Día 5 (28/04/2014)	Día 29 (22/05/2014)
40	28120 (2,729)	28595 (2,658)
	28310 (2,696)	27690 (2,651)
	26015 (2,721)	26475 (2,648)
	27630 (2,723)	
100	52900 (2,689)	53000 (2,643)
	50430 (2,687)	50040 (2,651)
	53920 (2,700)	49825 (2,632)
400	165860 (2,713)	134670 (2,625)
	157630 (2,706)	125720 (2,624)
	164520 (2,707)	130890 (2,606)

**Exactitud.**

Se calcula la exactitud mediante el error relativo, usando las mediciones de Carbaril comercial en agua desionizada como valor promedio y el promedio de las mediciones de Carbaril puro en acetonitrilo como valor real. Ejemplificando con 100 µg/L:

$$\text{Área promedio Carbaril puro} = \left( \frac{49150 + 51360 + 50220}{3} \right) (\mu\text{V} * \text{s}) = 50243 (\mu\text{V} * \text{s})$$

$$E_{\text{rel}}(100 \text{ ppb}) = \left( \frac{51974 - 50243}{50243} \right) * 100 = 3,4\%$$

**Precisión.**

Para el análisis de la repetibilidad, se utilizan los datos de la curva de calibración (Tabla D1), considerados como "Día 1" (23/04/2014). Como ejemplo, se toma la concentración 20 µg/L y, una vez determinados la desviación estándar y el promedio, se utiliza el coeficiente de variación:

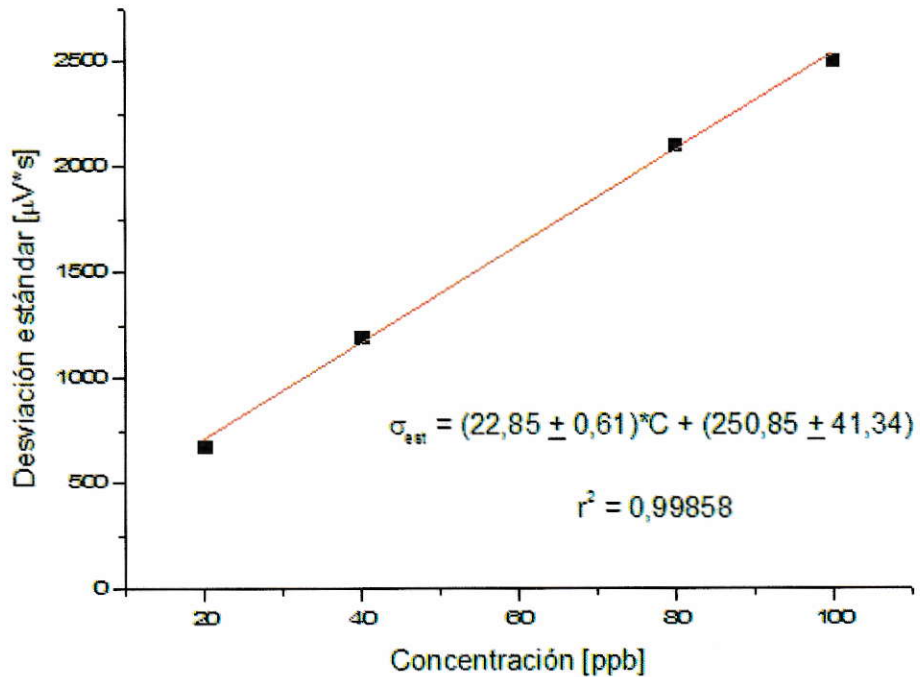
$$CV = \frac{679,51637 [\mu\text{V} * \text{s}]}{18916 [\mu\text{V} * \text{s}]} * 100 = 3,59228\%$$

$$CV(20 \text{ ppb}) = 3,6\%$$

Para la reproducibilidad, se cuantifican tanto CV como  $E_{rel}$ , considerando  $\mu$  al valor promedio del área obtenida el día 1.

### Límites de Detección y Cuantificación.

Debido a la inexistencia de un blanco en HPLC y a la alta relación señal/ruido, la desviación estándar asociada al blanco ( $\sigma_B$ ) se determina a partir de la gráfica de desviación estándar de cada medición en función de la concentración. Sin embargo, la linealidad está condicionada al CV de los datos. Así, para mayor sentido analítico, se toman los puntos de baja concentración, de los cuales cuatro poseen similar CV.



**Figura D1.** Desviación estándar en función de las concentraciones bajas.

El cálculo de LD y LC se realiza según Long y Winefordner (1983), con:

$$\sigma_B = 250,85161 [\mu V * s], \quad \sigma_i = 285,5088 [\mu V * s], \quad \sigma_m = 1,08339 \left[ \frac{\mu V * s}{ppb} \right]$$

A partir de los cuales se determina  $s_C$ :

$$\sqrt{250,85161^2 [\mu V * s]^2 + 285,5088^2 [\mu V * s]^2 + \left( \frac{10817,34377 [\mu V * s]}{392,52357 \left[ \frac{\mu V * s}{ppb} \right]} \right)^2 1,08339^2 \left[ \frac{\mu V * s}{ppb} \right]^2}$$

$$s_c = 381,225942285 [\mu V * s] = 381 [\mu V * s]$$

Se calculan LD y LC:

$$LD = 3 * \frac{381,225942285 [\mu V * s]}{392,52357 \left[ \frac{\mu V * s}{ppb} \right]} = 3 [ppb]$$

$$LC = 10 * \frac{381,225942285 [\mu V * s]}{392,52357 \left[ \frac{\mu V * s}{ppb} \right]} = 10 [ppb]$$

Cabe destacar que los valores de LD y LC son inferiores a la mínima concentración cuantificada, con lo cual todas las concentraciones obtenidas dentro del rango de linealidad serán analíticamente válidas.

### Sensibilidad.

La sensibilidad corresponde a la pendiente de la curva de calibración. Sin embargo, esta se encuentra en unidades de ( $\mu V*s/ppb$ ). Así, representa la tasa de cambio en el área ( $\Delta A$ ) como respuesta al cambio en la concentración de analito ( $\Delta C$ ), en ppb. Por lo tanto, para cuantificar la sensibilidad por unidad de masa de Carbaril, se realiza el siguiente factor de conversión:

$$\Delta m [ng] = \Delta C \left[ \frac{\mu g}{L} \right] * 20 [\mu L] * 10^{-6} \left[ \frac{L}{\mu L} \right] * 10^3 \left[ \frac{ng}{\mu g} \right]$$

$$\Delta m [ng] = \Delta C \left[ \frac{\mu g}{L} \right] * 0,02 \left[ \frac{L * ng}{\mu g} \right]$$

$$\Delta C \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \right] = \Delta m [\text{ng}] * 50 \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{L} * \text{ng}} \right]$$

Donde C [ $\mu\text{g}/\text{L}$ ] es la concentración en ppb y 20  $\mu\text{L}$  es el loop del inyector. Se tiene que por cada ppb hay 0,02 ng de Carbaril. Así, para aumentar en 1 ng la masa de Carbaril inyectada, se requiere un cambio de concentración de 50 ppb. Por lo tanto, para expresar la sensibilidad en términos de  $\Delta m$ , se tiene:

$$\left( \frac{\Delta A}{\Delta m} \right) = 50 \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{L} * \text{ng}} \right] * \left( \frac{\Delta A}{\Delta C} \right) = 50 \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{L} * \text{ng}} \right] * 392,52357 \left[ \frac{\mu\text{V} * \text{s}}{\text{ppb}} \right] = 19626 \left[ \frac{\mu\text{V} * \text{s}}{\text{ng}} \right]$$

Luego, el error ( $\sigma_{\text{sens}}$ ) estará determinado por:

$$\sigma_{\text{sens}} = 50 * \sigma_m = 50 \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{L} * \text{ng}} \right] * 1,08339 \left[ \frac{\mu\text{V} * \text{s}}{\text{ppb}} \right] = 54 \left[ \frac{\mu\text{V} * \text{s}}{\text{ng}} \right]$$

Por otro lado, la Sensibilidad relativa ( $S_{\text{rel}}$ ) es la relación entre la pendiente y el error estándar de cada dato. A modo de ejemplo, se la determina a 100 ppb, incorporando la corrección a masa:

$$S_{\text{rel}} = 50 \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{L} * \text{ng}} \right] * \left( \frac{392,52357 \left[ \frac{\mu\text{V} * \text{s}}{\text{ppb}} \right]}{2261,72059 \left[ \mu\text{V} * \text{s} \right]} \right) = 9 \left[ \frac{1}{\text{ng}} \right]$$

### **Error de la regresión.**

Para la determinación de concentraciones desconocidas utilizando la curva de calibración, se calcula el mínimo error asociado,  $s_{\text{reg}}$ , de acuerdo a la ecuación:

$$s_{\text{reg}} = \frac{\sigma_R}{m} \sqrt{\frac{1}{L} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y} - \bar{y}_c)^2}{m^2 \sum (\bar{x}_i - \bar{x}_c)^2}}$$

Donde  $s_{\text{reg}}$  representa el mínimo error asociado a la regresión lineal (siempre que el error aleatorio sea menor que  $s_{\text{reg}}$ ), y está condicionado al valor de la desviación

estándar residual ( $\sigma_R$ ), la pendiente (m) de la regresión lineal, el número de veces que se midió el dato interpolado (L), el número de puntos que constituye la regresión (N), y un término relacionado con el promedio del dato interpolado ( $\bar{y}$ ), el promedio de los valores "y" y "x" de todos los puntos que componen la regresión ( $\bar{y}_c$  y  $\bar{x}_c$ , respectivamente), y el valor de cada dato  $x_i$  que forma parte de la regresión.

En primer lugar, se determinan algunos de los valores requeridos en la ecuación:

$$\bar{x}_c = \frac{20 + 40 + 60 + 80 + 100 + 150 + 200 + 300 + 400 + 600}{10} = 195 \text{ [ppb]}$$

De manera análoga:

$$\bar{y}_c = 87359,4 \text{ [\mu V * s]}$$

Por último:

$$\sum (\bar{x}_i - \bar{x}_c)^2 = (20 - 195)^2 + (40 - 195)^2 + \dots + (600 - 195)^2 = 314250 \text{ [ppb}^2\text{]}$$

Luego, se calcula  $s_{reg}$ :

$$s_{reg} = \frac{607,325077697[\mu V * s]}{392,52357 \left[ \frac{\mu V * s}{ppb} \right]} \sqrt{\frac{1}{L} + \frac{1}{10} + \frac{(\bar{y} - 87359,4 [\mu V * s])^2}{\left( 392,52357 \left[ \frac{\mu V * s}{ppb} \right] \right)^2 * 314250 \text{ [ppb}^2\text{]}}}$$

$$s_{reg} = 1,546951888 \text{ [ppb]} \sqrt{\frac{1}{L} + 0,1 + \frac{(\bar{y} - 87359,4 [\mu V * s])^2}{48417991132 [\mu V * s^2]}}$$

Donde L es el número de veces que se mide la muestra de concentración desconocida, mientras que  $\bar{y}$  es el valor del área promedio asociada a dicha concentración.



**ANEXO E: Cálculo de la concentración adsorbida.**

Para ejemplificar el cálculo de la concentración adsorbida, se utilizan los siguientes datos del estudio cinético:

**Tabla E1.** Proceso de adsorción, estudio cinético (<2 mm, dilución 1:1000).

Tiempo (h)	Medición 1			Medición 2		
	Masa (g)	pH	Áreas ( $\mu\text{V}^*\text{s}$ )	Masa (g)	pH	Áreas ( $\mu\text{V}^*\text{s}$ )
3	1,0035	6,6	164320; 170150; 166510; 174875	1,0035	6,9	158180; 166130; 169645; 157910
6	1,0028	6,8	150750; 163780; 153960; 167370; 155304; 162150	1,0029	6,9	150765; 151220; 144650; 160450
9	1,0016	7,1	157707; 161159; 160420; 146948; 143220	1,0009	6,9	143930; 158300; 143710; 153210
15	1,0025	7,1	141380; 152490; 152000; 139695; 137450; 145736	1,0021	7,0	133787; 146270; 147330; 147950
18	1,0004	6,5	138760; 145880; 136761; 138923; 143225; 153250; 143813	1,0010	6,6	144000; 131935; 139500; 147140
24	1,0039	6,5	134900; 126060; 124691; 132533; 117020; 130560; 133760	1,0026	6,9	135845; 131975; 142200; 144670
48	1,0017	6,4	119090; 115345; 125250; 113520; 127153	1,0011	6,8	116670; 122685; 117875; 113205; 120110
72	1,0002	7,1	105855; 113355; 109535; 105750; 114420; 113930	1,0023	7,0	114865; 105450; 113000; 113000

Mientras que, para la solución madre, se obtuvo un área de 214052  $\mu\text{V}^*\text{s}$ , a partir del promedio de las 5 mediciones.

Utilizando como ejemplo de cálculo la concentración adsorbida a 72 h en la cinética de adsorción, se aplica la ecuación (33) y se considera la dilución:

$$C_0^{\text{ads}} = \frac{214052 (\mu\text{V} * \text{s}) - 10817,34377(\mu\text{V} * \text{s})}{392,52357 (\mu\text{V} * \text{s} * \text{ppb}^{-1})} = 517,76421 \text{ ppb} \rightarrow \text{Medida en HPLC}$$

$$C_0^{\text{ads}} = 517,76421 \text{ ppb} * \left(\frac{1 \text{ mL}}{100 \mu\text{L}}\right) * \left(\frac{1 \text{ mL}}{100 \mu\text{L}}\right) * \left(\frac{1 \text{ mL}}{100 \mu\text{L}}\right) = 517,76421 \text{ ppm} \rightarrow \text{Sin diluir}$$

Donde el valor empleado (214052  $\mu\text{V} * \text{s}$ ) se obtiene del promedio de las 5 mediciones realizadas en HPLC.

Ya obtenido el valor de concentración inicial, se determina el error asociado. Para ello, se aplican la teoría de propagación del error, para lo cual se requiere conocer el error asociado a cada término involucrado:

$$\sigma_{m_{\text{suelo}}} = 0,0001 \text{ g.}$$

$$\sigma_V = 0,01 \text{ mL.}$$

$\sigma_{C_0^{\text{ads}}}$  y  $\sigma_{C_{\text{eq}}^{\text{ads}}}$  : Requieren considerar la dilución.

En la medición directa (diluida 1000 veces) de la concentración inicial, se obtiene por propagación del error:

$$\sigma_{C_0^{\text{ads}}} = \frac{1}{m} [\sigma_{\text{Área}} + \sigma_i + C_n * \sigma_m]$$

$$\sigma_{C_0^{\text{ads}}} = \frac{1}{392,52357} [3967,79756 + 285,5088 + 517,76421 * 1,08339] = 12,26486 \text{ ppb}$$

$$s_{\text{reg}} = 1,546951888 \text{ [ppb]} \sqrt{\frac{1}{5} + 0,1 + \frac{(214052 - 87359,4 [\mu\text{V} * \text{s}])^2}{48417991132 [\mu\text{V} * \text{s}^2]}} = 1,229325 \text{ ppb}$$

Donde  $\sigma_{C_0^{\text{ads}}} > s_{\text{reg}}$ . Por lo tanto, el error estará determinado por  $\sigma_{C_0^{\text{ads}}}$ .

En la solución original (sin diluir), se tiene:

$$\sigma_{C_0^{\text{ads}} (\text{sin diluir})} = C_0^{\text{ads}} (\text{sin diluir}) \left[ \left( \frac{\sigma_{C_0^{\text{ads}}}}{C_0^{\text{ads}}} \right) + \sum_{i=0}^{n-1} \left( \frac{\sigma_{V_{0(i)}}}{V_{0(i)}} \right) + \sum_{i=0}^{n-1} \left( \frac{\sigma_{V_{\text{dil}-i}}}{V_{\text{dil}-i}} \right) \right]$$

Donde n es el número de diluciones,  $V_{0(i)}$  es el volumen inicial en cada dilución, y  $V_{\text{dil}-i}$  es el volumen final al cual se diluye cada vez.

$$\sigma_{C_0^{\text{ads}} (\text{sin diluir})} = 517,76421 \text{ ppm} \left[ \left( \frac{12,26486 \text{ ppb}}{517,76421 \text{ ppb}} \right) + 3 \left( \frac{0,001 \mu\text{L}}{100 \mu\text{L}} \right) + 3 \left( \frac{0,002 \mu\text{L}}{1000 \mu\text{L}} \right) \right]$$

$$\sigma_{C_0^{\text{ads}} (\text{sin diluir})} = 12,27107 \text{ ppm}$$

Donde el error en los volúmenes finales resultantes de la dilución ( $V_{\text{dil}-i}$ ) es el doble del error de las alícuotas ( $V_{0(i)}$ ), pues considera el error de la alícuota y el del aforo. Luego, se observa que  $\sigma_{C_0^{\text{ads}} (\text{sin diluir})} = \sigma_{C_0^{\text{ads}}}$ , con lo que se tiene que el error en la concentración inicial es prácticamente independiente del error en los volúmenes.

Luego, para la concentración en equilibrio a 72 h:

$$C_{\text{eq}}^{\text{ads}} = \frac{110474,16667 - 10817,34377}{392,52357} = 253,88749 \text{ ppb} \rightarrow \text{Medida en HPLC}$$

$$C_{\text{eq}}^{\text{ads}} = 253,88749 \text{ ppb} * \left( \frac{1 \text{ mL}}{100 \mu\text{L}} \right) * \left( \frac{1 \text{ mL}}{100 \mu\text{L}} \right) * \left( \frac{1 \text{ mL}}{100 \mu\text{L}} \right) = 253,88749 \text{ ppm} \rightarrow \text{Sin diluir}$$

Se determina el error asociado, exactamente igual al caso anterior:

En la medición directa (diluída 1000 veces):

$$\sigma_{C_{\text{eq}}^{\text{ads}}} = \frac{1}{392,52357} [1636,54179 + 285,5088 + 253,88749 * 1,08339] = 5,5974 \text{ ppb}$$

$$s_{\text{reg}} = 1,546951888 [\text{ppb}] \sqrt{\frac{1}{6} + 0,1 + \frac{(110474,16667 - 87359,4 [\mu\text{V} * \text{s}])^2}{48417991132 [\mu\text{V} * \text{s}^2]}} = 0,81520 \text{ ppb}$$

Donde  $\sigma_{C_0^{\text{ads}}} > s_{\text{reg}}$ . Por lo tanto, el error estará determinado por  $\sigma_{C_0^{\text{ads}}}$ .

En la solución original (sin diluir):

$$\sigma_{C_0^{\text{ads}}} = 253,88749 \text{ ppm} \left[ \left( \frac{5,5974 \text{ ppb}}{253,88749 \text{ ppb}} \right) + 3 \left( \frac{0,001 \mu\text{L}}{100 \mu\text{L}} \right) + 3 \left( \frac{0,002 \mu\text{L}}{1000 \mu\text{L}} \right) \right]$$

$$\sigma_{C_0^{\text{ads}}} = 5,60044 \text{ ppm}$$

Finalmente, se determinan la concentración adsorbida a 72 h, mediante la ecuación (34), y su error:

$$q^{\text{ads}} = \frac{10 \text{ mL} * (517,76421 \text{ ppm} - 253,88749 \text{ ppm})}{1,0002 \text{ g}} = 2638,23958 \mu\text{g} * \text{g}^{-1}$$

$$\sigma_{q^{\text{ads}}} = q^{\text{ads}} \left[ \left( \frac{\sigma_{C_0^{\text{ads}}} + \sigma_{C_{\text{eq}}^{\text{ads}}}}{C_0^{\text{ads}} - C_{\text{eq}}^{\text{ads}}} \right) + \left( \frac{\sigma_V}{V} \right) + \left( \frac{\sigma_{m_{\text{suelo}}}}{m_{\text{suelo}}} \right) \right]$$

$$\sigma_{q^{\text{ads}}} = 2638,23958 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \left[ \left( \frac{12,27107 \text{ ppm} + 5,60044 \text{ ppm}}{517,76421 \text{ ppm} - 253,88749 \text{ ppm}} \right) + \left( \frac{0,01 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \right) + \left( \frac{0,0001 \text{ g}}{1,0002 \text{ g}} \right) \right]$$

$$\sigma_{q^{\text{ads}}} = 181,55094 \mu\text{g} * \text{g}^{-1}$$

Todo el procedimiento anterior se repite para el duplicado de la cinética a 72 h, obteniéndose:

$$q^{\text{ads}} = 2604,636 \mu\text{g} * \text{g}^{-1}$$

$$\sigma_{q^{\text{ads}}} = 192,73424 \mu\text{g} * \text{g}^{-1}$$

Por último, se calculan promedio y error estándar (para mediciones de diferente desviación estándar), para obtener un único valor en base a ambas determinaciones:

$$q^{\text{ads}} = \frac{\left[ \frac{2638,23958 \mu\text{g} * \text{g}^{-1}}{(181,55094 \mu\text{g} * \text{g}^{-1})^2} \right] + \left[ \frac{2604,636 \mu\text{g} * \text{g}^{-1}}{(192,73424 \mu\text{g} * \text{g}^{-1})^2} \right]}{\left[ \frac{1}{(181,55094 \mu\text{g} * \text{g}^{-1})^2} \right] + \left[ \frac{1}{(192,73424 \mu\text{g} * \text{g}^{-1})^2} \right]} = 2622,44094 \mu\text{g} * \text{g}^{-1}$$

$$S_{q^{\text{ads}}} = \sqrt{\frac{1}{\left[\frac{1}{(181,55094 \mu\text{g} * \text{g}^{-1})^2}\right] + \left[\frac{1}{(192,73424 \mu\text{g} * \text{g}^{-1})^2}\right]}} = 132,15268 \mu\text{g} * \text{g}^{-1}$$

Por lo tanto, la concentración adsorbida a las 72 h es:

$$q^{\text{ads}} = (2622 \pm 132) \mu\text{g} * \text{g}^{-1}$$

$$q^{\text{ads}} = (2622 \pm 132) \text{mg} * \text{kg}^{-1}$$

En este caso no se determina  $q^{\text{ads}}$  con una confianza del 95% debido a que es innecesario para la aplicación de los modelos, expresando el dato en función del promedio y el error estándar.

Por otro lado, la cantidad adsorbida durante el proceso de desorción sigue la misma metodología descrita, aunque cambiando la ecuación asociada a su incerteza, debido a la propagación del error.