

**ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DEL
PLAGUICIDA CARBOFURAN EN UN SUELO DEL DEPARTAMENTO
DEL CAUCA**

YINA PAOLA GUZMÁN CALDERÓN

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYAN
2008**

**ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DEL PLAGUICIDA
CARBOFURAN EN UN SUELO DEL DEPARTAMENTO DEL CAUCA**

YINA PAOLA GUZMÁN CALDERÓN

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
QUÍMICA

**Directora.
M. Sc. ELIANA M. VALENCIA CH.
Profesora del Departamento de Química**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYAN
2008**

TABLA DE CONTENIDO

	pág
LISTA DE TABLAS.	V
LISTA DE FIGURAS.	VI
LISTA DE ANEXOS.	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS.	IX
RESUMEN.	XI
1. INTRODUCCIÓN	1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	3
3. OBJETIVOS.	5
3.1 OBJETIVO GENERAL	5
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
4. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.	6
4.1 INSECTICIDAS N-CMs.	7
4.1.1 Modo de acción de los N-MCs.	8
4.1.2 Carbofuran.	8
4.2 DESTINO DE LOS PLAGUICIDAS EN EL AMBIENTE.	11
4.2.1 Procesos de acumulación.	12
4.2.2 Procesos de degradación (química y biológica)	13
4.2.3 Procesos de transporte (difusión, lixiviación, escorrentía y volatilización.	13
4.3 ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS.	14
4.3.1 Adsorción de plaguicidas por los minerales de arcilla.	15
4.3.2 Adsorción de plaguicidas por la materia orgánica.	19
4.4 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CONTAMINATES.	21
4.4.1 Isotermas.	21
4.4.2 Estudio de adsorción de Carbofuran en suelos.	25

4.5	MÉTODOS DE PREDICIÓN PARA LA EVALUACIÓN DE COEFICIENTES DE ADSORCIÓN.	26
4.5.1	Factor de bioconcentración (BCF).	27
4.5.2	Coefficientes de partición octanol / agua (K_{ow}).	28
4.5.3	Solubilidad (S).	28
4.5.4	Factores de Capacidad en HPLC-RP.	28
5	METODOLOGÍA	30
5.1	EQUIPOS, MATERIALES, SOLVENTES, ESTÁNDARES, REACTIVOS Y SOLUCIONES.	30
5.1.1	Equipos.	30
5.1.2	Materiales.	30
5.1.3	Solventes y reactivos.	31
5.1.4	Estándar de Carbofuran.	33
5.1.5	Soluciones patrón, solución de trabajo y curva de calibración.	33
5.2	OBTENCIÓN Y ANÁLISIS DE LA MUESTRA DE SUELO.	33
5.2.1	Sitio de muestreo de suelos.	33
5.2.2	Muestreo del suelo.	34
5.2.3	Caracterización física y química del suelo.	35
5.3	DETERMINACIÓN DE LA ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CARBOFURAN EN SUELOS.	39
5.3.1	Principio del método.	40
5.3.2	Cuantificación de Carbofuran.	40
5.3.3	Condiciones del experimento.	41
5.3.4	Etapa 1. Estudio preliminar.	41
5.3.5	Etapa 2. Cinética de adsorción y desorción.	42
5.3.6	Etapa 3. Isotermas de adsorción y desorción.	47
5.4	PREDICCIÓN DEL DESTINO AMBIENTAL DEL CARBOFURAN.	52
5.5	ELABORACIÓN DEL PROCEDIMIENTO OPERATIVO ESTANDARIZADO (POE).	52
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	53
6.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DEL SUELO.	53
6.2	CUANTIFICACIÓN DE CARBOFURAN.	57
6.2.1	Adecuación del sistema instrumental (Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiencia).	57

	pág
6.2.2 Concentraciones de trabajo.	58
6.2.3 Parámetros Cromatográficos.	58
6.2.4 Linealidad de la curva de calibración.	58
6.2.5 Límite de detección y de cuantificación.	60
6.3 ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CARBOFURAN.	61
6.3.1 Etapa 1. Estudio preliminar.	61
6.3.2 Etapa 2. Cinéticas de adsorción y desorción.	65
6.3.3 Etapa 3. Isotermas de adsorción y desorción.	71
6.4 COMPARACIÓN DEL LOG K^*_{oc} EXPERIMENTAL CON MÉTODOS DE PREDICCIÓN.	83
6.5 PREDICCIÓN DEL DESTINO AMBIENTAL DEL CARBOFURAN.	84
6.6 ELABORACIÓN DEL PROCEDIMIENTO OPERATIVO ESTANDARIZADO (POE).	85
7. CONCLUSIONES.	87
8 RECOMENDACIONES.	89
BIBLIOGRAFIA	90
ANEXOS	95

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Propiedades físicas y químicas del Carbofuran.	9
Tabla 2: Cultivos en los que se emplean N-MCs.	10
Tabla 3: Métodos de estimación para K_{oc} .	29
Tabla 4: Caracterización física y química del suelo estudiado.	53
Tabla 5: Parámetros del método empleado en el HPLC-UV.	57
Tabla 6: Concentraciones de Carbofuran.	58
Tabla 7: Parámetros cromatográficos en la determinación de Carbofuran.	58
Tabla 8: Regresión lineal para evaluar la linealidad de la curva para Carbofuran.	60
Tabla 9: Análisis de varianza de la curva de calibración.	60
Tabla 10: Límite de detección y de cuantificación según la IUPAC.	60
Tabla 11: Evaluación de la adsorción de Carbofuran sobre los viales.	63
Tabla 12: Porcentaje de adsorción a cada tiempo.	66
Tabla 13: Análisis de varianza de la cinética de adsorción	
Tabla 14: Prueba de Duncan adsorción	
Tabla 15: Porcentaje de desorción a cada tiempo.	70
Tabla 16: Relación entre la concentración del plaguicida y el Kd_{ads} .	72
Tabla 17: Análisis de varianza para los Kd_{ads} a diferentes concentraciones.	73
Tabla 18: Análisis de varianza (ANOVA) de la isoterma de adsorción ajustada al modelo de Langmuir.	75
Tabla 19: Evaluación de la linealidad de la isoterma de Freundlich.	78
Tabla 20: Análisis de varianza (ANOVA) de la isoterma de adsorción ajustada al modelo de Freundlich.	78
Tabla 21: Análisis de la isoterma de adsorción de Carbofuran en un suelo según Freundlich.	79
Tabla 22: Resultado de la desorción de Carbofuran.	80
Tabla 23: Comparación de $\log K^*_{oc}$ con datos de estimación.	83
Tabla 24: Clasificación de compuestos orgánicos de acuerdo a su movilidad.	84

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Estructura del Ácido Carbámico.	7
Figura 2: Ejemplos de N-MCs.	8
Figura 3: Estructura del Carbofuran (2,3-dihidro-2,2dimetil-7benzofuranil-N-metilcarbamato).	9
Figura 4: Ruta de degradación de Carbofuran en suelos, aguas y sedimentos.	12
Figura 5: Isotermas que describen la adsorción de compuestos orgánicos en fase acuosa y de vapor (BET) por adsorbentes naturales.	22
Figura 6: Mapa político del Departamento del Cauca.	34
Figura 7: Proceso para determinar el tiempo de equilibrio de adsorción.	43
Figura 8: Porcentaje de adsorción en cada tiempo.	44
Figura 9: Proceso para determinar el tiempo de equilibrio de desorción.	46
Figura 10: Procedimiento para evaluar la isoterma de adsorción de Carbofuran en el suelo.	48
Figura 11: Isoterma de adsorción normal.	49
Figura 12: (a) Isoterma de adsorción ajustada al modelo de Freundlich y (b) Isoterma de adsorción ajustada al modelo de Langmuir.	50
Figura 13: Procedimiento para evaluar la isoterma de desorción de Carbofuran en el suelo.	51
Figura 14: Cromatograma de una solución estándar de Carbofuran al nivel tres de concentración.	57
Figura 15: Curvas de calibración de Carbofuran para la evaluación de la linealidad.	59
Figura 16: Relación suelo / solución y Kd_{ads} a varios porcentajes de sustancia adsorbida.	62
Figura 17: Cromatograma de un suelo blanco empleado en el experimento de adsorción-desorción.	64
Figura 18: Cromatograma de una solución de Carbofuran resultante del experimento de desorción al nivel tres de concentración.	65
Figura 19: Cinética de adsorción.	66
Figura 20: Cinética de desorción	70
Figura 21: Isoterma de de adsorción normal.	72
Figura 22: Isoterma de adsorción ajustada al modelo de Langmuir.	75

Figura 23: Isotherma de adsorción según Freundlich.

LISTA DE ANEXOS

		Pág.
ANEXO 1.	Cálculo de la concentración de Carbofuran aplicada por los agricultores de la región.	95
ANEXO 2.	Parámetros cromatográficos.	95
ANEXO 3.	Prueba de normalidad empleando el método de Shapiro - Wilk.	96
ANEXO 4.	Evaluación de la linealidad.	97
ANEXO 5.	Comparación de la media experimental del $\log K_{oc}$ con un valor conocido (métodos de estimación).	104
ANEXO 6.	Limites de detección y cuantificación.	105
ANEXO 7.	POE: Estudio de la adsorción-desorción de Carbofuran en suelos.	107

LISTA DE ABREVIATURAS

N-MCs	N-metilcarbato.
EPA	Agencia de Protección Ambiental.
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
POE	Procedimiento Operativo Estandarizado.
UV	Detector de Ultravioleta.
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia.
HPLC-UV	Cromatografía líquida con detección ultravioleta.
HPLC-RP	Cromatografía líquida en fase reversa.
C18	Octadecilsilano.
BCF	Factor de bioacumulación.
DL₅₀	Dosis Letal media.
S	Solubilidad.
k_{ow}	Coefficiente de partición octanol / agua.
k_d	Coefficiente de adsorción.
K_{ads}	Coefficiente de adsorción en el equilibrio.
K_{des}	Coefficiente de desorción en el equilibrio.
K_{oc}	Coefficiente de adsorción normalizado con base en el contenido de carbono orgánico.
K*_{oc}	Coefficiente de adsorción de Freundlich.
C.O	Contenido de carbono orgánico.
H´	Constante de Henry.
MO	Materia orgánica.
CIC	Capacidad de intercambio catiónico.
C/N	Relación carbono / nitrógeno.
t_r	Tiempo de retención del analito.
k´	Factor de capacidad.
F_r	Factor de respuesta.
N	Eficiencia.
LOD	Límite de detección.
LOQ	Límite de cuantificación.
r	Coefficiente de correlación.
b	Pendiente.
a	Intercepto.
s_a	Desviación estándar para el intercepto.
s_b	Desviación estándar para la pendiente.
t_a	Estadístico t calculado para el intercepto.
t_b	Estadístico t calculado para la pendiente.

t_r	Estadístico t calculado para el coeficiente de correlación.
t_{tab}	Estadístico t tabulado a un nivel de confianza del 95 % y n-2 grados de libertad.
ANOVA	Análisis de Varianza
s²	Varianza.
s	Desviación Estándar.
A_t	Porcentaje de adsorción
D_t	Porcentaje de desorción
C_s^{ads}	Concentración de Carbofuran en el suelo en el equilibrio de adsorción
C_{aq}^{ads}	Concentración de Carbofuran en la solución en el equilibrio de adsorción.
C_s^{des}	Cantidad de plaguicida remanente por gramo de suelo.
H	Coeficiente de histéresis.

RESUMEN

El Carbofuran es un N-metilcarbamato (N-MCs), muy eficaz en el control de insectos, mitas, ácaros y nematodos. Debido a su toxicidad es importante investigar su movilidad en sistemas de producción agrícola. En este estudio se evaluó su proceso de adsorción-desorción empleando el método indirecto en paralelo desarrollado por la EPA (Environmental Protection Agency) sobre un suelo superficial del Departamento del Cauca. La detección y cuantificación de Carbofuran se realizó mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia con detección Ultravioleta (HPLC-UV) a una longitud de onda de 205 nm, empleando como fase móvil acetonitrilo : agua (60 : 40).

Las cinéticas de adsorción y desorción de dicho plaguicida revelaron que el tiempo de equilibrio se alcanza entre las 12 y 20 horas, respectivamente.

La adsorción del plaguicida se ajustó adecuadamente al modelo de isoterma de Freundlich con un coeficiente de correlación de 0.976. La adsorción se midió a través del coeficiente de adsorción normalizado con el contenido de carbono orgánico del suelo ($\log K^*_{OC}$), el valor de dicho coeficiente fue de 1,72, es bajo lo que indica que el Carbofuran es potencialmente móvil en el suelo de interés, haciendo posible su lixiviación hacia aguas subterráneas.

Existe una fracción de Carbofuran que permanece adsorbida sobre el suelo y una vez el plaguicida ha sido retenido disminuye la probabilidad de lixiviación de éste, debido probablemente a la formación de capas múltiples donde interaccionan moléculas de plaguicida entre si, a la presencia de histéresis y el grado de humificación de la materia orgánica de este tipo de suelos.

1. INTRODUCCIÓN

Frente a las indiscutibles ventajas de los plaguicidas en el control de plagas, el uso intensivo de estos compuestos ha dejado como consecuencia la presencia de residuos tanto en los cultivos donde son aplicados como en los suelos, aguas superficiales y subterráneas. El movimiento de éstos ha causado efectos negativos en los recursos naturales y ha llegado a afectar al hombre directa e indirectamente.

Desde la introducción comercial de los N-metilcarbamatos (N-MCs) en 1950, éstos han sido utilizados ampliamente como sustitutos de los compuestos organoclorados debido a su relativa corta persistencia en el ambiente, amplio espectro de acción y su bajo potencial de bioacumulación¹. Uno de los N-MCs más usados en el Departamento del Cauca para combatir pulgones, gorgojo, gusano blanco y pulguilla, en cultivos de caña de azúcar, frutas, tubérculos, cafeto, hortalizas, es el Carbofuran reconocido por su elevada toxicidad tanto para el hombre, organismos acuáticos y terrestres².

Los estudios de adsorción-desorción de Carbofuran en suelos son muy importantes ya que brindan información esencial sobre la movilidad del plaguicida y su distribución en suelos, agua y aire. Se emplean para estimar la degradación del plaguicida, volatilización, escorrentía y lixiviación a través del perfil del suelo². Los coeficientes de adsorción (**Kd_{ads}**) y de desorción (**Kd_{des}**) del plaguicida, describen el comportamiento de éste en el suelo y representan una expresión del potencial de migración del compuesto en el mismo, además permiten establecer si la sustancia de interés es reversible o irreversiblemente adsorbida³⁻⁶.

La adsorción-desorción de los plaguicidas en los suelos depende tanto de las propiedades físicas y químicas del suelo, así como de las características del compuesto estudiado. Entre las principales propiedades del suelo están el contenido y tipo de material orgánico y de arcillas².

En este estudio se evaluó la adsorción-desorción de Carbofuran en un suelo del Departamento del Cauca mediante la determinación de constantes de adsorción y desorción calculadas con base en isothermas.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El Departamento del Cauca basa el 70% de su actividad económica en la producción agropecuaria, por ello se deben utilizar diversos agroquímicos como los plaguicidas con el fin de sostener una producción adecuada en cantidad y calidad; su uso intensivo y continuado origina una serie de efectos negativos sobre los diferentes compartimientos ambientales. La elevada toxicidad de algunos plaguicidas incrementa la importancia de estudiar el destino ambiental de los mismos.

Los plaguicidas N-MCs son utilizados ampliamente en el Departamento del Cauca para controlar plagas en una variedad de cultivos tales como café, caña de azúcar, fresa, papa, tomate⁷. Dichos plaguicidas como por ejemplo el Carbofuran son aplicados inadecuadamente en forma creciente e indiscriminada, además se caracterizan por ser de amplio espectro y elevada toxicidad para especies no objetivo⁸.

Debido a la toxicidad de muchos de éstas sustancias en los seres humanos, fauna y micro fauna, así como la contaminación del aire, suelos y aguas, es importante su evaluación en cada uno de los compartimientos ambientales. Se considera de gran importancia el estudio del proceso de adsorción-desorción de los plaguicidas en suelos ya que influyen sobre la persistencia y movimiento de dichos contaminantes en el ambiente.

La mayoría de investigaciones sobre el destino de plaguicidas se han realizado en suelos de clima templado, predominantemente en suelos de Europa y Norte América; sin embargo en los países del trópico se realiza un uso sustancial de plaguicidas para el control de plagas principalmente en la agricultura por lo que se deben desarrollar estudios sobre dichos suelos teniendo en cuenta que no

solamente las propiedades del plaguicida juegan un papel importante en su comportamiento en el ambiente sino también las propiedades de los compartimientos con los que interactúa.

Según la IUPAC a pesar de la importancia que representa evaluar la eficacia en el control de plagas y el riesgo ambiental, no se ha prestado la debida atención al destino ambiental de los plaguicidas en los suelos del trópico. En un reporte técnico sobre el destino ambiental de plaguicidas en suelos tropicales realizado por la IUPAC se concluye que la cantidad y calidad de la información sobre el destino ambiental en suelos tropicales es limitado, a pesar de algunos estudios realizados en algunas regiones⁹.

Por lo mencionado anteriormente en el grupo de investigación de Agroquímica de la Universidad del Cauca se hace necesario efectuar este tipo de investigaciones con base en cinéticas e isothermas de adsorción y desorción que permitan la evaluación del comportamiento del Carbofuran en suelos del Departamento del Cauca.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el proceso de adsorción-desorción de Carbofuran en un suelo del Departamento del Cauca, mediante isothermas de Freundlich y de Langmuir.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar las características físicas y químicas del suelo de la vereda la Libertad, corregimiento de Cuatro Esquinas, Municipio el Tambo, Departamento del Cauca.

Establecer las condiciones de trabajo para estudiar la adsorción-desorción de Carbofuran en un suelo del Departamento del Cauca.

Realizar cinéticas de adsorción y desorción de Carbofuran en el suelo para determinar el tiempo de equilibrio.

Evaluar mediante isothermas de adsorción-desorción la distribución potencial de Carbofuran sobre otros compartimientos ambientales.

Elaborar un procedimiento estandarizado (POE) para el estudio de la adsorción-desorción de Carbofuran en suelos.

4. FUNDAMENTO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

Los plaguicidas han sido empleados por la humanidad al menos por 3000 años para el control de organismos indeseados. En el año 1000 A.C, en Grecia los relatos de Homero describían el uso de sulfuro para el control de las plagas. En la antigua Roma empleaban raíces pulverizadas de Eléboro (*Veratrum alba*) contra ratas e insectos y en China (900 D.C) fueron aplicados minerales de arsénico para el control de insectos de jardín¹⁰.

En el año 1922 se empezaron a utilizar los aceites insecticidas y al mismo tiempo se descubre la acción insecticida del pelitre, introduciéndose en Europa a principios del siglo XIX.

En el desarrollo de los plaguicidas marca una fase importante el descubrimiento de las propiedades insecticidas del DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), realizado por Müller en 1940, aunque este compuesto había sido sintetizado y descrito químicamente no se conocían sus propiedades insecticidas. Después del descubrimiento de la acción insecticida del DDT en Suiza se descubrió simultáneamente en Francia y en el Reino Unido la del HCH (hexaclorociclohexano) y algunos años más tarde Shader sintetizó los primeros compuestos organofosforados¹¹.

El creciente e indiscriminado uso de compuestos organoclorados produjo enormes problemas de salud tanto en humanos como en animales, así como contaminación ambiental. Muchos de estos compuestos son mutagénicos, carcinogénicos y de toxicidad muy elevada para algunas especies no objetivo, por lo que se introdujeron en el mercado otros plaguicidas “menos tóxicos” como son los compuestos organofosforados y carbamatos^{5,14}.

Los plaguicidas son sustancias destinadas a prevenir, destruir, atacar, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales¹³. Estos se clasifican según su estructura química en organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, triazinas, bencimidazoles, entre otros.

Los N-MCs son muy utilizados en la producción agrícola debido a su alta efectividad como insecticidas, fungicidas y nematocidas, además de presentar un bajo potencial de bioacumulación^{1,5,8}. Se emplean para combatir un amplio número de plagas en una gran variedad de cultivos agrícolas.

4.1 INSECTICIDAS N-MCs.

Los insecticidas N-CMS poseen una estructura química cuyo núcleo principal es ácido carbámico (figura 1) Entre los insecticidas se encuentran el aldicarb, oxamil, carbofuran y carbaril⁵. Algunos de ellos se muestran en la figura 2.

Figura 1. Estructura del Ácido Carbámico .

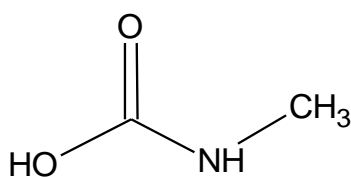
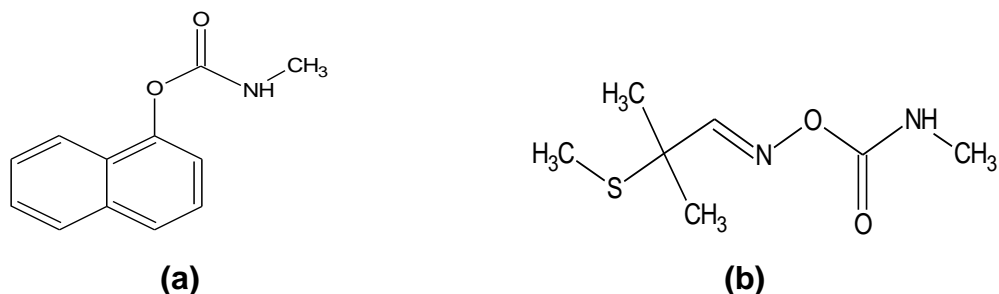


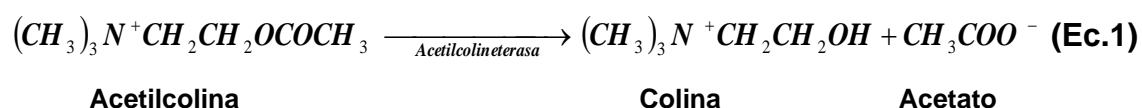
Figura 2. Ejemplos de N-MCs.



Insecticidas : (a) Carbaril y (b) Aldicarb.

4.1.1 Modo de acción de los N-MCs.

Los N-MCs junto con los organofosforados actúan como inhibidores de la enzima acetil colinesterasa, la cual cataliza la hidrólisis de acetilcolina a colina y acetato (Ec.1), resultando en una interrupción de la función nerviosa debido a la acumulación de acetilcolina^{8,10,13}.



La acetilcolina acumulada puede ocasionar contracción de las pupilas, incremento en la segregación de saliva, convulsiones, fatiga y debilidad¹⁰.

4.1.2 Carbofuran^{2,15}.

El Carbofuran es un insecticida y nematocida de contacto y sistémico usado principalmente contra diversas plagas entre las que se destacan Thrips (*Frankliella occidentales*), Araña roja (*Tetranychus urticae koch*), Babosas (*Milax sp.* y *Deroceras sp.*), Trozadores (*Agrotis ipsilon*), Pulgones (*Aphis gossypii*).

Se conoce comúnmente como Furadan, Bay 70143, Carbodán, Carbosip, Curater, Furacarb (figura 3). Las propiedades físicas y químicas del Carbofuran se muestran en la tabla 1. Es uno de los más usados para controlar insectos, mitas y nemátodos en cultivos de papa, alfalfa, maíz, fresa, lechuga, y repollo (tabla 2)⁸. En general es usado contra plagas de frutas, vegetales, foliares, del suelo y de cultivos de bosques. Este plaguicida se encuentra clasificado dentro de la Toxicidad I (toxicidad alta) y Toxicidad II (toxicidad moderada). Es de amplio espectro y actúa por contacto o después de la ingestión.

Figura 3. Estructura del Carbofuran (2,3-dihidro-2,2dimetil-7benzofuranil-N-metilcarbamato).

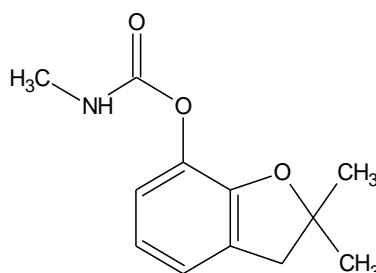


Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del Carbofuran^{2,8}.

Propiedad	
Formula Molecular	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃
Peso Molecular	221,26
Punto de Fusión	153 -154 °C
Punto de Ebullición	202 °C
Solubilidad en Agua	320 mg/ mL (25°C)
Solubilidad en Acetona	15%
Solubilidad en Benceno	4%
Presión de Vapor	2,7 mPa a 33 °C
Coficiente de Partición Octanol / Agua (Kow)	1,23 - 1,42
Constante Ley de Henry (H')	3.9x10 ⁻⁹ atm/mol

Tabla 2: Cultivos en los que se emplean N-MCs.

Plaguicida	Cultivo
Carbofuran	Alfalfa, algodónero, arroz, cacahuete, cafeto, calabacín, calabaza, caña de azúcar, cereales, cucurbitáceas, florales, fresa, girasol, hortalizas, maíz, ornamentales, patata, pimiento, pino, platanera, remolacha azucarera, soja, sorgo, tabaco, tomate.

- **Efectos toxicológicos y reproductivos:** Respecto a la toxicidad aguda, es altamente tóxico por inhalación e ingestión y moderadamente tóxico por absorción dérmica. El carbofuran tiene un efecto inhibidor de la colinesterasa en corto término y reversible. Su DL₅₀ oral en ratones es de 2 mg/kg y su DL₅₀ dérmica en conejos es de 1000 mg/kg. La toxicidad crónica ha sido evaluada a altas dosis durante un periodo de dos años mostrando disminución de peso de las ratas en estudio. Los efectos reproductivos se han estudiado a altas dosis durante largos periodos de tiempo causando daño en perros, pero no en ratas ni ratones. Este N-MC causa inhibición de la colinesterasa en humanos y animales, afectando la función del sistema nervioso. Es poco absorbido a través de la piel, se metaboliza en el hígado y se excreta en la orina.
- **Efectos ecológicos:** Es altamente tóxico para pájaros, su DL₅₀ oral es de 0.238 mg/kg en patos. Igualmente es muy tóxico para muchos peces (DL₅₀ de 0.38 mg/L en trucha arco iris). Sin embargo posee un bajo potencial de acumulación en organismos acuáticos. Es muy tóxico para abejas, excepto en formulación granular.
- **Destino ambiental:** Aunque menos persistente que la mayoría de los plaguicidas organoclorados, el Carbofuran es igualmente tóxico para animales como peces, aves, abejas, microfauna y para el hombre; es muy soluble en agua y tiende a degradarse bajo condiciones de suelos inundados¹⁶. Es

moderadamente persistente en el suelo, la vida media del carbofuran en suelos ácidos es de aproximadamente 321 días y en suelos alcalinos es de 149 días. El principal producto de degradación en suelos ácidos es el 3-cetocarbofuran⁸. La degradación del Carbofuran a sus correspondientes metabolitos es mayor en climas calientes que en climas templados, además es importante resaltar que estos metabolitos son igualmente tóxicos que el plaguicida que les dio origen^{6,9}.

Se ha encontrado que la adsorción de este carbamato sobre el suelo al igual que los organofosforados se incrementa con el contenido de materia orgánica⁶. El Carbofuran en el suelo es degradado por hidrólisis química y procesos microbiológicos. La hidrólisis ocurre más rápidamente en suelos alcalinos, además, esta molécula se degrada por la acción de la luz del sol¹⁶.

En el agua se degrada por hidrólisis química bajo condiciones alcalinas, igualmente sufre degradación microbiana. El tiempo de vida media (25 °C) por hidrólisis es de 690, 8.2 y 1.0 semanas a pH de 6.0, 7.0 y 8.0 respectivamente. Y en la vegetación el tiempo de vida media es de casi 4 días cuando se aplica en las raíces y mayor si se aplica sobre las hojas. La ruta de degradación del Carbofuran en suelos, aguas y sedimentos se muestra en la figura 4.

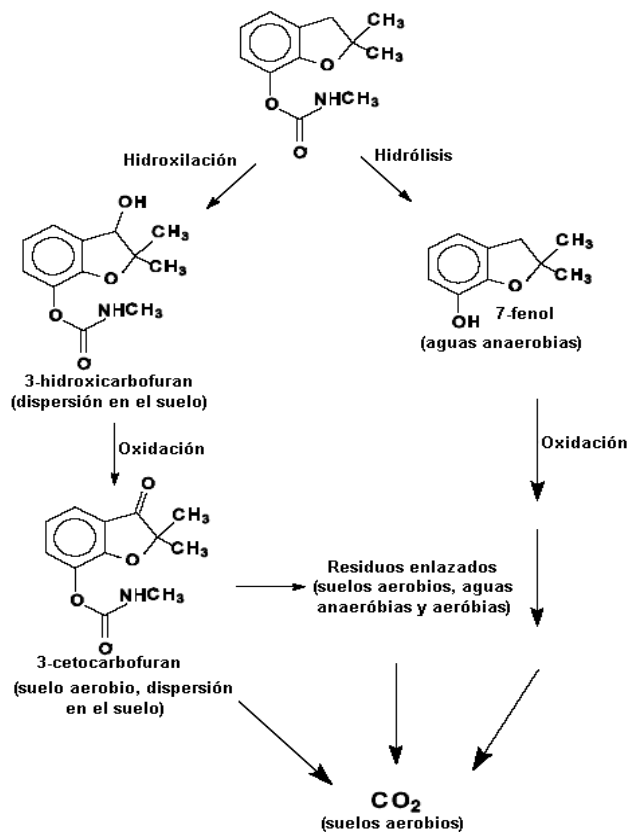
4.2. DESTINO DE LOS PLAGUICIDAS EN EL AMBIENTE.

Los plaguicidas liberados pueden moverse hacia diferentes compartimientos de acuerdo a las condiciones climáticas, características químicas y físicas del plaguicida y de los receptores ambientales. Su persistencia depende de sus propiedades intrínsecas, de factores ambientales y de las propiedades del compartimiento ambiental en el cual es depositado⁵.

En general los procesos que afectan el comportamiento de los plaguicidas en el suelo se pueden agrupar en:

4.2.1 Procesos de acumulación (adsorción)¹⁷: La adsorción es probablemente el más importante modo de interacción entre el suelo y el plaguicida y controla la concentración del último en la fase líquida del suelo. Los procesos de adsorción pueden variar desde completamente reversibles hasta totalmente irreversibles, éstos dependen de las propiedades del suelo y del compuesto (tamaño, configuración, estructura molecular, funciones químicas, solubilidad, polaridad y la naturaleza ácido-base de la molécula de plaguicida)¹⁸. Weber y otros, resumieron las posibles interacciones entre el soluto y el adsorbente en dos categorías de adsorción, física y química⁶.

Figura 4: Ruta de degradación de Carbofuran en suelos, aguas y sedimentos^{5,13}.



Existen diversos mecanismos de adsorción, entre los que se encuentran: cambio iónico, enlaces por puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals e interacciones hidrofóbicas^{6,18}.

Entre los parámetros del suelo que influyen principalmente en la adsorción de los plaguicidas están el contenido de carbono orgánico, contenido de arcillas y la textura del suelo. Otros parámetros que pueden tener un impacto en la adsorción-desorción de una sustancia particular son la capacidad de intercambio catiónico efectiva y el contenido de óxidos de hierro y aluminio amorfos particularmente en suelos tropicales y volcánicos³.

4.2.2 Procesos de degradación (química y biológica)¹⁷: Los procesos de degradación incluyen procesos físicos, químicos y biológicos. Entre los procesos se tienen la hidrólisis, deshalogenación, desalquilación, hidroxilación, condensación, oxidación, reducción y fotodescomposición, sin embargo, los procesos microbiológicos de degradación son los más activos y versátiles ya que son siempre catalizados por enzimas y aportan energía a través de procesos metabólicos. Los más relevantes son las reacciones oxidativas, de reducción, de hidrólisis y ruptura de anillo aromático^{5,17}.

4.2.3 Procesos de transporte (difusión, lixiviación, escorrentía y volatilización)¹⁷: Entre los principales procesos de transporte se encuentran la difusión que depende de las características de la molécula que se difunde, tamaño y temperatura, así como del medio por el cual se difunde especialmente de su viscosidad. La lixiviación es uno de los parámetros más importantes para la evaluación del movimiento de una sustancia en el suelo, ligado a la dinámica del agua, a la estructura del suelo y a las propiedades del plaguicida. La escorrentía, determina como el plaguicida adsorbido al suelo es arrastrado hacia fuentes de agua superficiales. La evaporación, depende de la presión de vapor del plaguicida, de la temperatura y de la velocidad de difusión hacia la superficie⁵.

El estudio de la interacción de los plaguicidas con la fase del suelo, tiene especial interés, ya que la mayor parte de ellos se pone en contacto con la superficie de éste ya sea directa o indirectamente por lo que se hace necesario conocer su evolución en este sistema.

Las propiedades físicas y químicas de un plaguicida dado gobernarán su comportamiento en el suelo y su actividad biológica. El tamaño molecular, la ionizabilidad, solubilidad en agua, lipofilicidad y volatilidad son propiedades claves, pero generalmente una o dos propiedades tienen una influencia dominante^{6,11}.

Las reacciones químicas entre plaguicidas inalterados o sus metabolitos a menudo generan enlaces químicos estables, resultando un incremento en la persistencia del residuo en el suelo causando pérdida de su identidad química¹⁸.

Desde la perspectiva toxicológica el enlace de xenobióticos al humus produce disminución del material disponible para interactuar con la biota, reducción de la toxicidad del compuesto e inmovilización del mismo; reduciendo así su lixiviación y propiedades de transporte¹⁸.

4.3 ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS.

Los estudios sobre la persistencia de plaguicidas en distintos suelos muestran que uno de los factores que influye de forma decisiva en la degradación o en la persistencia de estos compuestos es el tipo de suelo. El efecto de la composición del suelo en la adsorción puede estudiarse determinando las correlaciones posibles entre la adsorción y el contenido de diversos constituyentes del suelo.

La eliminación total o parcial de la materia orgánica (M.O), de los óxidos o de los hidróxidos, da lugar a efectos muy variables en la adsorción. Así, la extracción de la M.O puede dar lugar a una disminución de las cantidades de plaguicidas adsorbidas, dependiendo principalmente de la estructura del compuesto orgánico, de la composición de la M.O y de la naturaleza de los componentes inorgánicos del suelo^{6,11}.

En la literatura se encuentran numerosos trabajos en los que se determinan las relaciones entre la adsorción y el contenido en M.O, arcilla, óxidos o distintas variables del suelo como pH, superficie específica, capacidad de cambio, etc^{3,6,11,19} encontrando generalmente una correlación significativa entre la cantidad adsorbida y el contenido en materia orgánica de los suelos^{6,11,20}.

En otros casos, se han encontrado correlaciones significativas entre las cantidades de plaguicidas adsorbidas y el contenido de arcillas, como es el caso de algunos compuestos organofosforados (dimefox, menazon y piperofos) y carbamatos (molinato)⁹.

Los estudios sobre la adsorción de plaguicidas por los componentes de la fracción coloidal del suelo, minerales de arcilla y M.O, presentan un gran interés, ya que permiten determinar el mecanismo de interacción por el que estos compuestos son retenidos en él, permitiendo predecir el comportamiento de un compuesto determinado en función de su estructura y de las características del adsorbente⁹.

4.3.1 Adsorción de plaguicidas por los minerales de arcilla.

El término arcilla se refiere a las partículas minerales más pequeñas del suelo (menos de 2 micrones de diámetro). Se forman en el proceso de pedogénesis a partir de las alteraciones químicas de los minerales de las rocas que originan los suelos. Las arcillas son cristalinas y están formadas por capas en arreglos

laminares de varios elementos químicos, fundamentalmente el oxígeno, el silicio y el aluminio en forma de capas de tetraedros de silicio y de octaedros de aluminio. Los filosilicatos naturales (arcillas) están formados por la combinación de láminas de tetraedros de silicio con octaedros de aluminio, magnesio o hierro. De acuerdo a la combinación de estas láminas, existen dos tipos de arcillas las de Relación 1:1 y las de Relación 2:1²¹.

Constituyen la fracción inorgánica del suelo y su carga eléctrica superficial les permite adherirse a compuestos con carga de signo contrario. De ahí radica su importancia en fenómenos de adsorción de las sustancias que llegan al suelo²¹.

Los componentes cristalinos de esta fracción son los silicatos laminares (caolinita, haloisita, montmorillonita, vermiculita), silicatos fibrosos (sepiolita y paligorskita), minerales no laminares (feldespatos, óxidos de hierro y carbonatos). Los compuestos amorfos son alófanos y óxidos amorfos¹¹. Los alófanos, son alumino-silicatos no cristalinos o poco cristalinos, más ordenados que el vidrio, altamente hidratados, amorfos a los rayos X, con una composición variable, pero formada básicamente por óxidos de aluminio, sílice y agua, siendo la razón molecular de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 0.5 y 2.0.

La superficie específica del alófano es muy grande, del orden de $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; se sabe, además, que el material tiene una gran porosidad. Ambas propiedades explican la gran capacidad de adsorción de esta sustancia. Es un mineral característico de los suelos derivados de cenizas volcánicas.

El alófano es un fuerte adsorbente de sustancias orgánicas. Se cree que las llamadas fuerzas de Van der Waals tienen un papel importante en esta adsorción. Como resultado, la degradación de sustancias orgánicas se ve retrasada, como lo demuestra la acumulación de M.O en los horizontes A²¹.

- **Factores que influyen en la adsorción de plaguicidas por los minerales de arcilla.**

La fijación de moléculas orgánicas por los minerales de arcilla depende tanto de las características del silicato como de las propiedades de las moléculas adsorbidas¹⁹.

- **Características del silicato¹¹**

Naturaleza del silicato: Influye principalmente la fuerza del enlace interlaminar entre laminas y cationes de cambio. Así, por ejemplo, en la montmorillonita esta unión es débil, lo que permite fácilmente la entrada de moléculas orgánicas en el espacio interlaminar. La vermiculita ofrece más resistencia a la expansión debido a su mayor densidad de carga. En la caolinita y haloisita esta expansión es bastante difícil, debido a la existencia de fuertes uniones por puentes de hidrógeno entre los oxígenos superficiales y los grupos hidroxilos.

Densidad de carga laminar: Depende del grado y naturaleza de las sustituciones isomórficas en las capas tetraédricas y octaédricas. La atracción por las moléculas adsorbidas será mayor cuanto mayor sea la densidad de carga.

Naturaleza de los cationes de cambio: El poder polarizante y el potencial iónico del catión, que dependen de su carga y de su radio, son parámetros importantes, especialmente si se tiene en cuenta que las moléculas orgánicas polares pueden coordinarse a los cationes de cambio en el espacio interlaminar del silicato.

- **Propiedades de las moléculas orgánicas¹¹**

Carácter químico: Está determinado fundamentalmente por el número, tipo, y posición relativa de los grupos funcionales, siendo mayor la adsorción de compuestos que tengan grupos funcionales con átomos con pares electrónicos no compartidos (P=O, C=O, NH, etc.) que incrementen su capacidad de formación de puentes de hidrógeno y su poder de coordinación a los cationes de cambio.

Tamaño y estructura molecular: Estos influyen en la adsorción y en la disposición de las moléculas orgánicas adsorbidas. La facilidad de penetración en la interlamina será mayor cuanto más elevado sea el momento dipolar y más pequeño el tamaño molecular.

Acidez o basicidad del compuesto: Esta determinado por el valor de pK_a o pK_b y del pH del sistema. Los compuestos ácidos a valores altos de pH se convierten en aniones, debido a su disociación, mientras que los compuestos básicos cuando se protonan se convierten en cationes.

- **Tipos de interacción entre los plaguicidas y los minerales de arcilla¹¹**

Intercambio iónico: Tiene lugar cuando las moléculas orgánicas que se adsorben se encuentran en forma catiónica. Se intercambian con los cationes inorgánicos que saturaban inicialmente la arcilla y en el enlace tiene lugar fuerzas electrostáticas.

Protonación: Muchos compuestos orgánicos pueden convertirse en catiónicos por protonación después de ser adsorbidos por la arcilla y el enlace tiene lugar también por fuerzas electrostáticas.

Ión-dipolo o coordinación: Interacción entre los dipolos de las moléculas orgánicas neutras y los cationes de cambio del silicato, bien directamente o a través del agua de hidratación del catión.

Enlace por transferencia de carga: Interacción que se produce cuando existe una transferencia de electrones entre un dador rico en electrones y un aceptor deficiente en electrones.

Fuerzas de Van der Waals: Son fuerzas físicas, relativamente débiles que, en general, se superponen a las demás interacciones. Su importancia aumenta con el tamaño de la molécula adsorbida.

4.3.2 Adsorción de plaguicidas por la materia orgánica.

Según la recomendación de la Soil Society of America, la M.O del suelo se define en los términos siguientes “fracción orgánica del suelo que incluye residuos vegetales y animales en diferente estado de descomposición, tejidos y células de organismos que viven en el suelo y sustancias producidas por los habitantes del suelo”. Esta fracción se determina en general en suelos que pasan por un tamiz de malla N° 2 mm, el concepto de M.O es una categoría muy amplia que incluye tanto materiales muy poco alterados como aquellos otros que si han experimentado profundos cambios en el suelo.

La parte más estable de la M.O del suelo es el humus, definido como “la fracción mas o menos estable de la M.O del suelo, que se obtiene una vez se ha descompuesto la mayor parte de las sustancias vegetales y animales añadidas al suelo”.

En la mineralización, los residuos sufren un proceso de degradación o descomposición hasta los componentes elementales de las proteínas, carbohidratos y otros. Los productos resultantes pueden ser objeto de nuevos

procesos de resíntesis y polimerización dando lugar a nuevos agregados químicos que reciben el nombre de ácidos húmicos, los cuales poseen características y propiedades específicas²².

Las sustancias húmicas consisten de una mezcla heterogénea de compuestos, donde cada fracción (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos) están constituidas de moléculas de tamaño diferente. Las características y cantidad de sustancias húmicas afecta considerablemente el destino ambiental de los contaminantes orgánicos en suelos y aguas. Se ha encontrado que el tamaño molecular de las sustancias húmicas es el responsable del transporte ambiental y los enlaces de los plaguicidas polares y no polares²³.

Se ha investigado el efecto del incremento de la M.O en el transporte de plaguicidas. Walker y Crawford encontraron que la adición de abono verde dentro del suelo modifica la adsorción de atrazinas. Guo examinó la influencia del abono de origen animal, mientras que Dao examinó la influencia de la paja fresca. Ambos estudios reportaron una notable reducción en la lixiviación de alaclor y metribuzina, respectivamente. Otros estudios han usado compost de basuras para enmendar el suelo mostrando un incremento de la adsorción de los plaguicidas bajo estudio²⁴.

En general, se ha encontrado que la M.O controla más fuertemente la adsorción de plaguicidas que el contenido de arcillas y el pH (a menos que el plaguicida sea fuertemente catiónico)²⁴.

Análogamente a lo que ocurre en los minerales de arcilla, en este fenómeno de adsorción influyen tanto las características del plaguicida como la composición de la M.O. Los mecanismos de interacción son también similares estando implicados los grupos carboxilo e hidroxilo de estas sustancias. Así, los plaguicidas iónicos y débilmente básicos (dicuat, paracuat y triazinas

sustituidas), se adsorben en la M.O también mediante el mecanismo de cambio iónico¹¹.

Los plaguicidas polares como las ureas, carbamatos y organofosforados, se unen a la M.O por enlace de hidrógeno y por coordinación entre los grupos funcionales de los mismos y los cationes inorgánicos, que neutralizan las cargas sobre las estructuras de los humatos. También pueden contribuir al proceso de adsorción otros mecanismos, como reacciones de transferencia de carga y fuerzas de Van der Waals¹¹.

Teniendo en cuenta lo mencionado previamente se han realizado estudios que siguen el comportamiento de estos agroquímicos en el suelo, con base en residuos ligados¹⁸, procesos de adsorción-desorción y degradación²⁵. Para este tipo de investigaciones se emplean técnicas cromatográficas (HPLC y CG)²⁵ y métodos que involucran técnicas nucleares (radioisótopos) cuya determinación se realiza en un contador de centelleo^{3,5}.

4.4 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CONTAMINANTES.

4.4.1 Isotermas.

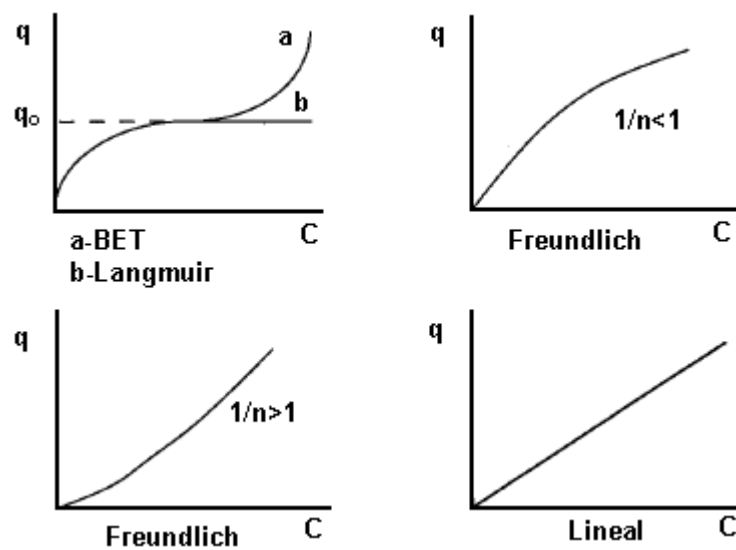
Las isotermas de adsorción y desorción describen la relación entre la cantidad de sustancia que es adsorbida por la fase sólida del suelo y la cantidad que está en la solución de equilibrio. Gran parte de los estudios de adsorción se han llevado a cabo con iones como fosfato, sulfato, borato, etc, pero también se han evaluado plaguicidas, oligoelementos y contaminantes de naturaleza catiónica²².

Los procesos de adsorción son generalmente estudiados al graficar la concentración del compuesto adsorbido como función de la concentración en una fase gaseosa o en una solución a una temperatura dada.

Existen diversos modelos como el de Langmuir, BET y Gibbs que con frecuencia fallan al describir los datos de adsorción en fase acuosa y al parecer los modelos de Freundlich y lineales describen mejor dichos datos⁶.

La figura 5 muestra algunas de estas isothermas en la adsorción de compuestos orgánicos por adsorbentes naturales. En particular, la isoterma de BET se conoce para la adsorción de compuestos orgánicos en fase de vapor⁶.

Figura 5: Isothermas que describen la adsorción de compuestos orgánicos en fase acuosa y de vapor (BET) por adsorbentes naturales.



- **Isotherma de Freundlich**

La isoterma de Freundlich fue propuesta en forma empírica para representar matemáticamente fenómenos de adsorción. La ecuación se puede escribir:

$$Q = a \times C^b \quad (\text{Ec.2})$$

Donde:

Q = es la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de adsorbente

C = es la concentración de la sustancia que se adsorbe en el medio en donde se realiza este proceso

a y b = son constantes empíricas de cada sistema.

En forma logarítmica:

$$\log Q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (\text{Ec.3})$$

$\log K_F$ = es una constante

La representación de $\log Q$ (en la abcisa) contra $\log C$ (en la ordenada), generalmente resulta en rectas con una pendiente "1/n", cuyo valor, calculado en muchos sistemas, se refleja en números entre 0.1 y 1.0.

El valor de 1/n representa una medida general de la magnitud relativa y la energía asociada con procesos particulares de adsorción. Un valor de 1/n = 1 indica que la adsorción es lineal, por lo tanto, las energías de adsorción son iguales en todos los sitios.

La isoterma de Freundlich ha sido ampliamente usada para la representación de la adsorción de sulfatos en suelos. Igualmente con ella se ha representado la adsorción de herbicidas e insecticidas en condiciones de suelos tropicales y de diferentes plaguicidas en suelos de regiones templadas^{5,22}.

- **Isoterma de Langmuir**

O'Connor y Connolly describieron inicialmente la isoterma de Langmuir, originalmente utilizada para describir la adsorción de gases por superficies sólidas, ésta ha sido adaptada para algunos casos de adsorción de compuestos por sólidos naturales a partir de una solución acuosa⁶.

La ecuación de la isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_c C b}{1 + b C} \quad (\text{Ec.4})$$

Donde:

b = es una constante

q = la masa de soluto adsorbida por unidad de adsorbente

q_c = es la máxima adsorción

C = concentración de soluto en la fase acuosa

En el modelo de Langmuir la masa de soluto adsorbida por unidad de adsorbente, se incrementa linealmente con la concentración de soluto en la fase acuosa, además se aproxima a un valor asintótico q_c cuando los sitios de adsorción se acercan a la saturación. La ecuación 4 supone que la energía de adsorción es la misma en todos los sitios y es independiente del grado de cobertura de la superficie, la adsorción ocurre solamente en "sitios" localizados donde no hay interacción con moléculas adyacentes y la máxima adsorción representa una monocapa cubierta.

En sistemas naturales, q_c es invariablemente un orden de magnitud más grande que el valor de q , y en muchos casos, varios ordenes de magnitud. Bajo esta condición, la ecuación 4 se reduce a una ecuación lineal, como se muestra en la ecuación 5.

$$bq_c = k_d = \frac{q}{C} \quad (\text{Ec.5})$$

Donde :

k_d = es el coeficiente de partición

q = es la concentración de soluto en la fase sólida en el equilibrio (x/m)

x/m = es la cantidad de compuesto adsorbido por unidad de adsorbente

C = es la concentración de soluto en la fase acuosa en el equilibrio

4.4.2 Estudios de adsorción-desorción de Carbofuran en suelos.

Los estudios de adsorción-desorción son útiles para generar información sobre la movilidad de sustancias y su distribución en suelos, agua y aire. Pueden ser usados en la predicción, por ejemplo, de la lixiviación a través del perfil del suelo³.

Los experimentos de adsorción se realizan, variando la concentración de la sustancia cuya adsorción se investiga, manteniendo constante el ambiente en el que ocurre el proceso (T constante) y la cantidad de adsorbente (suelo)^{3,5}.

Los métodos experimentales usados frecuentemente para la determinación de coeficientes de adsorción son: equilibrio en paralelo y en serie³.

Algunas investigaciones comprenden la evaluación de la adsorción-desorción y movilidad de Carbofuran en muestras de suelo. Jaramillo. R y otros²⁶ afirman que la lixiviación de Carbofuran en suelos de áreas de cultivo de papa en Carchi, Ecuador con contenidos de carbono orgánico entre el 6 y 10 % se relacionó con el alto contenido de materia orgánica de los suelos en la región por lo que se incremento la adsorción de plaguicidas. La mayor concentración de Carbofuran lixiviado se encontró en suelos con menor contenido de carbono orgánico, mientras que las unidades estudiadas con mayor contenido del mismo presentaron menos Carbofuran en el lixiviado.

Se ha evaluado la persistencia de Carbofuran en relación a su efecto sobre la mineralización de carbono, nitrógeno y fósforo en suelos aluviales²⁷, la mineralización, la volatilización y degradación²⁸, la adsorción-desorción y movilidad, la distribución y disipación de Carbofuran²⁹, el metabolismo bacterial de Carbofuran³⁰, el incremento en la biodegradación de Carbofuran en suelos previamente tratados con carbamatos³¹, la evaluación de la adsorción-desorción de ¹⁴C Carbofuran y Furadan 3SC[®] en tres suelos de Cundinamarca³ y la partición de compuestos orgánicos no iónicos en suelos y sedimentos³².

4.5 MÉTODOS DE PREDICCIÓN PARA LA EVALUACIÓN DE COEFICIENTES DE ADSORCIÓN^{6,17}.

Los métodos experimentales para determinar las propiedades ambientales tales como solubilidad, factor de bioconcentración (BCF) y la adsorción en el suelo son costosos y requieren bastante tiempo. Por lo tanto, un método alternativo fue propuesto para su predicción basado en la ecuación 6.

$$\log k_1 = a \log k_2 + b \quad \text{(Ec.6)}$$

Donde :

k_1 y k_2 = son los coeficientes de partición agua/solvente

a y b = son constantes

La ecuación 6 se aplica a las propiedades ambientales citadas con anterioridad las cuales pueden ser estimadas como la partición de una sustancia química entre una fase orgánica y acuosa, respectivamente.

Algunos autores utilizan estas correlaciones para la predicción de K_{oc} para los plaguicidas. Los valores de K_{oc} se estiman igualmente al correlacionar con K_{ow} , solubilidad, área de superficie específica, tiempos de retención en Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia en Fase Reversa (HPLC-RP).

4.5.1 Factor de bioconcentración (BCF).

El factor de bioconcentración (BCF) indica que tanta cantidad de un determinado compuesto químico se puede acumular en organismos vivos, tal como se expresa en la ecuación 7.

$$BCF = \frac{\text{Concentracion en la biota}}{\text{Concentracion en agua}} \quad (\text{Ec.7})$$

Por lo tanto sustancias con un alto valor de BCF no se deben utilizar debido a su posible riesgo en organismos vivos. Una vez adsorbido en el organismo, el compuesto puede moverse a través de la cadena alimenticia.

4.5.2 Coeficiente de partición octanol / agua (K_{ow}).

El coeficiente de partición octanol / agua se define como la relación entre la concentración de una sustancia química dada en octanol y la concentración en agua (ecuación 8). Un valor alto de K_{ow} indica que el compuesto puede ser adsorbido en suelos y organismos.

$$K_{ow} = \frac{\text{Concentración en octanol}}{\text{Concentración en agua}} \quad (\text{Ec.8})$$

4.5.3 Solubilidad (S).

La mayoría de las correlaciones K_{oc} - S se derivaron entre los años 1979-1990. Si se conoce la solubilidad de un compuesto dado, se puede determinar posiblemente la distribución en el ambiente. Por ejemplo, un compuesto con un valor alto de solubilidad indica que permanece más en la fase acuosa y tenderá a no adsorberse en los suelos y los organismos vivos, sin embargo se han encontrado plaguicidas como el glifosato con una elevada solubilidad en agua y un alto K_{oc} ¹⁷.

4.5.4 Factores de capacidad en HPLC-RP.

El concepto de partición para la adsorción se compara con la teoría HPLC-RP. Ambos procesos implican la partición del soluto en la fase polimérica (orgánica).

Los compuestos químicos más hidrofóbicos, exhiben tiempos de retención mayores que pueden correlacionarse con los diferentes coeficientes de partición.

En la tabla 3 se muestran algunos métodos de estimación reportados en la literatura para calcular K_{oc} .

Tabla 3 : Métodos de estimación para K_{oc} ^{6,17}

Nº	Método	r ²	Compuestos representados
1	$\log K_{oc} = -0,55 \log S + 3,64$	0,71	Mayoría de plaguicidas
2	$\log K_{oc} = -1,54 \log S + 0,44$	0,94	Hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos polinucleares
3	$\log K_{oc} = -0,56 \log S + 4,28$	0,99	Hidrocarburos clorados
4	$\log K_{oc} = 0,54 \log K_{ow} + 1,38$	0,74	Mayoría de plaguicidas
5	$\log K_{oc} = 1,0 \log K_{ow} - 0,21$	1,00	Hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos aromáticos polinucleares
6	$\log K_{oc} = 1,0 \log BCF - 1,96$	0,76	Mayoría de plaguicidas
7	$\ln K_{oc} = 3,446 \ln(tr) + 1,029^*$	0,96	Plaguicidas (Carbofuran)

*tiempos de retención (HPLC-RP); columna C-18; fase móvil: metanol: agua (85:15); estudio para nueve plaguicidas.

5. METODOLOGÍA

5.1 EQUIPOS, MATERIALES, SOLVENTES, ESTÁNDARES, REACTIVOS Y SOLUCIONES.

5.1.1 Equipos.

- Cromatógrafo líquido de alta eficiencia (HP Serie 1100), que incluye:
 - Desgasificados (HP G1322A).
 - Bomba Cuaternaria (HP G1311A).
 - Detector de Ultravioleta (HP G1314A).
 - Inyector manual Reordine (Loop de 20µL).
- Columna analítica C-18 (Spherisorb ODS-2, 5 µm de tamaño de partícula, 25 cm x 4.6 mm de diámetro interno, Supelco, Waters).
- Balanza analítica (OHAUS AR 2140).
- Bomba de vacío (GAST LR 39793).
- Agitador mecánico (YANKEE I-16043).
- Horno (WTB BLINDER FD-53).
- Centrífuga (SORVALL DUPONT T6000B)
- pH-metro (METROHM pH metro 744).
- Equipo Kjeldahl (BÜCHI K-314)
- Espectrofotómetro UV-vis (Genesys™ 6).
- Plancha de calentamiento con agitación (CORNING).

5.1.2 Materiales.

- Tamiz malla N° 10 (2 mm)
- Cajas para humedad
- Hidrómetro de Bouyoucos

- Bureta de 10 y 25 mL
- Termómetro de 0-100 °C
- Erlenmeyer de 50, 100 y 500 mL
- Pipetas aforadas de 2, 5, 10 y 20 mL
- Vasos de precipitados de 50 y 100 mL
- Balones aforados de 10, 25 y 500 mL
- Jeringa para HPLC de 25 y 50 μ L (Agilent)
- Transferpipeta de 1000 -5000 μ L
- Espátulas
- Embudos buchner
- Erlenmeyer para vacío
- Membranas Millipore 0.45 μ m (celulosa y Nylon)
- Membranas Millipore 0.22 μ m (Nylon)
- Viales de 5 mL color ámbar
- Pipetas pasteur
- Jeringas desechables de 5 mL
- Tubos de ensayo con tapa rosca de 10 mL
- Gradillas
- Probeta para Bouyoucos.

5.1.3 Solventes y reactivos.

Los reactivos empleados para el análisis de suelos fueron:

- Hexametáfosfato de sodio (Carlo Erba).
- Carbonato de sodio (Merck).
- Cloruro de potasio (Mallinckrodt).
- Hidróxido de sodio (Mallinckrodt).
- Ácido Clorhídrico (Mallinckrodt).
- Fluoruro de Sodio (Merck).

- Fenolftaleína (Merck).
- Verde de bromocresol (Carlo Erba).
- Rojo de metilo (Carlo Erba).
- Azul de metileno (Merck).
- Etanol 90 % (Mallinckrodt).
- Cloruro de Bario (Chemi).
- Trietanolamina (Merck).
- Ácido sulfúrico concentrado (Mallinckrodt).
- Ácido fosfórico 85 % (J. T. Baker).
- Dicromato de potasio (Mol. Labs).
- Sulfato ferroso heptahidratado (Mallinckrodt).
- Indicador de ferroína (Mol. Labs).
- Catalizador para nitrógeno (Merck).
- Hidróxido de sodio técnico.
- Ácido bórico (Carlo Erba).
- Acetato de amonio (Carlo Erba).
- Formaldehido (Mallinckrodt).

Todos los solventes se filtraron a través de una membrana de 0.45 μm en un sistema de desgasificación Millipore antes de su uso.

Los reactivos empleados en el desarrollo de la metodología para el estudio de adsorción – desorción de Carbofuran en suelos fueron los siguientes:

- Acetonitrilo grado HPLC (Mallinckrodt).
- Metanol grado HPLC (Fisher Scientific).
- Agua desionizada
- Cloruro de calcio (Fisher Scientific).
- Acetona analítica (Mallinckrodt).

5.1.4 Estándar de Carbofuran.

En el estudio de adsorción-desorción se empleó Carbofuran (estándar analítico del Dr. Ehrenstorfer, pureza del 98%).

5.1.5 Soluciones patrón, solución de trabajo y curva de calibración.

La solución patrón (concentración aproximada de 500 ppm) se preparó en metanol y la solución de trabajo (concentración aproximada de 50 ppm) se preparó en CaCl_2 0.01M. Se empleó la solución de CaCl_2 para mejorar el proceso de centrifugación, simular la fuerza iónica de la solución del suelo y minimizar el intercambio catiónico.

La curva de calibración empleada para la cuantificación de carbofuran se preparó en un rango comprendido entre 1,02 y 5,10 $\mu\text{g/mL}$ en CaCl_2 0.01M. El intervalo de concentraciones de trabajo se seleccionó teniendo en cuenta la cantidad de Carbofuran comercial (Furadan 3SC[®]) aplicado por parte de los agricultores de la región (Anexo 1). Por otra parte dichas concentraciones incluyen el rango sugerido por la EPA para determinación de Carbofuran en suelos³³.

Estas soluciones se almacenaron en el refrigerador a una temperatura comprendida entre 3 y 4°C.

5.2 OBTENCIÓN Y ANÁLISIS DE LA MUESTRA DE SUELO.

5.2.1 Sitio de muestreo de suelos: El suelo analizado correspondió a una muestra representativa del horizonte A de un Andisol del Departamento del Cauca ubicado en la finca el Pinar, vereda La libertad, corregimiento de Cuatro Esquinas, Municipio de El Tambo. Esta finca esta ubicada a 1340 metros

sobre el nivel del mar y el terreno donde se tomaron las muestras estaba dedicado a cultivos de palma de chontaduro (figura 4).

Se recolectó información detallada sobre la historia del sitio incluyendo vegetación y tratamiento con plaguicidas.

Figura 4: Mapa político del Departamento del Cauca.



5.2.2. Muestreo del suelo³⁴ . La muestra de suelo se tomó de una parcela en donde no se aplicaban N-MCs para control de plagas (exento de Carbofuran). Para tomar las muestras de suelo a estudiar se delimitó el área y se identificaron las respectivas unidades de muestreo de acuerdo a la altura, topografía o relieve, tipo de cultivo, vegetación, etc. Se seleccionó una unidad de muestreo y se cruzó en zig-zag, haciendo sondeos en la capa arable hasta un máximo de 20 cm de profundidad. Se tomaron 15 submuestras mezclándolas homogéneamente y se formó con estas una muestra compuesta de 1 kg. La muestra compuesta se empacó en bolsa plástica identificándose con el nombre de la finca, vereda, municipio, fecha de muestreo y se trasladó inmediatamente al laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca. Se determinó en primera instancia la humedad de campo y posteriormente se extendió sobre hojas de papel y se secó al aire y a la sombra por 48 horas. La muestra seca se molió y paso a través de un tamiz de malla N° 10 (2 mm) según las recomendaciones de la norma estándar para muestreo de suelos (

ISO 10381-6) con respecto al proceso de tamizaje³⁵. Se realizó una cuidadosa homogenización con el objeto de garantizar una buena reproducibilidad en los resultados. La muestra homogenizada se almacenó en un recipiente de vidrio herméticamente cerrado y a temperatura ambiente.

5.2.3. Caracterización física y química del suelo. Con el objeto de identificar el tipo de suelo con el que se trabajó y teniendo en cuenta los parámetros que pueden influir en la capacidad adsorptiva de los mismos se realizaron por triplicado algunos análisis físicos y químicos recomendados por la EPA , de acuerdo a la metodología estandarizada en el Laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca³⁴.

Las metodologías empleadas para los análisis físicos y químicos son:

- **Análisis físicos:**

Humedad higroscópica:

Se determinó por el método gravimétrico una vez seca la muestra a temperatura ambiente. Este valor se utilizó para expresar los resultados en base seca.

Textura (Bouyocos):

Se refiere a las proporciones de arena, limo y arcilla (partículas menores de 2 mm de diámetro) que se encuentran en una masa de suelo. Se determinó mediante el método de Bouyoccos que consiste en determinar la cantidad de sólidos en suspensión por medio de un Hidrómetro. La profundidad del centro de flotación del Hidrómetro varía con la densidad de la suspensión y también con la textura. Después de 40 segundos todas las partículas mayores de 50 micras sedimentan de tal manera que no tienen influencia sobre el hidrómetro.

Las lecturas realizadas una hora después corresponden a partículas mayores de 5 micras y las realizadas a dos horas a partículas menores de 2 micras.

El método se fundamenta en la ley de Stokes: “La velocidad de caída de las partículas de diferente tamaño en un medio líquido es directamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula”.

Se tiene que $V = k \times r^2$. En k están involucrados todos los factores que afectan las caídas de las partículas como son: la gravedad, la densidad de las partículas (d_s), la densidad del medio en el que se encuentran (d') y la viscosidad del medio (μ). La viscosidad y densidad del medio dependen de la temperatura, por lo tanto hay que tener en cuenta este factor.

En resumen, la ley de Stokes esta dada por la siguiente ecuación:

$$V = \frac{2g(d_s - d')r^2}{9\mu} \quad \text{(Ec.9)}$$

Donde g es la gravedad, d_s es la densidad de las partículas, d' es la densidad del medio en que se encuentran y μ la viscosidad del medio.

- **Análisis químicos**

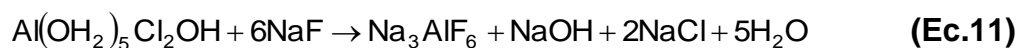
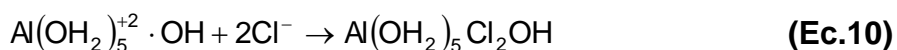
Los análisis químicos comprendieron las siguientes determinaciones:

pH:

Se determinó mediante el método potenciométrico en una suspensión de suelo:agua en relación 1:1 (p/v). Se pesaron 20 g de suelo, se le adicionaron 20 mL de agua destilada, se agitó intermitentemente durante una hora y se leyó en el pH-metro.

Acidez intercambiable :

Se determinó mediante el método volumétrico, por desplazamiento con una solución neutra de KCl 1N, la cual desplaza los iones H^+ y Al^{+3} de la fase coloidal. Los iones desplazados son titulables con hidróxido de sodio en presencia de fenolftaleína. Una vez titulados estos iones quedan en forma de $Al(OH_2)_5^{3+}$ y se valora el Al^{+3} presente en forma hidratada de acuerdo a las siguientes reacciones:

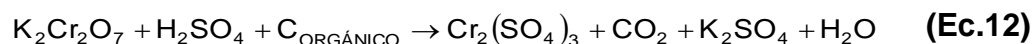


El NaOH producido se tituló con HCl y como la cantidad de NaOH depende de la cantidad de $AlCl_3$, el número de miliequivalentes de ácido clorhídrico empleados para neutralizar el NaOH será igual al número de miliequivalentes de Al^{+3} .

La acidez intercambiable menos acidez de aluminio es igual a la acidez del H^+ .

Materia Orgánica (Walckley – Black) :

En este método se oxida el carbono orgánico presente en el suelo. Se utiliza como oxidante $K_2Cr_2O_7$ 1N y como medio ácido sulfúrico concentrado. La reacción correspondiente es:

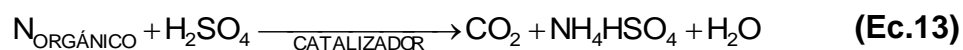


Nitrógeno (Kjeldahl):

Este método es el utilizado universalmente para la determinación cuantitativa de N procedente de diversos materiales, esta basado en tres etapas:

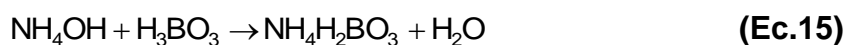
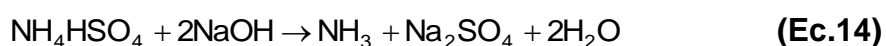
Oxidación de la muestra:

Las muestras de suelo se trataron separadamente con H₂SO₄ y catalizadores para oxidar la materia orgánica y convertir el nitrógeno en sulfato ácido de amonio según la siguiente reacción:



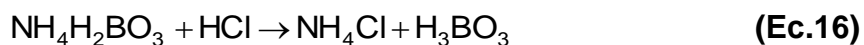
Descomposición del sulfato ácido de amonio:

Al sulfato de amonio se le adicionó un exceso de álcali para liberar el amoniaco el cual se recogió por destilación sobre ácido bórico. Las reacciones son las siguientes:



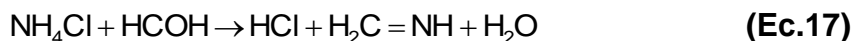
Titulación del borato de amonio:

El borato de amonio formado en el paso anterior se valoró con HCl o H₂SO₄ utilizando como indicadores una mezcla de rojo de metilo y azul de metileno o de rojo de metilo y verde de bromocresol. La reacción es la siguiente:



Capacidad de intercambio catiónico (CIC):

Consiste en desplazar todos los cationes que tiene el suelo y reemplazarlos por otro catión, en este caso por NH_4^+ . El suelo seco y tamizado, se saturó con acetato de amonio 1N (pH 7), tratando de llevar la saturación al máximo. El ión amonio se desplazó con Na^+ (NaCl al 10%) por lo que el NH_4^+ quedó en forma de NH_4Cl ; se agregó formol neutralizado al 40% de tal manera que se generó HCl de acuerdo a la siguiente reacción:



El HCl generado se valoró con NaOH 0.1N en presencia de fenolftaleína.

- **Alófanos :**

Se realizó una prueba cualitativa para identificar la presencia de alófanos. Esta prueba se realizó por triplicado y consistió en evaluar el valor de pH del suelo en fluoruro de Sodio 1:50. Para ello se tomó 1 g de suelo seco al aire, se adicionaron 50 mL de NaF 1N (pH = 6.8), se agitó la suspensión por un minuto. Se leyó el pH en la tercera parte superior de la suspensión exactamente a los 2 minutos de la adición del NaF. Un valor de pH mayor o igual a 9.4 indica la presencia de alófanos²².

5.3 DETERMINACIÓN DE LA ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CARBOFURAN EN SUELOS.

El estudio de adsorción-desorción se llevó a cabo siguiendo el protocolo estándar de la EPA (Environmental Protection Agency) contenido en "Fate

Transport and Transformation Test Guideline. Sediment and Soil Adsorption/Desorption Isotherm”³.

El experimento en paralelo es el método estándar usado para estudios de adsorción-desorción. Es requerido por las agencias reguladoras como parte de la evaluación de riesgo ocasionada por sustancias tóxicas. Las diferentes agencias Europeas, Canadienses y de los Estados Unidos con el fin de armonizar protocolos para estudios de adsorción/desorción emplean la guía OPPTS 835.1220³⁶.

5.3.1 Principio del método.

Se empleó el método indirecto en paralelo³. Se emplearon volúmenes conocidos de la sustancia en concentraciones conocidas, preparadas en CaCl₂ 0.01 M. Se adicionaron al suelo seco (peso conocido). La mezcla se agitó por el tiempo necesario hasta alcanzar el equilibrio. Las suspensiones del suelo se centrifugaron, filtraron y la fase acuosa se analizó por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia con detector Ultravioleta (HPLC- UV).

5.3.2 Cuantificación de Carbofuran.

El método empleado para la cuantificación correspondió al validado en el grupo de Agroquímica para determinar Carbofuran en suelos. Se escogieron las concentraciones de trabajo y se determinó algunos parámetros cromatográficos tales como tiempo de retención (t_r), el factor de respuesta (F_r), el factor de capacidad (K') y eficiencia (N).

Se evaluó la linealidad de las curvas de calibración en CaCl₂ mediante el estadístico t de Student y el análisis de varianza (ANOVA). Adicionalmente se determinaron los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) del sistema instrumental.

5.3.3 Condiciones del experimento.

- Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.
- Las condiciones de centrifugación permitieron la remoción de partículas mayores de 0.22 μm desde la solución. Adicionalmente la solución se sometió a un proceso de filtración a través de membranas de 0.22 μm es decir, el límite entre las partículas sólidas y coloidales.

El método permite evaluar la adsorción y desorción del Carbofuran en suelos, éste comprende tres etapas principales:

5.3.4 Etapa 1. Estudio preliminar.

Se determinó la relación suelo/solución, la adsorción de Carbofuran sobre la superficie de los viales y la estabilidad del plaguicida durante el tiempo del estudio.

- **Relación suelo / solución :**

La selección de una apropiada relación suelo/solución para los estudios de adsorción-desorción depende de los coeficientes de adsorción y del grado relativo de adsorción. Existen algunas relaciones para las cuales los porcentajes de adsorción se encuentran preferiblemente entre el 20 y 50%, este parámetro es muy importante ya que permite cuantificar la concentración del plaguicida en la fase acuosa. Se empleó una estimación con base en un grafico que relaciona la proporción de suelo/solución con los valores de K_d para porcentajes de adsorción fijos tal como lo sugiere la EPA. Para ello es necesario predecir el valor de K_d utilizando técnicas de estimación con base en el contenido de materia orgánica y/o contenido de arcillas³⁷. Es importante

mencionar que la EPA recomienda utilizar al menos 1 g de suelo y preferiblemente 2 g para obtener resultados confiables.

- **Adsorción de Carbofuran sobre la superficie de los viales**

Se tomó una solución control de plaguicida a una concentración aproximada de 2 µg/mL en CaCl₂ 0.01M, se inyectó en el HPLC-UV. Esta solución se sometió a las mismas etapas del sistema estudiado (tiempo de agitación) y se analizó en el HPLC-UV con el objeto de evaluar la posible adsorción del plaguicida en la superficie de los viales.

- **Evaluación de la estabilidad del plaguicida durante el experimento**

El método indirecto en paralelo es aplicable solamente cuando el compuesto es estable durante el estudio, de lo contrario es necesario aplicar un método directo³. Para evaluar la estabilidad del Carbofuran, detectar compuestos interferentes y determinar si el suelo estaba contaminado con el plaguicida de interés, se analizó un blanco consistente de suelo y solución de CaCl₂ (sin plaguicida) sometido al proceso de adsorción/desorción y se inyectó una solución resultante del experimento de desorción.

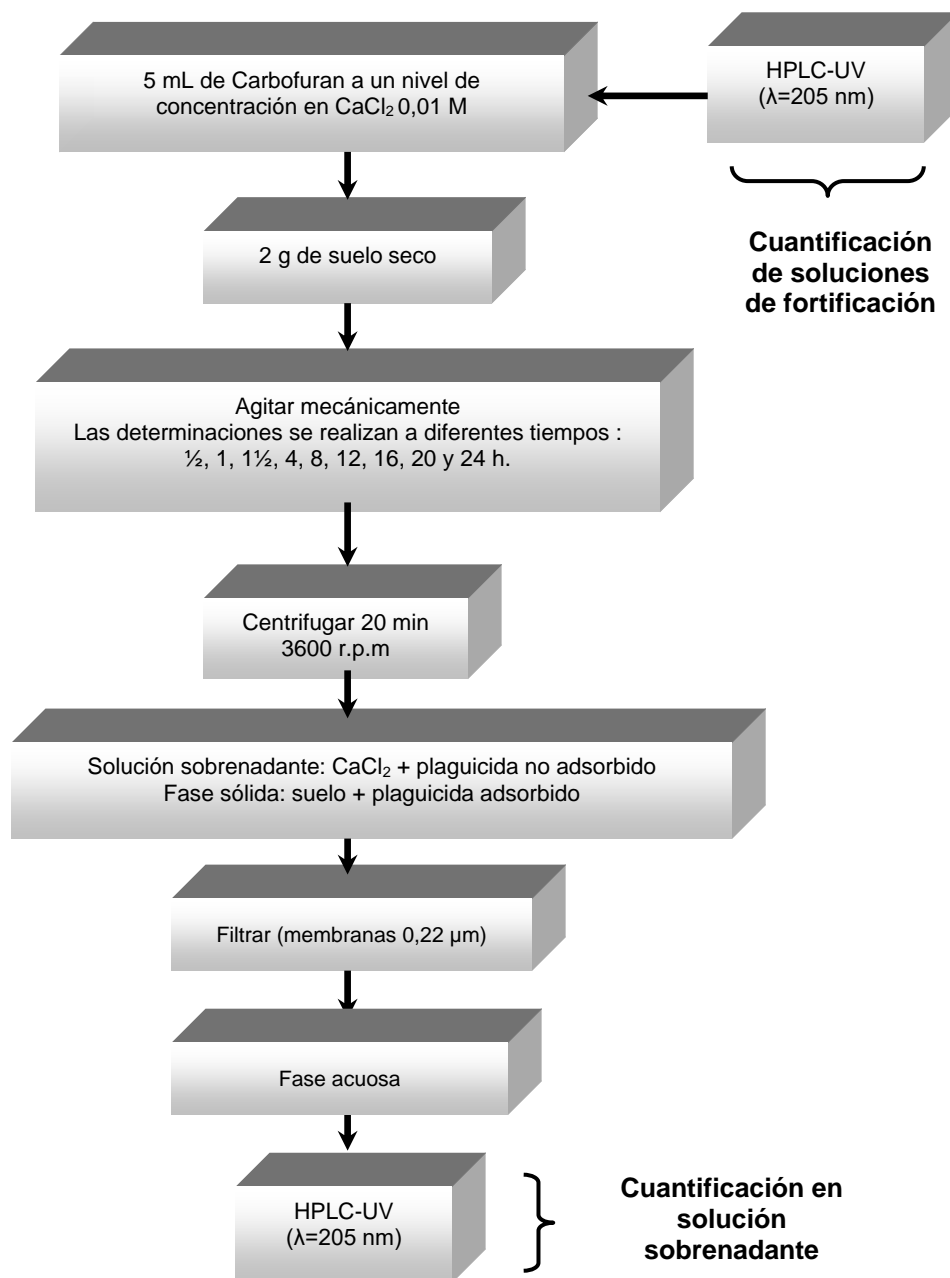
5.3.5 Etapa 2. Cinéticas de adsorción y desorción.

- **Cinética de adsorción**

En esta etapa se estableció el tiempo de equilibrio de adsorción. Para ello se empleó la relación suelo/solución con base en los resultados obtenidos en la etapa preliminar. Las determinaciones se realizaron después de 1/2, 1, 1½, 4, 8, 12, 16, 20 y 24 horas de tiempo de contacto entre el suelo y la solución de Carbofuran. Las soluciones se centrifugaron a 3600 r.p.m durante 20 minutos, se filtraron a través de membranas de 0,22 µm y se inyectaron en el HPLC-UV.

Este estudio se efectuó a un nivel de concentración y tres réplicas por ensayo. En la figura 7 se muestra el procedimiento utilizado para establecer el tiempo de equilibrio de adsorción.

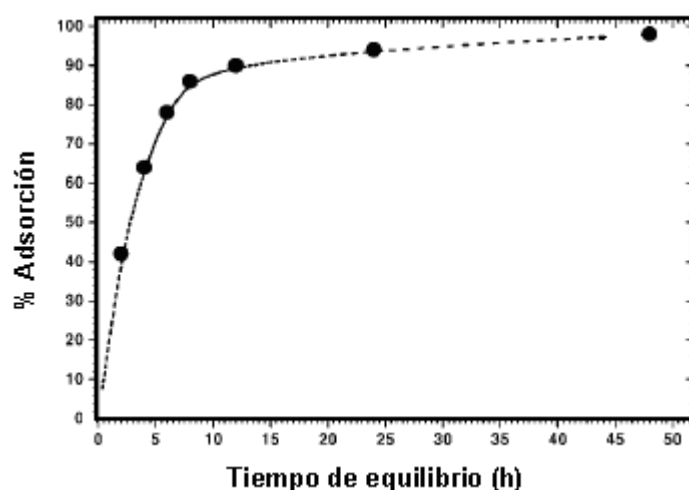
Figura 7: Proceso para determinar el tiempo de equilibrio de adsorción.



* Un nivel de concentración, tres réplicas de cada tiempo.

El porcentaje de adsorción se calcula en cada tiempo con base en el valor de concentración inicial y final en la solución. Se realiza un grafico del porcentaje de adsorción con respecto al tiempo, con ello se estima el tiempo en el cual se logra el equilibrio (figura 8). Se calcula el valor del coeficiente de adsorción en el equilibrio (K_{dads}), así como el coeficiente de adsorción normalizado con base en el contenido de carbono orgánico (K_{oc}).

Figura 8 : Porcentaje de adsorción en cada tiempo.



- **Cinética de desorción**

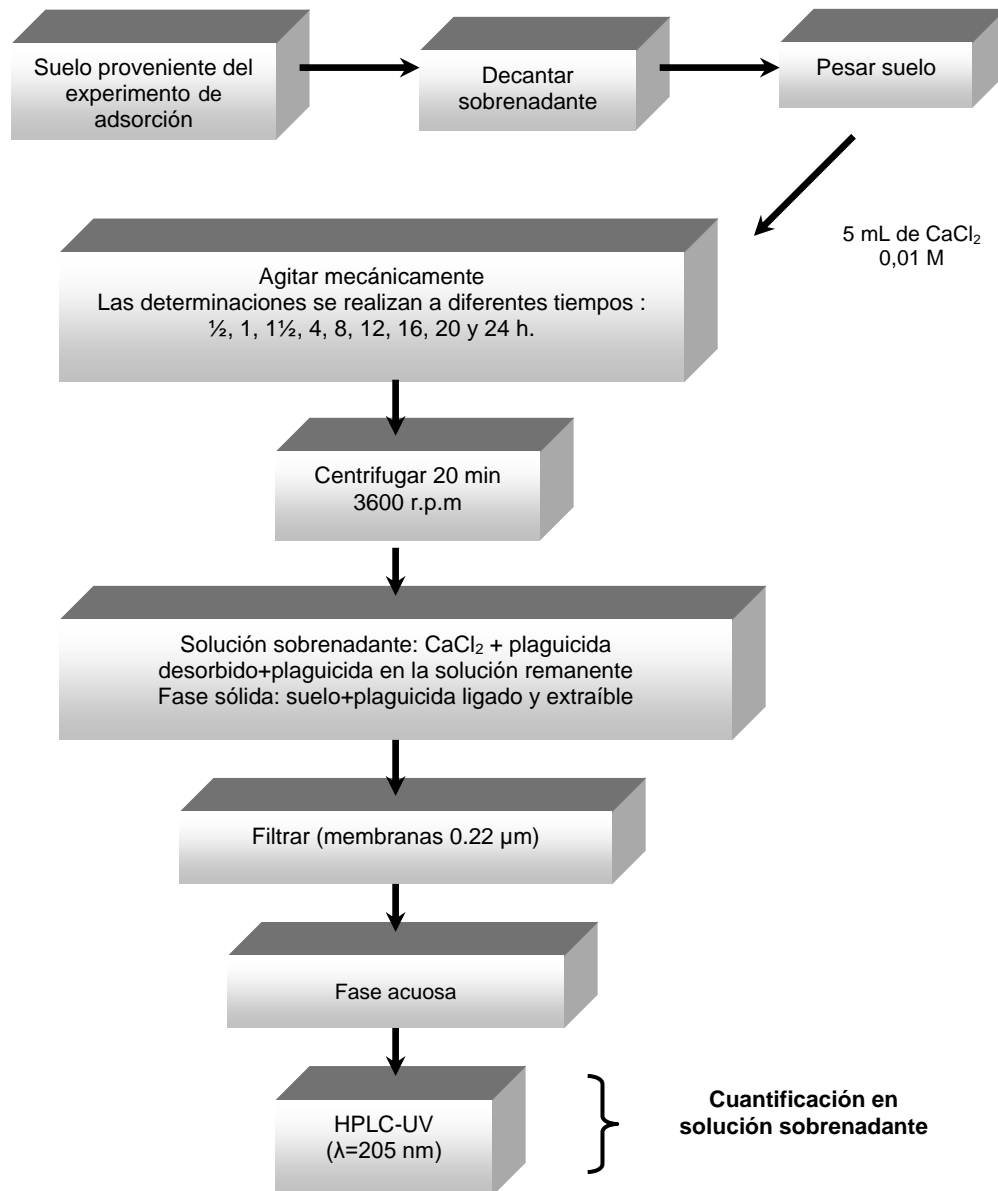
Este experimento se realizó con el propósito de investigar si la adsorción de Carbofuran en el suelo es reversible o irreversible. Esta información es importante ya que el proceso de desorción juega un papel fundamental en el comportamiento de los plaguicidas en el suelo.

La cinética de desorción se realizó una vez finalizado el experimento de adsorción. Se eliminó el sobrenadante y se adicionó el mismo volumen de CaCl_2 0.01M (sin plaguicida). Las determinaciones se realizaron después de 1/2, 1, 1½, 4, 8, 12, 16, 20 y 24 horas de tiempo de contacto entre el suelo y la

solución de carbofuran. Las soluciones se centrifugaron a 3600 r.p.m durante 20 minutos, se filtraron a través de membranas de 0,22 μm y se inyectaron en el HPLC-UV. En la figura 9 se muestra el procedimiento utilizado para establecer el tiempo de equilibrio de desorción.

El porcentaje de desorción se calcula en cada tiempo con base en el valor inicial de concentración de Carbofuran en solución (concentración debida únicamente a la solución remanente del experimento de adsorción, de no presentarse solución remanente la concentración inicial seria de 0 $\mu\text{g/mL}$) y la final. Se realiza un grafico del porcentaje de desorción con respecto al tiempo para estimar el lapso en el cual se logra el equilibrio de desorción. Se calcula el valor del coeficiente de desorción en el equilibrio (**$K_{d_{des}}$**).

Figura 9: Proceso para determinar el tiempo de equilibrio de desorción.



* Un nivel de concentración inicial, tres réplicas de cada tiempo.

5.3.6 Etapa 3. Isotermas de adsorción y desorción.

- **Isoterma de adsorción**

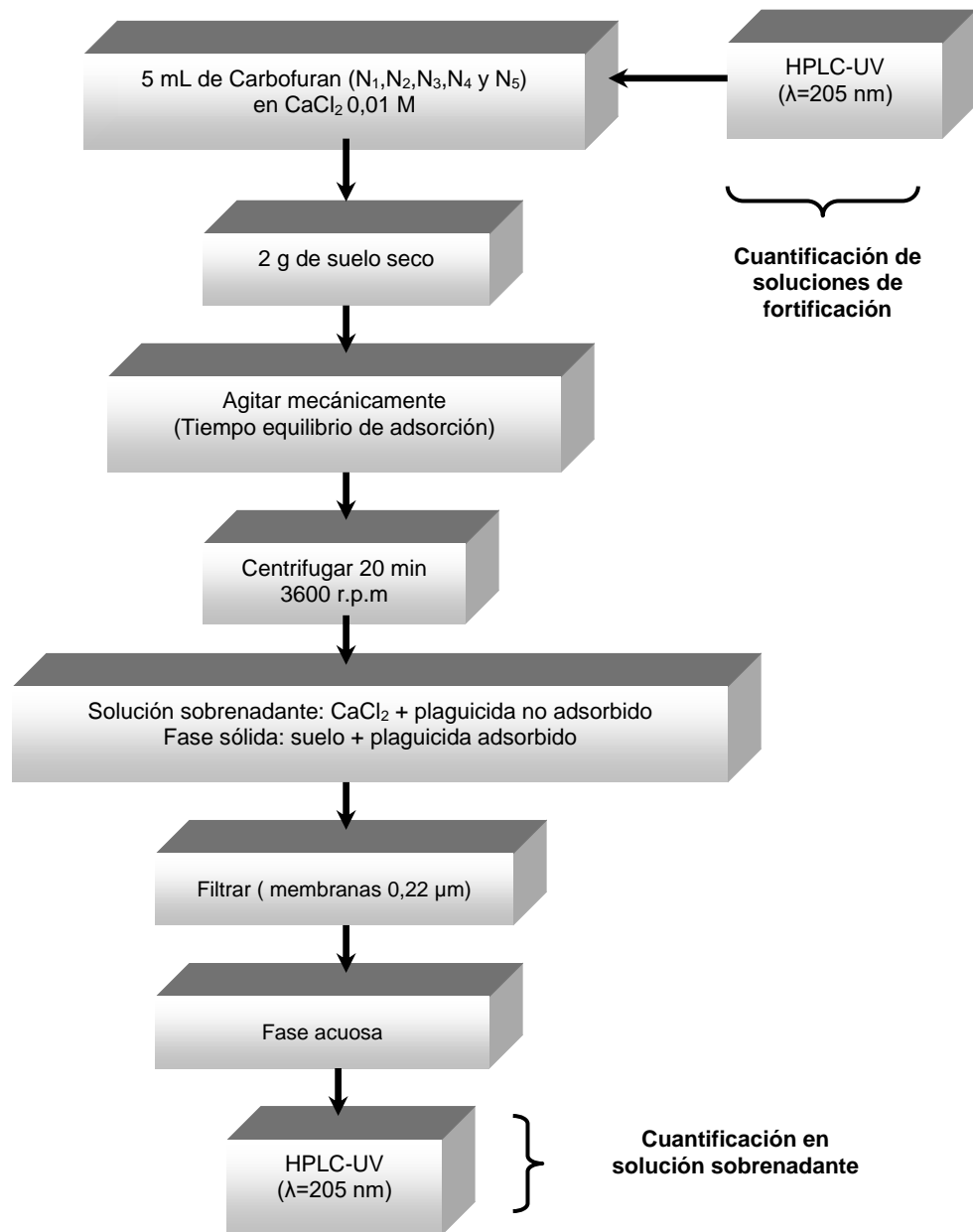
Se seleccionaron cinco concentraciones de trabajo, las cuales comprendieron el rango normalmente aplicado por los agricultores de la región y los valores sugeridos por la EPA para determinación de carbofuran en suelos ³³. Se empleó la misma relación suelo/solución utilizada en el estudio de las cinéticas de adsorción y desorción.

Las soluciones iniciales de Carbofuran se inyectaron en el HPLC-UV para conocer la respuesta correspondiente a cada nivel de concentración estudiado.

El experimento se realizó en tubos de centrifuga de 10 mL. Se pesaron 2.0 g de suelo y se añadieron 5.0 mL de la solución respectiva. Se agitó en un agitador mecánico durante el tiempo establecido en la cinética de adsorción (tiempo necesario para alcanzar el equilibrio), se separó el sobrenadante por centrifugación a 3600 r.p.m durante 20 minutos, se filtró a través de membranas de 0.22 μm y se determinó la concentración de Carbofuran por HPLC-UV. La cantidad de Carbofuran adsorbido por gramo de suelo se calculó como la diferencia entre la cantidad inicial y la cantidad en equilibrio³. El procedimiento se describe en la figura 10.

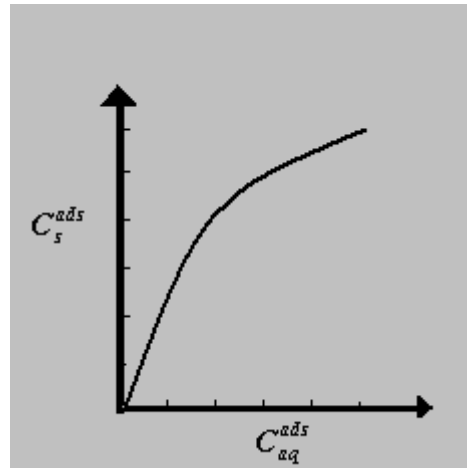
Se grafica la cantidad adsorbida por gramo de suelo (C_s^{ads}) como función de la concentración de plaguicida en el equilibrio de adsorción (C_{aq}^{ads}), en algunos casos se puede obtener una grafica como se muestra en la figura 11.

Figura 10: Procedimiento para evaluar la isoterma de adsorción de Carbofuran en el suelo.



* Cinco niveles de concentración, tres réplicas por nivel.

Figura 11: Isoterma de adsorción normal.



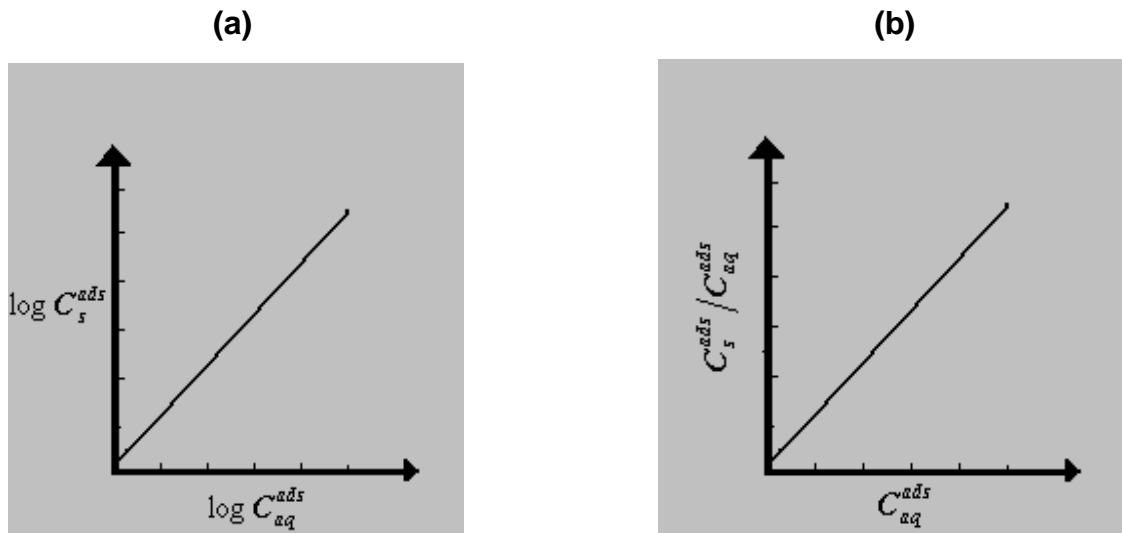
Existen diferentes modelos matemáticos que describen los procesos de adsorción, entre los cuales se utilizan frecuentemente Freundlich y Langmuir, por ello se evalúa el ajuste de los datos a dichos Modelos y la linealidad de cada isoterma, para determinar la influencia de la concentración sobre la adsorción del Carbofuran en el suelo.

Para evaluar el ajuste al Modelo de Freundlich, se grafica el logaritmo de C_s^{ads} y el logaritmo de C_{aq}^{ads} , donde se espera obtener un comportamiento como se muestra en la figura 12 (a).

Para evaluar el ajuste de los datos al modelo de Langmuir se grafica C_s^{ads}/C_{aq}^{ads} contra C_{aq}^{ads} , donde se espera tener un comportamiento como se muestra en la figura 12 (b).

El ajuste a los modelos de Freundlich y Langmuir permiten obtener valores como el coeficiente de adsorción de Freundlich (K_F), la constante relacionada con la energía de adsorción (K) y la máxima capacidad de adsorción (b).

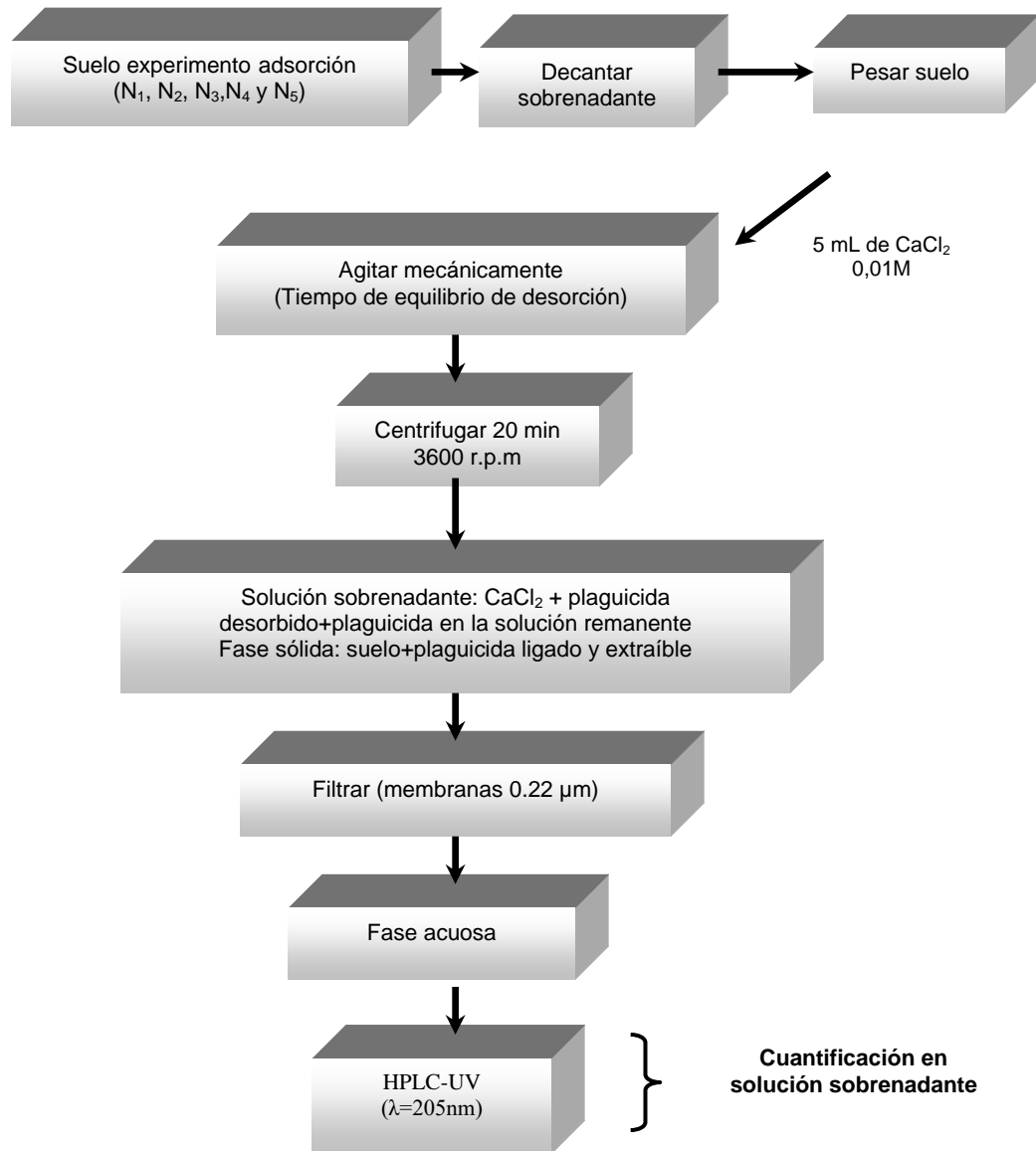
Figura 12 : (a) Isoterma de adsorción ajustada al modelo de Freundlich y (b) Isoterma de adsorción ajustada al modelo de Langmuir.



- **Isoterma de desorción**

Se realizó retirando la solución remanente del experimento de adsorción. Ante la imposibilidad de retirar totalmente la solución se pesó el suelo y por diferencia se calculó la que aún permanecía. Se adicionaron nuevamente 5 mL de CaCl_2 0.01 M y se dejó en contacto la solución con el suelo durante el tiempo establecido en la cinética de desorción, es decir el tiempo necesario para establecer el equilibrio de desorción. Se centrifugó nuevamente, se filtró a través de membranas de $0.22 \mu\text{m}$ y se determinó la concentración de carbofuran presente en la solución. La diferencia entre esta concentración y la remanente se consideró desorbida por el suelo. El procedimiento se describe en la figura 13.

Figura 13 : Procedimiento para evaluar la isoterma de desorción de Carbofuran en el suelo.



*Cinco niveles de concentración, cuatro réplicas por nivel.

Se grafica la cantidad de plaguicida desorbido por gramo de suelo (C_s^{des}) como función de la concentración de plaguicida en el equilibrio de desorción (C_{aq}^{des}) y se realizan cálculos similares a los anteriores, así como la evaluación de ajuste a los modelos de Freundlich y/o Langmuir

5.4 PREDICCIÓN DEL DESTINO AMBIENTAL.

Con base en los resultados de $\log K_{oc}$ obtenido en los experimentos de adsorción-desorción, las propiedades del Carbofuran y las propiedades físicas y químicas del suelo se realizará una aproximación del movimiento del plaguicida hacia aguas subterráneas y superficiales.

5.5 ELABORACIÓN DEL PROCEDIMIENTO OPERATIVO ESTANDARIZADO (POE).

Se realizará el POE correspondiente al estudio de la adsorción-desorción de Carbofuran en suelos, con el fin de emplearlo en el Laboratorio de Agroquímica de la Universidad del Cauca. EL POE describe detalladamente todas las actividades llevadas a cabo en el laboratorio para la evaluación del proceso de adsorción-desorción de plaguicidas en suelos mediante cinéticas e isothermas de adsorción y desorción, respectivamente.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DEL SUELO.

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización química y física del suelo, recomendadas por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) en la guía 106 sobre el método indirecto para la evaluación del proceso de adsorción-desorción. Posiblemente estos parámetros permitirán explicar el comportamiento del Carbofuran en el suelo.

Tabla 4: Caracterización física y química del suelo estudiado.

PARAMETRO*	VALOR	Interpretación
Humedad Higroscópica	18,87%	Alto
Arena	6,92%	
Arcilla	51,08%	Arcillo limoso
Limo	42%	
pH	4,78	Acidez muy fuerte
Carbono Orgánico	1,12%	Muy bajo
Materia Orgánica	1,93%	Muy bajo
CIC	23,76 meq/100g	Elevado
Nitrógeno Total	0,27%	Alto
Relación C/N	4,15	Muy Bajo
Alófanos	7,14	(-)

*Resultados de 3 réplicas. **Textura** : Bouyucos; **pH** : relación suelo : agua (1:1); **Materia orgánica** : Walkley Black; **Nitrógeno Total** : Método de Kjeldhal; **CIC** : Método Volumétrico; **Alófanos** : Prueba cualitativa pH en NaF; (-) : Negativo.

El valor determinado para la humedad del suelo estudiado es alto y se considera que influye en la adsorción de Carbofuran. Dicha afirmación coincide con algunas investigaciones en las que se ha encontrado que la adsorción de plaguicidas con grupos funcionales polares como el Carbofuran, depende entre

otros factores de la humedad del suelo y de la solubilidad del plaguicida en el agua, ya que puede haber competencia entre las moléculas de agua y el plaguicida por los sitios de adsorción. Igualmente las moléculas de agua compiten por enlaces de hidrógeno entre el grupo carbonilo del plaguicida y los grupos hidroxilo del suelo^{5,6}. Cuando los suelos se secan o el agua es remplazada por un solvente no polar la competencia del agua por los sitios de adsorción es removida y los suelos se vuelven extremadamente adsorbentes para ambas especies polares y no polares³⁶.

El termino “textura” se refiere a las proporciones relativas de las partículas o fracciones de arena, limo y arcilla del suelo²². Se relaciona igualmente con la porosidad y permeabilidad del mismo y por tanto infuye sobre la volatilización, la oxidación y el transporte del plaguicida. La textura arcillo-limosa del suelo estudiado, presenta una tendencia a retener agua y es poco permeable. El alto porcentaje de arcillas, al igual que la M.O y los alófanos contribuyen en la adsorción de plaguicidas,³⁸ dependiendo tanto de las características del silicato como de las propiedades de la molécula adsorbida^{11,19}. Algunos investigadores han encontrado que compuestos polares como los carbamatos, se adsorben en el espacio interlaminar de los silicatos hinchables (montmorillonita, vermiculita). En la montmorillonita la fuerza del enlace interlaminar es débil, lo que permite fácilmente la entrada de moléculas orgánicas en dicho espacio. En este último caso se ha encontrado que existe correlación entre la cantidad adsorbida de compuestos orgánicos y el contenido en montmorillonita. Estos resultados indican la influencia de los minerales de arcilla en los procesos de adsorción^{11,19}.

Considerando el elevado contenido de arcillas de este suelo se pensaría en una fuerte retención de este plaguicida por el material inorgánico del mismo; sin embargo es necesario mencionar que los suelos del Cauca se caracterizan en general por un elevado contenido de arcillas tipo 1:1²², las cuales no permiten

la entrada interlaminar de compuestos orgánicos. Por ello se espera que este constituyente del suelo no influya en la retención del Carbofuran.

El pH del suelo es muy fuertemente ácido. Dicha propiedad permitió emplear esta muestra en la evaluación del proceso de adsorción-desorción del Carbofuran, teniendo en cuenta que este sufre procesos de hidrólisis a valores de pH alcalinos⁸, por lo que se garantiza su estabilidad durante el estudio. Algunas investigaciones se han realizado para evaluar el efecto del pH del suelo sobre la adsorción de un plaguicida al mismo, concluyendo que la constante de adsorción de un plaguicida no iónico es independiente del pH del suelo ^{6,38} como en el caso del Carbofuran

Algunas investigaciones realizadas durante las últimas dos décadas muestran que la materia orgánica es un buen adsorbente, para compuestos hidrofóbicos no iónicos,⁴ ella es considerada como uno de los componentes más importantes en la retención de plaguicidas aplicados al suelo ³⁶, siendo la adsorción más alta a mayor contenido de M.O^{6,36,38,39}.

La M.O de este suelo fue muy baja, sin embargo es superior al 0.1 %, límite encontrado para que la adsorción de compuestos orgánicos no cargados esté altamente correlacionada con el carbono orgánico⁶. La cantidad de plaguicida que puede ser adsorbido y retenido en el suelo depende no solamente del contenido de M.O sino también del grado de humificación de la misma. La diversidad en la composición puede generar diferencias en la adsorción de compuestos orgánicos, encontrándose en algunos estudios que ésta diferencia se relaciona con el contenido en el suelo de huminas, ácidos húmicos y ácidos fúlvicos, donde la adsorción es mayor en huminas, seguido de ácidos húmicos y finalmente ácidos fúlvicos.

La CIC se clasifica como elevada aún cuando el contenido de M.O es bajo, pero se atribuye al alto contenido de arcillas presentes en este suelo.

La relación C/N es un parámetro utilizado en la caracterización del nitrógeno y su relación con la materia orgánica. Los valores de la relación C/N en suelos agrícolas varían entre 8 y 14²². El valor determinado de la relación C/N para el suelo de interés, indica una fuerte mineralización de la M.O. La fuerte mineralización sin reposición de M.O conlleva una pérdida progresiva de la misma, lo que se puede manifestar en una poca cantidad de Carbofuran adsorbido; sin embargo el Carbofuran adsorbido posiblemente sea fuertemente retenido, dando un indicio de un alto grado de humificación de dicha M.O, debido a que tiene más posibilidad de ligarse a las arcillas del suelo formando compuestos muy estables.

El alófono es el nombre genérico que reciben los aluminosilicatos no cristalinos del suelo. Su composición varía ampliamente pero está constituido principalmente por Al_2O_3 , Fe_2O_3 , y SiO_2 en forma hidratada. Se encuentra en suelos derivados de cenizas volcánicas, posee una alta capacidad de CIC, superficie específica muy grande y elevada porosidad, de aquí se deriva su alta capacidad de adsorción de sustancias orgánicas y el retraso en la degradación de las mismas ²². Los resultados de algunos estudios, indican que suelos alofanicos adsorben altas cantidades de plaguicidas en relación con suelos no alofanicos ³⁸ La prueba cualitativa de alófanos confirma la ausencia de estos componentes en el suelo²², por ello se podría descartar la influencia de este tipo de sustancias en la adsorción del plaguicida de interés.

6.2 CUANTIFICACIÓN DE CARBOFURAN.

6.2.1 Adecuación del sistema instrumental (Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiencia con detector Ultravioleta).

El método empleado comprende los parámetros que se muestran en la tabla 5. Estos parámetros de trabajo permitieron una adecuada separación

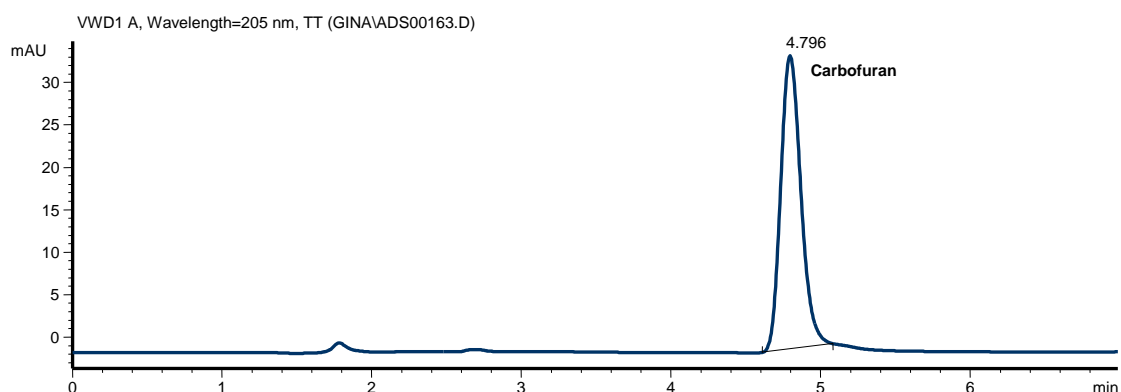
cromatográfica para la determinación y cuantificación de Carbofuran como se muestra en la figura 14.

Tabla 5: Parámetros del método empleado en el HPLC-UV.

λ (nm)	Elución	Fase Móvil	Flujo (mL/min)	Detector	Columna
205	Isocrático	Acetonitrilo: Agua (60:40)	1,00	UV	C-18

* λ : longitud de onda; se emplea el método ALCARBA6.M validado por el Grupo de Agroquímica.

Figura 14 : Cromatograma de una solución estándar de Carbofuran al nivel tres de concentración.



6.2.2 Concentraciones de trabajo.

Mediante la aplicación del método instrumental mencionado con anterioridad se determinó el intervalo de concentraciones de trabajo teniendo en cuenta la cantidad de Carbofuran comercial Furadan aplicado por los agricultores de la región y las concentraciones de trabajo sugeridas por la EPA para estudios de Carbofuran en suelos (tabla 6 y anexo 1)³³.

Tabla 6: Concentraciones de Carbofuran.

N ₁ (µg/mL)	N ₂ (µg/mL)	N ₃ (µg/mL)	N ₄ (µg/mL)	N ₅ (µg/mL)
1,02	2,04	2,55	3,06	5,10

*N corresponde a cada nivel de concentración.

6.2.3 Parámetros cromatográficos.

La cuantificación de Carbofuran en las soluciones se realizó bajo el método mencionado, obteniendo los parámetros cromatográficos que se observan en la tabla 7 (anexo 2).

Tabla 7: Parámetros cromatográficos en la determinación de Carbofuran

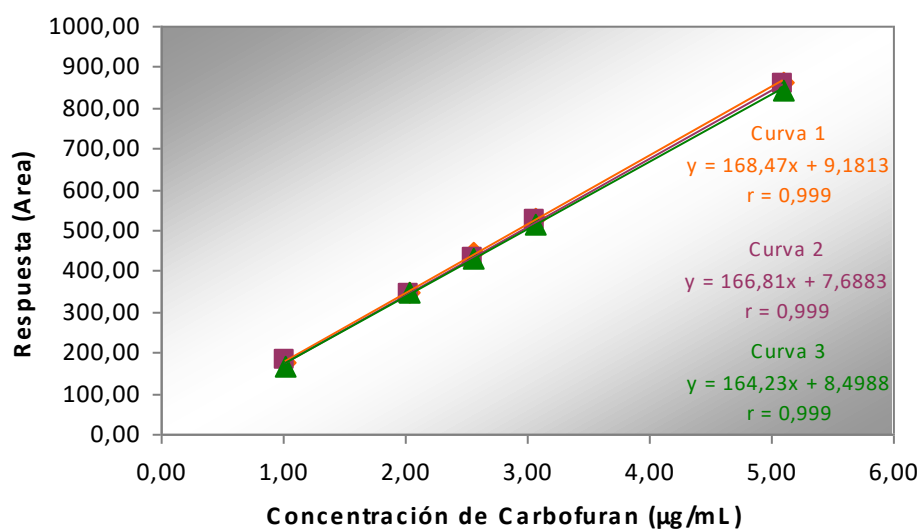
PLAGUICIDA	tr (min)	Fr (área/concentración)	K'	N
Carbofuran	4,79 ± 0,11	185,06	1,98	5934,93

tr, tiempo de retención; Fr, factor de respuesta; K', factor de capacidad; N, eficiencia.

6.2.4 Linealidad de las curvas de calibración.

Se evaluó la linealidad de las curvas de calibración (figura 15) para lo cual fue necesario inicialmente realizar la prueba de normalidad mediante el test de Shapiro Wilk para un nivel de confianza del 95%, encontrando que los datos provienen de una población con distribución normal ya que el valor de P obtenido es mayor de 0.05 (Anexo 3).

Figura 15: Curvas de calibración de Carbofuran para la evaluación de la linealidad.



Posteriormente se evaluó la pendiente, el intercepto y el coeficiente de correlación mediante el estadístico t de Student para un 95% de confianza como se muestra en la tabla 8. Se encontró que existe correlación entre la respuesta (área) y la concentración, el intercepto no es estadísticamente diferente de cero y la pendiente es significativamente diferente de cero (anexo 4).

Tabla 8: Regresión lineal para evaluar la linealidad de la curva para Carbofuran.

r	b	a	s _a	s _b	t _a	t _b	t _r
0,999	166,51	8,46	4,71	1,53	1,80	108,47	108,47

r :coeficiente de correlación, b : pendiente, a: intercepto, s_a: desviación estándar para la pendiente y s_b: desviación estándar para el intercepto; t_a tab, t_b tab, t_r tab: 2,16 (nivel de confianza: 95%, n-2 grados de libertad).

Se evaluó el desvío de la linealidad y la regresión mediante un análisis de varianza cuyos resultados se observan en la tabla 9. Estos muestran que existe regresión y que no hay desvío significativo de la linealidad. (Anexo 4)

Tabla 9: Análisis de varianza de la curva de calibración.

Fuente de variación	Grados de libertad (g)	Suma de cuadrados	Cuadrados Medios	F cal	F tab
Regresión	1,00	761483,62	761483,62	11121,58	4,96
Error	13,00	841,32			
Carencia de ajuste o linealidad	3,00	156,63	52,21	0,76	3,71
Error puro	10,00	684,69	68,47		
Total	14,00	762324,94			

6.2.5 Límites de detección y cuantificación según la IUPAC.

Se determinó el límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) mediante el método sugerido por la IUPAC. Los resultados se muestran en la tabla 10 (anexo 6).

Tabla 10: Límite de detección y de cuantificación según la IUPAC.

Plaguicida	N ₁ (µg/mL)	LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)
Carbofuran	1,02	0,16	0,53

Como se observa en la tabla 10, los valores de LOD y LOQ para Carbofuran son inferiores con respecto al primer nivel de la curva de calibración, por ende se puede afirmar que el método se puede emplear para la cuantificación del plaguicida en las soluciones.

6.3 ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CARBOFURAN.

6.3.1 Etapa 1. Estudio Preliminar.

- **Relación suelo / Solución**

Es muy importante escoger una adecuada relación suelo / solución ya que se hace posible cuantificar el plaguicida que permanece en la solución. Cuando se presenta poca adsorción se recomienda una relación suelo / solución de 1:1, sin embargo cuando el suelo exhibe un alto contenido de materia orgánica esta relación debe ser pequeña para obtener una adecuada cantidad de analito en solución que pueda ser determinada. El factor fundamental es que la metodología analítica de cuantificación permita medir pequeños cambios en la concentración del analito en la solución³.

En este estudio para determinar la adecuada relación suelo / solución, se emplearon valores de Kd_{ads} utilizando técnicas de estimación con base en el contenido de M.O del suelo y en el contenido de arcillas del mismo, tal como lo sugiere Weber y otros³⁷.

La ecuación que describe un adecuado cálculo de Kd_{ads} para carbofuran en diferentes suelos con base en las propiedades de los mismos es :

$$Kd_{ads} = -0.1 + 0.17(M.O) + 0.01(CI) \pm 0.1 \quad \text{(Ec.18)}$$

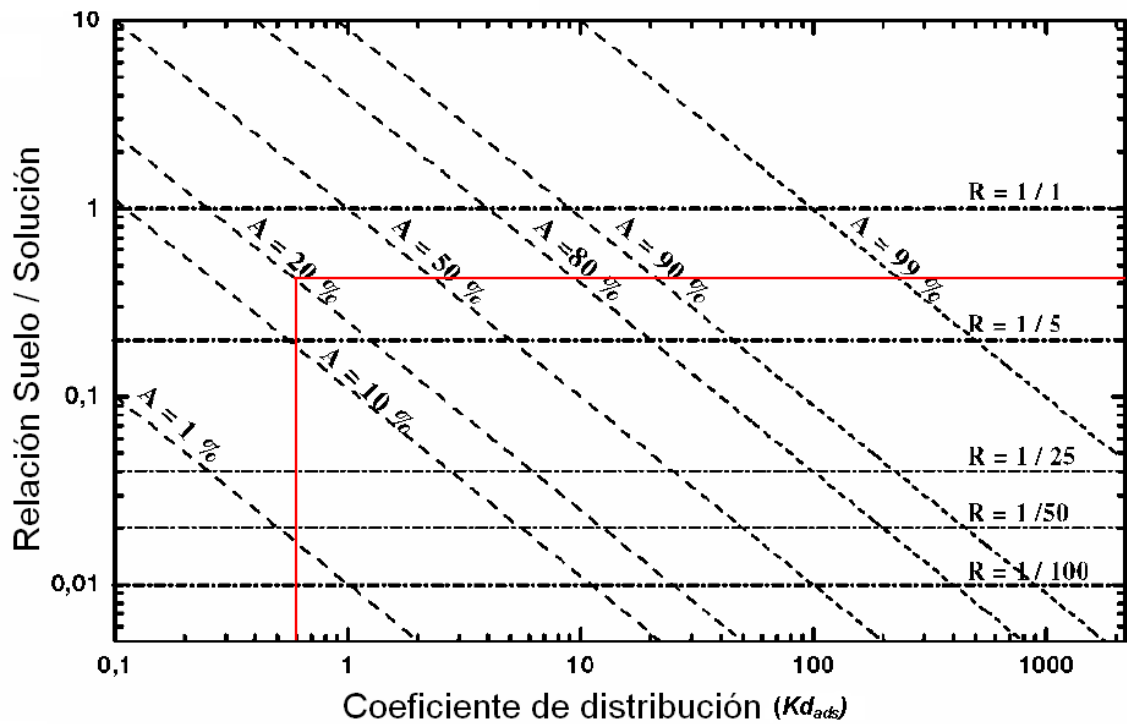
Donde :

$M.O$ = contenido de materia orgánica

CI = contenido de arcillas

Remplazando el contenido de M.O y el contenido de arcillas en la ecuación 18, se encontró un valor de Kd_{ads} igual a 0.74. Una vez establecido este valor con base en técnicas de estimación, se puede seleccionar una apropiada relación con base en la figura 16 tal como lo establece la EPA³.

Figura 16 : Relación suelo / solución y Kd_{ads} a varios porcentajes de sustancia adsorbida.



*A = Porcentaje de adsorción; R = Relación suelo / solución.

Según la figura para obtener una adsorción del 20 % a un valor de Kd_{ads} de 0.74 se debe emplear una relación suelo / solución de 1 / 2.5; no obstante es importante mencionar que el porcentaje de adsorción dependerá de las propiedades físicas y químicas del plaguicida y del suelo.

Con base en las consideraciones anteriores y teniendo en cuenta estudios de Carbofuran³ en suelos así como la recomendación de la EPA se tomó una relación suelo / solución de 2 g suelo / 5 mL de solución, equivalente a una relación 1 / 2.5.

- **Adsorción de Carbofuran sobre la superficie de los viales**

Una solución control de Carbofuran se inyectó en el HPLC-UV antes del experimento de adsorción y una vez finalizado el experimento de desorción (32 h). Las áreas obtenidas se interpolaron en curvas de calibración y se convirtieron en unidades de concentración. Los resultados se muestran en la tabla 11, donde se observa que no hay diferencia apreciable en las dos determinaciones por lo que se puede establecer que el plaguicida no se adsorbió sobre la superficie de los viales.

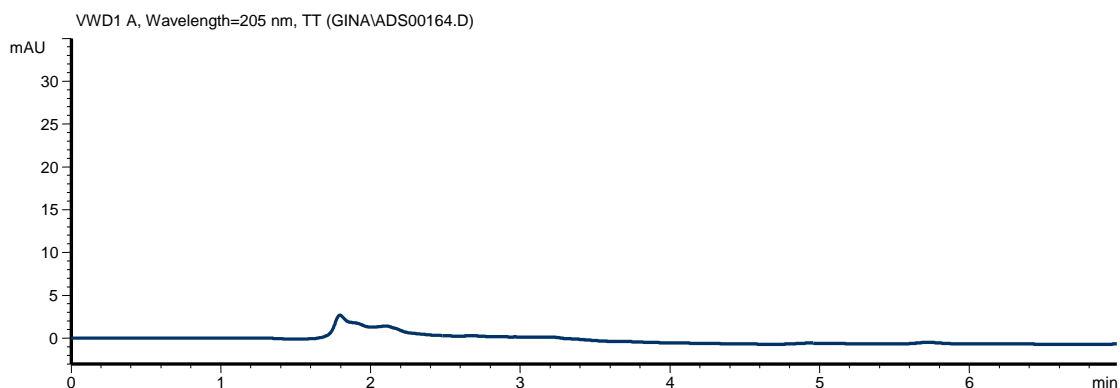
Tabla 11: Evaluación de la adsorción de Carbofuran sobre los viales.

Curva de calibración $y = mx+b$	Área de la solución inicial	Concentración de la solución inicial	Área de la solución final	Concentración de la solución final
$y = 168,47x + 9,18$	330,42	1,910 µg/mL		
$y = 164,23x + 8,50$			322,12	1,909 µg/mL

- **Evaluación de la estabilidad del plaguicida durante el experimento**

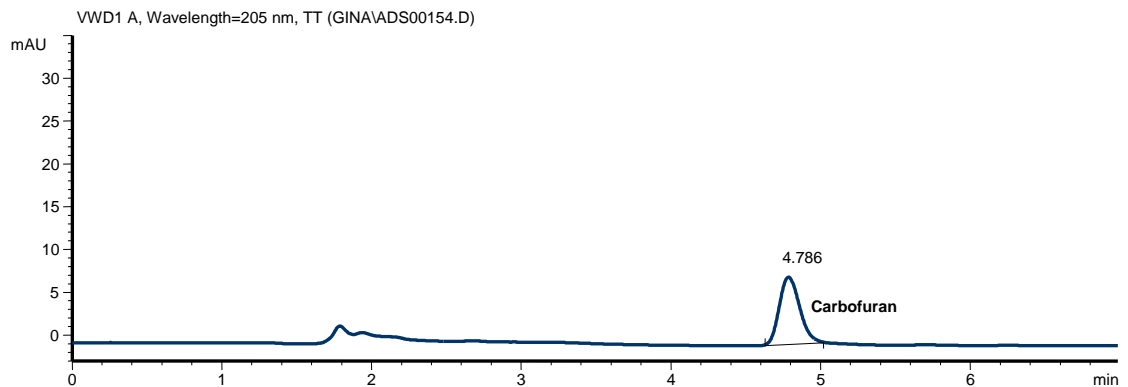
Teniendo en cuenta el cromatograma de la figura 17 se puede afirmar que el suelo blanco empleado en el experimento de adsorción-desorción no presenta compuestos interferentes en el tiempo de retención del Carbofuran y no se encuentra contaminado con dicho plaguicida.

Figura 17: Cromatograma de un suelo blanco empleado en el experimento de adsorción-desorción.



En el cromatograma de la figura 18, correspondiente a una solución obtenida después del experimento de desorción, se observa que no hay señales diferentes a la del Carbofuran y por ello se puede asumir que probablemente no hay degradación durante el estudio de adsorción/desorción. Los principales metabolitos de degradación de carbofuran (3-hidroxicarbofuran, 3-cetocarbofuran y carbofuran fenol) absorben a la longitud de onda de estudio (205 nm) y de haberse generado durante el experimento a concentraciones superiores al LOD aparecerían en el cromatograma, tal como se observa en otras investigaciones^{33,40}; sin embargo puede emplearse en estudios posteriores un detector más sensible como el de fluorescencia para descartar degradación o algunos metabolitos.

Figura 18: Cromatograma de una solución de Carbofuran resultante del experimento de desorción al nivel tres de concentración.



6.3.2 Etapa 2. Cinéticas de adsorción y desorción.

- **Cinética de adsorción**

La adsorción (A_{t_i}) se define como el porcentaje de sustancia adsorbida sobre el suelo con respecto a la cantidad presente al inicio del experimento bajo las condiciones previamente establecidas. Ya que el Carbofuran es estable y no se adsorbe significativamente a las paredes de los viales, A_{t_i} se calcula en cada punto t_i de acuerdo a la ecuación 19. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 12.

$$A(t_i) = \frac{m_s^{ads}(t_i)}{m_o} \times 100(\%) \quad \text{(Ec.19)}$$

Donde:

$A(t_i)$ = porcentaje de adsorción en cada punto t_i (%)

$m_s^{ads}(t_i)$ = masa de carbofuran adsorbida en el suelo en el tiempo t_i (μg)

m_o = masa de carbofuran al inicio del experimento (μg)

Tabla 12 : Porcentaje de adsorción a cada tiempo.

Tiempo t (h)	% Adsorción (A_t)
1	39,23
1,5	38,34
4	40,60
8	42,73
12	48,17
16	47,36
20	43,41
24	50,22

*Resultados correspondientes a un nivel de concentración y tres réplicas de cada tiempo.

Para establecer el tiempo de equilibrio de adsorción se realiza un grafico del porcentaje de adsorción con respecto al tiempo (figura 19), donde se aprecia que el proceso de adsorción se alcanza relativamente rápido logrando el equilibrio en doce horas.

Con el fin de soportar estadísticamente esta afirmación, se realiza un ANOVA obteniendo los resultados que se observan en la tabla 13, donde se aprecia una diferencia significativa en los porcentajes de adsorción a diferentes tiempos (significancia de $0,035 < 0,05$). Se realiza una prueba de Duncan (tabla 14) en donde se observan tres grupos de datos.

Tabla 13: Análisis de varianzas para la cinética de adsorción.

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	sig
Inter-grupos	688,118	8	86,015	2,769	0,035
Intra-grupos	559,22	18	31,068		
Total	1247,338	26			

Tabla 14: Prueba de Duncan para la cinética de adsorción.

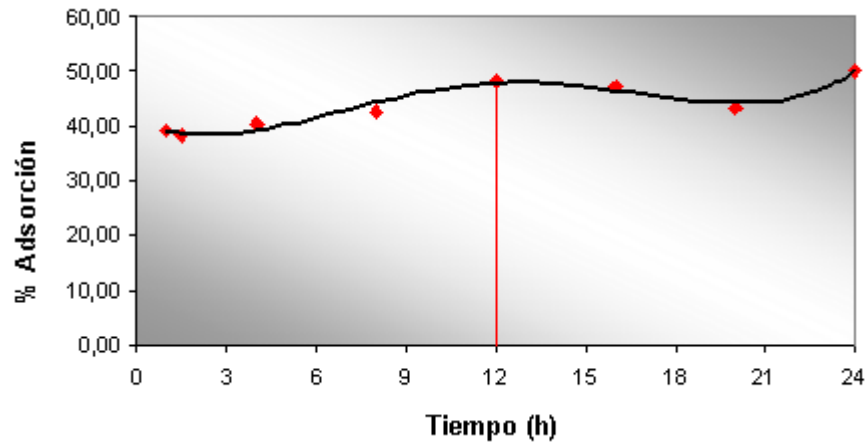
TIEMPO (h)	N	% Adsorción		
		Subconjunto para alfa = 0,05		
		1	2	3
1,5	3	38,3367	38,3367	
1	3	39,2300	39,2300	
4	3	40,6000	40,6000	40,6000
8	3	42,7233	42,7233	42,7233
20	3	43,4100	43,4100	43,4100
16	3		47,3567	47,3567
12	3		48,1733	48,1733
24				50,2200
Sig		0,0670	0,0720	0,0750

La máxima adsorción representada en el tercer grupo, muestra que no hay diferencia estadísticamente significativa entre la adsorción a 4, 8, 12, 16, 20 y 24 horas; pero si hay diferencia entre este grupo y la adsorción a 1,0 y 1,5 hora.

Estos resultados indican que la adsorción se estabiliza a las 4 horas, lo que significa que no hay diferencia en la máxima adsorción a partir de dicho tiempo. Se selecciona el tiempo correspondiente a las 12 horas como el de máxima adsorción, valor intermedio en este rango de datos.

Hamaker y Thomson⁶ postularon que la cinética depende de los diferentes mecanismos de adsorción y del transporte de los solutos hacia los sitios de adsorción (macrotransporte), así como de los procesos de difusión hacia los microporos del suelo.

Figura 19 : Cinética de adsorción.



- **Coefficiente de adsorción (Kd_{ads})**

El coeficiente de adsorción (Kd_{ads}) es la relación entre el contenido de Carbofuran adsorbido en el suelo y la concentración de Carbofuran en la solución, bajo las condiciones de estudio una vez se ha alcanzado el equilibrio de adsorción de acuerdo a la ecuación 20.

$$kd_{ads} = \frac{c_s^{ads}(eq)}{c_{aq}^{ads}(eq)} = \frac{m_s^{ads}(eq)}{m_{aq}^{ads}(eq)} \times \frac{v_o}{m_{suelo}} \quad (\text{Ec.20})$$

Donde:

$c_s^{ads}(eq)$ = contenido de Carbofuran adsorbido en el suelo en el equilibrio de adsorción ($\mu\text{g/g}$)

$c_{aq}^{ads}(eq)$ = contenido de Carbofuran en la fase acuosa en el equilibrio de adsorción ($\mu\text{g/mL}$)

$m_s^{ads}(eq)$ = masa de Carbofuran adsorbida en el equilibrio de adsorción (μg)

$m_{aq}^{ads}(eq)$ = masa de Carbofuran en solución en el equilibrio de adsorción (μg)

m_{suelo} = masa de suelo (g)

v_o = volumen inicial de la fase acuosa en contacto con el suelo (mL)

Remplazando en las ecuaciones los resultados experimentales, se tiene que el valor del Kd_{ads} es igual a 2.28 mL g^{-1} para una concentración de $0.63 \mu\text{g/mL}$ (anexo 8).

- **Coefficiente de adsorción normalizado con el contenido de carbono orgánico (K_{oc})**

El K_{oc} relaciona el coeficiente de adsorción (Kd_{ads}) con el contenido de carbono orgánico del suelo (C.O) mediante la ecuación 21.

$$K_{oc} = Kd_{ads} \times \frac{100}{\% C.O} \quad (\text{Ec.21})$$

Donde:

$\%CO$ = porcentaje de carbono orgánico (%)

Los valores de K_{oc} son usados universalmente como una medida del potencial de movilidad relativa del plaguicida en los suelos³⁶. La ecuación 21 sugiere que solamente la materia orgánica del suelo es el material adsorbente en la fase sólida y que la materia orgánica en todos los suelos tiene la misma afinidad por los solutos³⁶.

Remplazando en la ecuación 21 se obtiene un valor de $\log K_{oc}$ de 2.31; éste caracteriza la partición del plaguicida entre el carbono orgánico del suelo y la solución del mismo. El valor de $\log K_{oc}$ obtenido es superior al encontrado en otras investigaciones sobre la adsorción de Carbofuran para suelos con contenido de C.O entre 1.2 y 3.9⁵ donde se obtuvieron valores de $\log K_{oc}$ entre 1.83 y 1.96, respectivamente.

Muchos investigadores han encontrado que la adsorción de estos compuestos correlaciona con el contenido de carbono orgánico^{6,36}; no obstante los valores de K_{oc} dependen de las características específicas de las fracción húmica las cuales difieren considerablemente en la capacidad de adsorción^{3,5}.

- **Cinética de desorción**

La desorción (Dt_i) se define como el porcentaje de Carbofuran desorbido con respecto a la cantidad previamente adsorbida sobre el suelo bajo las condiciones establecidas. Dt_i se calcula en cada punto t_i de acuerdo a la ecuación 22. Los resultados se muestran en la tabla 13.

$$Dt_i = \frac{m_{aq}^{des}(t_i)}{m_s^{ads}(eq)} \times 100 \quad (\text{Ec.22})$$

Donde:

Dt_i = porcentaje de desorción (%)

$m_{aq}^{des}(t_i)$ = masa de Carbofuran desorbida a partir del suelo en cada punto de tiempo (μg)

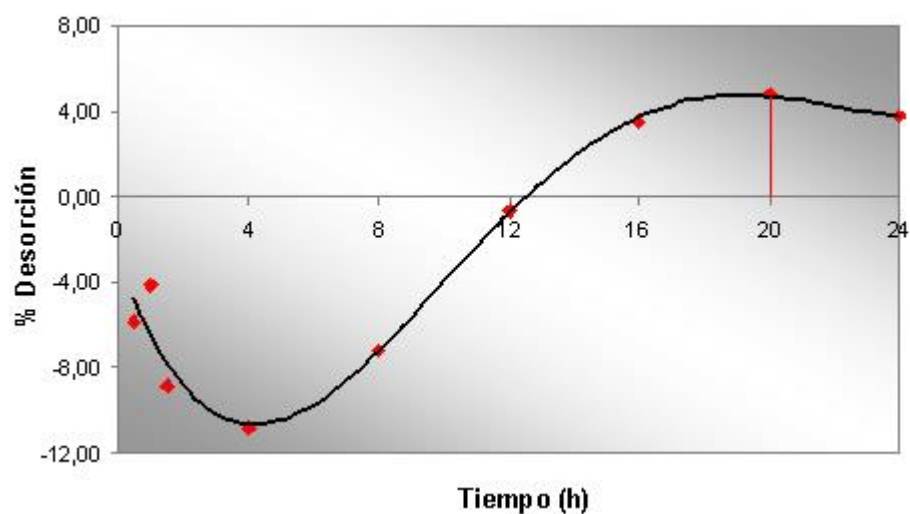
$m_s^{ads}(eq)$ = masa de Carbofuran adsorbido en el suelo en el equilibrio de adsorción (μg)

Para establecer el tiempo de equilibrio de desorción se realiza un grafico del porcentaje de desorción con respecto al tiempo (figura 20). Se aprecia que al inicio del experimento de desorción el suelo continuó adsorbiendo Carbofuran hasta las doce horas, tiempo en el cual empezó a desorber, lográndose el equilibrio a las veinte horas.

Tabla 15 : Porcentaje de desorción en cada tiempo.

Tiempo (h)	% Desorción
1	-4,10
1,5	-8,87
4	-10,80
8	-7,16
12	-0,70
16	3,50
20	4,77
24	3,72

Figura 20 : Cinética de desorción.



- **Coefficiente de desorción (Kd_{des})**

El (Kd_{des}) representa la relación entre el contenido de plaguicida remanente en el suelo y la concentración de Carbofuran desorbido en la solución acuosa cuando se ha alcanzado el equilibrio de desorción (ecuación 23). Reemplazando en la ecuación se obtiene un valor de (Kd_{des}) de 60.3 mL g⁻¹.

$$kd_{des} = \frac{m_s^{ads}(eq) - m_{aq}^{des}(eq)}{m_{aq}^{des}(eq)} \times \frac{v_T}{m_{suelo}} \quad (\text{Ec.23})$$

Donde:

k_{des} = coeficiente de desorción

$m_{aq}^{des}(eq)$ = masa total de Carbofuran desorbido a partir del suelo en el equilibrio de desorción (µg)

v_T = volumen total de fase acuosa en contacto con el suelo durante la cinética de desorción (mL).

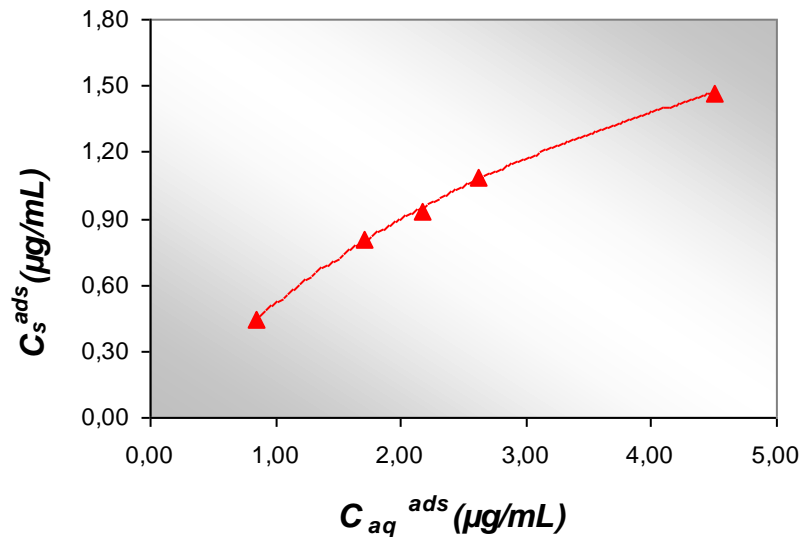
Con base en la ecuación se puede observar un alto valor de Kd_{des} indicando que hay una pequeña cantidad de plaguicida en la solución en el equilibrio de desorción, es decir, la mayor parte del plaguicida permanece aún retenido en el suelo. Este valor de Kd_{des} es superior al encontrado por otros investigadores para suelos con contenido de C.O entre 1.2 y 3.95, con Kd_{des} entre 23 y 38⁵.

6.3.3 Etapa 3. Isotermas de adsorción y desorción.

- **Isoterma de adsorción**

Se graficó la cantidad adsorbida por gramo de suelo C_s^{ads} como función de la concentración de plaguicida en el equilibrio de adsorción C_{aq}^{ads} , tal como se muestra en la figura 21.

Figura 21: Isoterma de adsorción normal.



La no linealidad se observa especialmente al estudiar plaguicidas que no son extremadamente hidrofóbicos y que además no están limitados por la solubilidad a bajas concentraciones^{3,24,36}, comportamiento que exhibió el plaguicida de interés.

Con los resultados obtenidos se calculó el Kd_{ads} según la ecuación 20 para cada concentración, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 14.

Tabla 16: Relación entre la concentración del plaguicida y el Kd_{ads}

Concentración ($\mu\text{g/mL}$)	Kd_{ads}
1,02	0,63
2,04	0,49
2,55	0,46
3,06	0,44
5,10	0,35

*Promedio de tres réplicas de cada concentración.

Para evaluar la dependencia de Kd_{ads} respecto a la concentración, se determinó en primera instancia que los datos provenían de una población con distribución normal, por lo que se empleó un test de Shapiro-Wilk al 95 % de confianza. Donde se obtuvo un P de 0.081, por lo cual se puede asumir que los datos provienen de una población con distribución normal.

Posteriormente, se realizó una prueba de análisis de varianza (ANOVA) empleando el paquete estadístico SPSS. Los resultados arrojados por el programa se muestran en la tabla 15.

Tabla 17: Análisis de varianza para los Kd_{ads} a diferentes concentraciones.

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig
Inter-grupos	995,46	4	248,86	8,87	3,00E-03
Intra-grupos	280,64	10	28,06		
Total	1276,10	14			

Al realizar el análisis de varianza se asumieron varianzas desiguales. Para ello se tiene como hipótesis nula (H_0) "que no hay diferencia significativa entre los valores de Kd_{ads} a diferentes concentraciones". Se requiere que el valor de significancia obtenido al realizar la prueba estadística sea mayor de 0.05.

Como se observa en la tabla 15 el valor de significancia es inferior a 0.05, por lo que la H_0 se rechaza y se concluye que hay diferencia estadísticamente significativa al menos en una de las concentraciones y el valor de Kd_{ads} .

Los resultados obtenidos son consistentes con algunas investigaciones en las que se ha encontrado una disminución gradual en el valor de Kd_{ads} con un incremento en la concentración del plaguicida en el equilibrio, dando isothermas no lineales². Con lo anterior se aprecia que en el rango de concentraciones estudiadas el valor de Kd_{ads} es dependiente de la concentración de Carbofuran por lo que se deben ajustar los datos a modelos de isothermas que permitan obtener un valor de Kd_{ads} .

- **Isoterma de adsorción ajustada al modelo Langmuir**

Se evaluó el ajuste de los datos de adsorción al modelo de isoterma de Langmuir.

La ecuación de la isoterma de Langmuir es la siguiente:

$$\frac{C_{aq}^{ads}(eq)}{Q} = \frac{1}{Kq} + \frac{1}{q} C_{aq}^{ads}(eq) \quad (\text{Ec.24})$$

Donde:

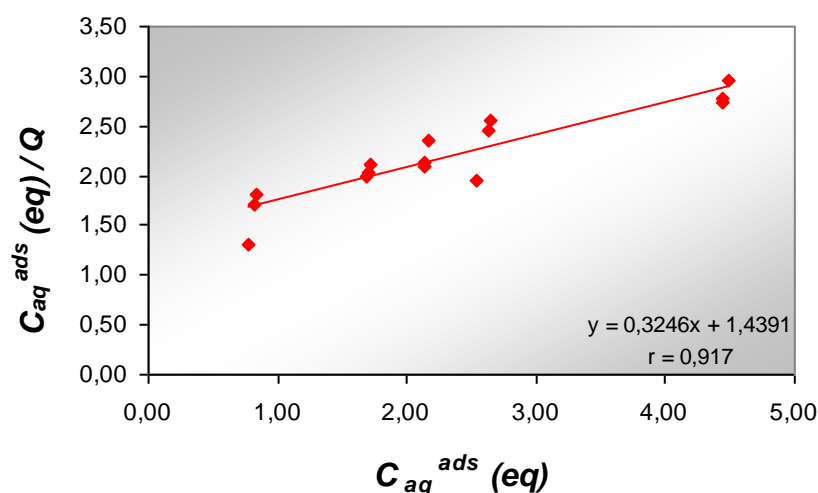
$C_{aq}^{ads}(eq)$ es la concentración de Carbofuran en la solución en el equilibrio de adsorción

Q es la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de adsorbente

q y K son constantes

En la figura 22 se observa la isoterma de adsorción ajustada al modelo de Langmuir.

Figura 22: Isotherma de adsorción ajustada al modelo de Langmuir.



Se evaluó la linealidad de la isoterma de Langmuir (anexo 3 y 4) para lo cual se analizó la normalidad de los resultados mediante el test de Shapiro Wilk, encontrando un valor de P de 0.068, por lo cual se concluye que los datos provienen de una población con distribución normal.

Posteriormente se evaluó la regresión de la isoterma de Langmuir mediante un análisis de varianza (ANOVA), encontrando que no existe regresión entre C_{aq}^{ads} / Q y C_{aq}^{ads} tal como se muestra en la tabla 16.

Tabla 18: Análisis de varianza (ANOVA) de la isoterma de adsorción ajustada al modelo de Langmuir.

Fuente de variación	Grados de libertad (gl)	Suma de cuadrados	Cuadrados Medios	F cal	F tab
Regresión	1,00	2,32	2,32	0,31	4,96
Error	13,00	0,44			
Total	14,00	2,75			

De lo anterior se puede decir que los resultados no se ajustan al modelo de isoterma de Langmuir, por ello se evalúa el ajuste al modelo de isoterma de Freundlich.

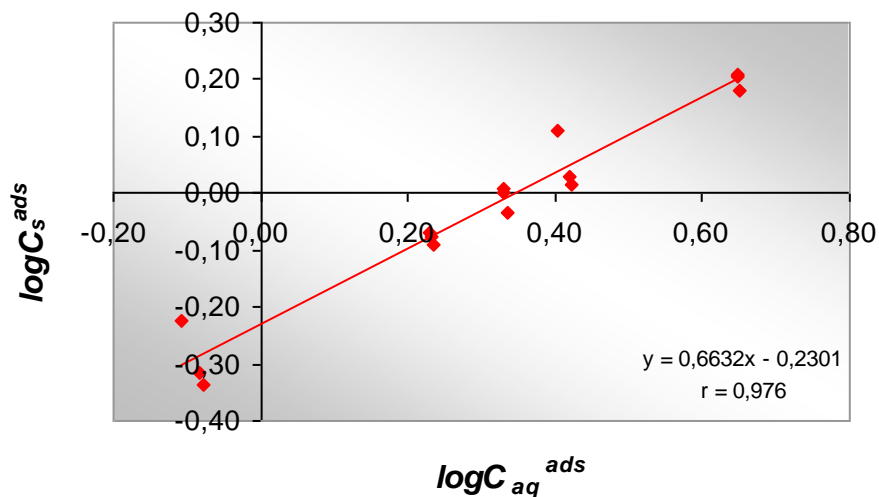
• **Isoterma de adsorción ajustada al modelo de Freundlich**

La ecuación de la isoterma de adsorción de Freundlich relaciona la cantidad de sustancia adsorbida con la concentración de la sustancia en solución en el equilibrio de adsorción³. Para evaluar el ajuste al Modelo de Freundlich, se graficó el logaritmo de C_s^{ads} contra el logaritmo de C_{aq}^{ads} , como se muestra en la figura 23.

La ecuación de Freundlich está dada por:

$$C_s^{ads}(eq) = K_F^{ads} \times C_{aq}^{ads}(eq)^{1/n} \quad (\mu\text{g} / \text{g}) \quad \text{(Ec.25)}$$

Figura 23: Isoterma de adsorción según Freundlich.



La ecuación se puede expresar en forma lineal así

$$\log C_s^{ads}(eq) = \log K_F^{ads} + 1/n \times \log C_{aq}^{ads}(eq) \quad (\text{Ec.26})$$

Donde:

$C_s^{ads}(eq)$: Concentración de Carbofuran en el suelo en el equilibrio de adsorción ($\mu\text{g/g}$)

$C_{aq}^{ads}(eq)$: Concentración de Carbofuran en la solución en el equilibrio de adsorción ($\mu\text{g/mL}$)

K_F^{ads} : Coeficiente de adsorción de Freundlich (mL/g)

n : Constante de regresión, $1/n$ generalmente está entre 0.7-1.0^{3,5,6}.

Se evaluó la linealidad de la isoterma de Freundlich (Anexo 3 y 4) para lo cual se analizó si los datos provenían de una población con distribución normal mediante el test de Shapiro Wilk, encontrando un valor de P mayor a 0.05, por lo cual se concluye que los datos provienen de una población con distribución normal.

Se evaluó la pendiente, el intercepto y el coeficiente de correlación, encontrando que la pendiente y el intercepto son significativamente diferentes de cero y se concluye que existe correlación entre $\log C_s^{ads}$ y $\log C_{aq}^{ads}$ (tabla 17).

Tabla 19: Evaluación de la linealidad de la isoterma de Freundlich.

Suelo	Curva	r	b	a	sa	sb	ta	tb	tr
Tambo	Adsorción	0,976	0,66	-0,23	0,02	0,04	-14,42	16,26	16,26

r :coeficiente de correlación, b : pendiente, a: intercepto, sa: desviación estándar para la pendiente y sb: desviación estándar para el intercepto; ta tab, tb tab, tr tab: 2,16 (nivel de confianza: 95%, n-2 grados de libertad).

Igualmente se evaluó la regresión y el desvío de la linealidad de la isoterma de Freundlich mediante un análisis de varianza, encontrando que existe regresión entre $\log C_s^{ads}$ y $\log C_{aq}^{ads}$ y que no hay desvío significativo de la linealidad (tabla 18).

Tabla 20 : Análisis de varianza de la isoterma de adsorción ajustada al modelo de Freundlich.

Fuente de variación	Grados de libertad (g)	Suma de cuadrados	Cuadrados Medios	F cal	F tab
Regresión	1,00	0,39	0,39	271,72	4,96
Error	13,00	0,02			
Carencia de ajuste o linealidad	3,00	4.77E-03	1.59E-03	1,12	3,71
Error puro	10,00	0,01	1.42E-03		
Total	14,00	0,41			

Finalmente, teniendo en cuenta lo mencionado con anterioridad y que el valor de r es mayor para los datos de la isoterma de Freundlich, se decide emplear dicho modelo.

Dicho ajuste coincide con algunas investigaciones en las que se afirma que los modelos de isotermas de Langmuir a menudo fallan al describir los datos de adsorción-desorción en fase acuosa y generalmente la de Freundlich y los modelos lineales describen mejor los datos de adsorción-desorción de plaguicidas⁶. Por otra parte el modelo de Langmuir considera que la energía de adsorción es la misma en todos los sitios y es independiente del grado de

cubrimiento superficial, que la adsorción ocurre solamente en sitios localizados sin interacción entre moléculas adsorbidas adyacentes y que el máximo de adsorción representa una monocapa cubierta, por lo que dicha isoterma es observada solo en casos particulares para estudios de adsorción-desorción en suelos^{6,22}.

Teniendo en cuenta que si el valor de la pendiente de la ecuación de Freundlich ($1/n$) está entre 0.75 y 0.95, se puede usar un modelo de isoterma lineal en lugar del ajuste al modelo de Freundlich⁶, se decide evaluar el ajuste de los datos a éste modelo ya que el valor de $1/n$ no se encuentra dentro de dicho rango. Los resultados del ajuste se muestran en la tabla 19.

Tabla 21 : Análisis de la isoterma de adsorción de carbofuran en un suelo según Freundlich.

SUELO	EVALUADORES DE LA CURVA						
	r	m	b	1/n	K _F	K _{F(oc)}	logK* _{oc}
TAMBO	0,976	0,66	-0,23	0,66	0,59	52,68	1,72

r = coeficiente de correlacion; m = pendiente; b = intercepto; K_F = antilog b; 1/n = m; logK*_{oc} con base en el K_F.

Si la pendiente de la ecuación de Freundlich es igual o cercana a 1, las constantes de distribución son iguales a las constantes de Freundlich porque en este caso la concentración no influye en la adsorción del plaguicida. Si la pendiente no es igual a 1 (tabla 18), al graficar C_s^{ads} contra C_{aq}^{ads} puede esperarse un comportamiento no lineal y la constante de adsorción varía a lo largo de la isoterma³, tal como se presentó en la figura 23.

• Isoterma de desorción

Cuando se hacen los estudios de adsorción de un compuesto sobre las partículas del suelo, también se debe evaluar la fracción del plaguicida que puede retornar a la fase líquida, por ejemplo después de la lluvia⁴¹.

Las cantidades de plaguicida remanente por gramo de suelo (C_s^{des}) y las concentraciones de plaguicida en la solución (C_{aq}^{des}) se presentan en la tabla 20.

Tabla 22 : Resultado de la desorción de Carbofuran.

Promedio (C_{aq}^{des}) ^a	Promedio (C_s^{des}) ^b
-0,20	1,52
-0,18	2,08
-0,08	2,17
0,06	2,11
-0,21	3,69

^a C_{aq}^{des} : concentración de plaguicida en solución; ^b C_s^{des} : cantidad de plaguicida remanente por gramo de suelo.

La ecuación de la isoterma de desorción de Freundlich relaciona la cantidad de sustancia remanente adsorbida en el suelo con la concentración de la sustancia en solución en el equilibrio de desorción³. El contenido de sustancia remanente adsorbida en el suelo en el equilibrio de desorción, está dado por la siguiente ecuación :

$$C_s^{des}(eq) = \frac{m_s^{des}(eq) - m_{aq}^{des}(eq)}{m_{suelo}} \quad (\mu\text{g/g}) \quad \text{(Ec.27)}$$

Donde :

$C_s^{des}(eq)$ = cantidad de plaguicida remanente adsorbido por el suelo ($\mu\text{g/g}$)

$m_s^{des}(eq)$ = cantidad de plaguicida en la fase acuosa en el equilibrio de desorción (μg)

$m_{aq}^{des}(eq)$ = cantidad de plaguicida en solución en el equilibrio de desorción (μg).

Para evaluar el ajuste al Modelo de Freundlich, se utiliza el logaritmo de C_s^{des} y el logaritmo de C_{aq}^{des} ; sin embargo como se puede observar en los resultados de la tabla 20, éstos no se pueden ajustar a dicho modelo debido a que en los resultados obtenidos para C_{aq}^{des} se presentan valores negativos y positivos, los cuales se pueden interpretar posiblemente como adsorción de Carbofuran (valores negativos) y desorción del mismo (valores positivos). Los datos obtenidos tampoco se ajustaron al modelo de isoterma de Langmuir.

Una posible explicación a este comportamiento del plaguicida se puede atribuir a que la adsorción resulta de un equilibrio entre las fuerzas en la superficie adsorbente y la energía cinética de las moléculas adsorbidas, las primeras son las encargadas de inmovilizar a estas últimas; cuando ocurre ésto, gran parte del suelo (superficie adsorbente) puede quedar cubierto con el Carbofuran adsorbido que se convertirá, a su vez en fuente de atracción para la misma sustancia lo que conllevará a la formación de capas múltiples²². La fuerza de retención disminuye gradualmente con la distancia del adsorbente hasta llegar a la solución del suelo dándose probablemente procesos sucesivos de adsorción y desorción.

El proceso de adsorción puede variar desde completamente reversible hasta totalmente irreversible. Conociendo las propiedades del Carbofuran, se pueden predecir interacciones de tipo polar, no polar, así como enlaces de hidrógeno con el adsorbente.

Algunas veces se observa un efecto de histéresis (H) donde se aprecia la irreversibilidad en la adsorción, los resultados de la isoterma de desorción pueden evidenciar posiblemente la presencia de dicho fenómeno.

Es importante evaluar la reversibilidad del proceso de adsorción ya que éste afecta la distribución del plaguicida en los compartimientos ambientales. Sin

embargo, no se realizó la evaluación cuantitativa de H debido a que no se cuenta con la pendiente del experimento de desorción. El coeficiente de histéresis H se obtiene mediante la ecuación 28.

$$H = \frac{1/n(ads)}{1/n(des)} \quad \text{(Ec.28)}$$

Donde:

$1/n(ads)$: Pendiente de la ecuación de Freundlich en el proceso de adsorción

$1/n(des)$: Pendiente de la ecuación de Freundlich en el proceso de desorción

Por otra parte, la histéresis puede darse por diversas causas en estos estudios como son:

- Cambios físicos en el carácter adsorptivo de los complejos del suelo.
- Cambios asociados con el incremento en la dispersión de los microagregados de arcilla–materia orgánica después de repetidas agitaciones, generando un incremento en el número de sitios disponibles para la adsorción.
- Interacciones con la fracción orgánica haciendo la adsorción menos reversible⁶.

Se observa que hay tendencia del plaguicida a permanecer retenido en el suelo, en éste caso el mecanismo de adsorción y desorción son diferentes y se puede establecer la presencia de histéresis.

Otros investigadores sugieren que el fenómeno de histéresis se puede presentar por efectos del método empleado (centrifugaciones repetidas y

redispersión del suelo, agitación prolongada que puede romper partículas del suelo e incrementar el número de sitios de adsorción durante la fase de desorción). Por transformaciones químicas y/o microbiológicas del compuesto durante el experimento; estas últimas se descartan con base en la estabilidad del Carbofuran en el experimento de desorción.

6.4. COMPARACIÓN DEL $\log K^*_{oc}$ EXPERIMENTAL CON MÉTODOS DE PREDICCIÓN.

Con el fin de comparar el $\log K^*_{oc}$ obtenido experimentalmente con los valores encontrados en la literatura con base en algunos métodos de estimación, se empleó un test de comparación de una media experimental con un valor conocido para un 95 % de confianza. Los resultados se muestran en la tabla 21 (anexo 5).

Tabla 23: Comparación de $\log K^*_{oc}$ con datos de estimación.

Método	$\log K^*_{oc}$	tcalc ^a	tcalc ^b	tcalc ^c
Experimental	1,72			
C-18 ^a	2,11	12,76		
K_{ow} ^b	1,68		1,31	
S ^c	2,2			15,71

*t tab es 4,3 (nivel de confianza de 95 % y n-1 grados de libertad), a: tiempos de retención en HPLC-RP; b: coeficiente de partición octanol/agua; c: solubilidad.

Como se observa en la tabla 21, solamente el valor de estimación correspondiente al $\log K_{ow}$ no presentó diferencia estadísticamente significativa con respecto al $\log K^*_{oc}$ experimental. Estos resultados sugieren que el método de estimación más cercano de $\log K^*_{oc}$ se obtiene con base en el K_{ow} para Carbofuran en éste tipo de suelos.

Se empleó el paquete estadístico SPSS para corroborar estos resultados (anexo 5).

6.5 PREDICCIÓN DEL DESTINO AMBIENTAL DEL CARBOFURAN.

Según la literatura se clasifican los compuestos orgánicos con base en sus K_{oc} en muy móviles, móviles moderadamente móviles y no móviles, tal como se muestra en la tabla 22.

Tabla 24 : Clasificación de compuestos orgánicos de acuerdo a su movilidad.

K_{oc}	Interpretación
< 15	Muy buena movilidad
15-74	Existe movilidad
75-499	Moderada movilidad
500-4000	Ligera movilidad
> 4000	No existe movilidad

El valor de K^*_{oc} obtenido experimentalmente para el carbofuran en el suelo de estudio es de 52.68 mostrando que el plaguicida es potencialmente móvil. Dicha movilidad hace posible la lixiviación del mismo hacia aguas subterráneas. Estos resultados son congruentes con otros estudios realizados en suelos de clima templado y algunos suelos de Colombia donde se han encontrado valores de K_{oc} entre 22.91 y 91.55^{5,6}. Por lo tanto, la posibilidad de encontrar Carbofuran o sus metabolitos de degradación en aguas de ríos, lagos y aguas subterráneas podría ser alta debido a su bajo K_{oc} .

Los resultados de este estudio muestran que la afinidad del Carbofuran por la fase sólida del suelo es baja permitiéndole su movilidad hacia capas más profundas; su alta solubilidad en agua (320 mg/mL) y bajo K_{ow} (1.23) con respecto a otros plaguicidas son propiedades que influyen en este comportamiento^{8,42,43}, corroborando lo expresado anteriormente.

Además de los aspectos mencionados el comportamiento del plaguicida se ve influenciado igualmente por las propiedades del suelo. Se aprecia que en el suelo no hubo alófanos por ende se descartaría la influencia de estos componentes en el proceso de adsorción-desorción. Por otra parte, el alto contenido de arcillas no influye en la retención de Carbofuran probablemente por ser de tipo 1:1 tal como se ha mostrado en la mayoría de los suelos del Cauca²², ricos en caolinitas.

El contenido de C.O del suelo es bajo, sin embargo se observa que el K^*_{oc} es comparable con otros suelos con contenidos mayores de C.O (3.57 y 2.82) donde se han obtenido valores entre 34.67 y 37.15⁶, debido probablemente a que en los fenómenos de adsorción de plaguicidas influye no solo el contenido de M.O sino también el grado de humificación de la misma, desempeñando un papel importante las huminas y los ácidos húmicos de éste suelo.

Si bien el Carbofuran se clasifica como móvil existe una fracción de este que permanece adsorbido sobre el suelo. El proceso de desorción mostró que la posibilidad de liberación del mismo desde la fracción sólida del suelo es mínima, por lo que una vez el Carbofuran ha sido retenido por el suelo, la probabilidad de lixiviación disminuye, aumentando la posibilidad de contaminación de aguas superficiales por procesos de escorrentía en suelos erosionados, o la acumulación del mismo en suelos con material orgánico bien humificado.

6.6 ELABORACIÓN DEL PROCEDIMIENTO OPERATIVO ESTANDARIZADO (POE).

Este POE describe el procedimiento que se debe seguir para el estudio del proceso de adsorción-desorción de Carbofuran en suelos, utilizando el método indirecto en paralelo descrito en el manual de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA). El procedimiento comprende objetivo,

notas de seguridad, preparación de soluciones, estudio preliminar, isothermas de adsorción y desorción y los cálculos necesarios para evaluar el ajuste de las isothermas de adsorción y desorción al modelo de Langmuir o Freundlich (anexo 7).

7. CONCLUSIONES

El estudio de la estabilidad del Carbofuran y el pH ácido del suelo, garantizan que no hay degradación del mismo durante la evaluación del proceso de adsorción-desorción.

El estudio preliminar permitió la cuantificación adecuada de Carbofuran, reveló que no hubo adsorción de plaguicida sobre la superficie de los viales utilizados en el experimento y que no hubo degradación del mismo durante el estudio de adsorción-desorción.

Los estudios de la cinética de adsorción y desorción del Carbofuran mostraron que el equilibrio se alcanza en tiempos comprendidos entre 12 y 20 horas, respectivamente.

En la evaluación del proceso de adsorción de Carbofuran en el suelo bajo estudio, los resultados obtenidos se ajustaron al modelo de isoterma de Freundlich con un coeficiente de correlación de 0.976.

La evaluación del proceso de desorción mostró que los resultados obtenidos no se ajustaron al modelo de isotermas de Freundlich y Langmuir. Este comportamiento se puede atribuir probablemente a que el Carbofuran sufre procesos sucesivos de adsorción y desorción, a la formación de capas múltiples y a la presencia de histéresis.

El bajo K^*_{oc} obtenido experimentalmente para Carbofuran en el suelo estudiado, hace que dicho plaguicida se clasifique como móvil y se pueda lixiviar a través del perfil del suelo, por lo que probablemente se pueda encontrar en aguas subterráneas y en otros compartimentos causando contaminación ambiental.

La fracción de Carbofuran adsorbido sobre el suelo se encuentra fuertemente retenida en el mismo, debido posiblemente al adecuado grado de humificación de la M.O, posibilitando la contaminación de aguas superficiales mediante procesos de escorrentía.

8. RECOMENDACIONES

Evaluar la persistencia de Carbofuran en el suelo de interés para determinar la presencia del compuesto padre o sus metabolitos de degradación en aguas de lixiviación.

Someter el suelo a un análisis mineralógico mediante difracción de rayos X, para verificar que el tipo de arcillas predominante en suelos del Cauca no influyen en el fenómeno de adsorción de Carbofuran.

Evaluar la incidencia de los abonos orgánicos como barreras ambientales en la evolución de Carbofuran y otros plaguicidas en el ambiente.

BIBLIOGRAFIA

1. BRIAN D. M., High -Performance liquid chromatography methods for the determination of N-methylcarbamate pesticides in water, soil, plants and air. En: Journal of Chromatography, 642 (1993); p. 89 – 105.
2. DEBRA, E. Ph. D. Document of EPA, Interim Registration Eligibility Decision (IRED). Document for Carbofuran (2006); p. 1-38.
3. EPA. Fate, Transport and Transformation Test Guidelines. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Sediment and Soil Adsorption/Desorption Isotherm (1998).
4. SAMIULLAH, Y. Prediction of the Environmental Fate of Chemicals. Elsevier Science Publishers Co, Inc. New York (1990); p. 111-116.
5. VALENCIA M., Tesis de grado maestría: Determinación de residuos N-metilcarbamatos en fresa (*fragaria* spp.) y evaluación de la adsorción - desorción de ¹⁴C-carbofuran en suelos del mismo cultivo, Director: GUERRERO J., Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. (2005).
6. DELLE A., Factors Affecting Sorption of organic compounds in Natural Sorbents / Water Systems and sorption coefficients for selected pollutants. A Review. En: J. Phys. Chem, Vol. 30, No 1, Rome, Italy (2001).
7. LIÑAN. C. (1998). Farmacología Vegetal. Ediciones Agrotécnica S.L.
8. EVERT. S., Environmental Fate of Carbofuran, Environmental Monitoring Branco. Department of Pesticide Regulation, Sacramento (2002).
9. RACKE K. D., y otros. Pesticide Fate in Tropical Soils. En: Pure & Appl, Chem, 69, No 6 (1997); p. 1349-1371.
10. CROSBY. D. G., Environmental Toxicology and Chemistry, New York Oxford, Oxford University Press (1998); p. 24-25,129-130.
11. SANCHEZ, M. J., y SANCHEZ, M, Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo. Instituto de recursos Naturales y Agrobiología (1984).
12. R. CREMLYN., Plaguicidas Modernos y su acción bioquímica. Editorial Limusa, México (1982); p. 11-333. 1982.
13. VALENCIA J., Validación e implementación de una metodología para la determinación del plaguicida Carbofuran en un suelo del Departamento del

Cauca. Popayán, 2008, 8 p. Trabajo de grado (Química) Universidad del Cauca. Facultad de Ciencia Naturales, Exactas y de la Educación.

14. http://www.codexalimentarius.net/web/standard_list.do?lang=en.
15. Disponible en internet: <<http://extoxnet.orst.edu/pips/carbofur.htm>> Última actualización: Junio de 1996.
16. LALAH, J y WANDIGA.S.. Adsorption/desorption and Mobility of Carbofuran in Soil Samples from Kenya. *Bull Environ. Contam. Toxicol.* **56** (1996); p.575-583.
17. LINDE. C., Physico-Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides, En: Environmental Hazards Assessment Program, Environmental Protection Agency, California.
18. GEVAO.B., SEMPLE.K y JONES.K .Bound Pesticide Residues in Soils: A Review. *Environmental Pollution*, **108** (2000); p. 3-14.
19. CLAUSEN. L, FABRICIUS. I y MADSEN. L. Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite, and α -Alumina. *J. Environ. Qual*, **30** (2001); p. 846-857.
20. JARAMILLO. R y otros. (2000). Carbofuran Presence in Soil Leachate, Groundwater, and Surface Water in the Potato Growing Area in Carchi, Ecuador. Natural Resource Management. International Potato Center. (CIP), Quito, Ecuador. 355-360.
21. DELGADO ESPINOZA, Zuly Viviana y MAYA GIRÓN, Yulie Viviana. Efecto del enclamiento sobre la dinámica del potasio en un suelo Andisol del Departamento del Cauca. Popayán, 2007, 6, 7 p. Trabajo de grado (Química) Universidad del Cauca. Facultad de Ciencia Naturales, Exactas y de la Educación.
22. FASSBENDER, H. W., BORNEMISZA E., Química de los suelos con Énfasis en suelos de América Latina, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, Costa Rica (1987); p. 33-34, 138-139.
23. CONTE P., y PICCOLO A. Conformational Arrangement of Dissolved Humic Substances. Influence of Solution Composition on Association of Humic Molecules. En: *Environ. Sci. Technol*, **33** (1999); p. 1682-1690.
24. WORRAL F y otros. Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. En: *Journal of Contaminat Hydrology*, **49** (2001); p. 241-262.

25. CACERES. T., YING. GUANG-GUO., KOOKANA. R. Sorption of Pesticides Used in Banana Production on Soils of Ecuador, En: *Aust. J. Soil Res.*, 40 (2002); p.. 1085-1094.
26. SANCHEZ, RODRIGUEZ. Multiresidue analysis of carbamate pesticides in soil by sonication – assisted extraction in small columns and liquid chromatography. En: *Journal of Chromatog. A*, 1007 (2003); p. 85 – 91.
27. DAS. A y MUJHERJEE. D . Persistence of Phorate and Carbofuran in Relation to Their Effect on the Mineralization of C, N and P in Alluvial Soil.. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **61** (1998); p. 709-71
28. . DAS. A y MUJHERJEE. D . Persistence of Phorate and Carbofuran in Relation to Their Effect on the Mineralization of C, N and P in Alluvial Soil.. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **61** (1998); p. 709-715.
29. LALAH. J y WANDIGA. O. Distribution and Dissipation of Carbofuran in a Paddy Field in the Kano Plains of Kenya. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **56** (1996); p. 584-593
30. . CHAUDHRY. G y ALI. A. Bacterial Metabolism of Carbofuran. *Appl. Environ. Microbiol.* **54** (1998); p. 1414-1419.
31. MOREL-CHEVILLET. C, PAREKH. N, PAUTREL. D y FOURNIER. J. (1997). Cross-Enhancement of Carbofuran Biodegradation in Soil Samples Previously Treated with Carbamate Pesticides. *Soil. Biol. Biochem.* **28**,12. 1767-1776.
32. GRATHWOHL. P y RAHMAN. M. Partitioning and Pore-Filling: Solubility-Normalized Sorption Isotherms of Non-ionic Organic Contaminants in Soils and Sediments. *J. of Chemistry.* **42** (2002); p. 67-75
33. EPA. Method 531.2 Measurement of N-methylcarbamoyloximes and N-Methylcarbamates in water by direct aqueous injection HPLC with postcolumn derivation (2001); p. 1-36.
34. BRAVO I., GIRALDO E., Manual de Prácticas de Laboratorio de Química Agrícola: Análisis de suelo. Universidad del Cauca (1999).
35. . IGAC, Métodos Analíticos del Laboratorio de Suelos. Imprenta Nacional de Colombia, Sexta Edición (2006); p. 3-22, 26-48,51-121.332-333.
36. . WAUCHOPE. R. D., y otros. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. En: *Pest Manag Sci*; **58** (2002); p. 419-445.

37. WEBER J B., y otros. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. En: *Chemosphere*; 55 (2004); p. 157-166.
38. BASKARAN. S., BOLAN. N., RAHMAN. A., TILLMAN. R., Pesticide Sorption by Allophanic and Non-Allophanic Soils of New Zealand. En: *J. of Agr. Res.* 39 (1996); p. 297-310.
39. SÁNCHEZ. L., ROMERO. E., SÁNCHEZ. F., DIOS. G., CASTILLO. A., CABRERA. J., PEÑA. A., Efecto de la Adición de Materia Orgánica y Surfactantes Sobre el Comportamiento de Metidation en Suelos de La Vega de Granada. En: *Estudios de la Zona No Saturada del suelo* (1999); p.109-114.
40. KRAUSSE. R. T. (1985). Liquid Chromatographic Determination of N-Methylcarbamate Insecticides and Metabolites in Crops. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 68 (1985); p. 726-741.
41. EDMUS T. A., Contaminación por plaguicidas en suelos agrícolas de la isla de Pascua, V región. Universidad de Chile (2007).
42. CASTILLO A., DELFINO M., SUBOVSKY M., y otros, Movilidad de Carbofuran en Columnas de Suelo. Universidad Nacional del Nordeste. En: *Comunicaciones científicas y tecnológicas* (2003).
43. JARAMILLO. R y otros. (2000). Carbofuran Presence in Soil Leachate, Groundwater, and Surface Water in the Potato Growing Area in Carchi, Ecuador. Natural Resource Management. International Potato Center. (CIP), Quito, Ecuador. 355-360.
44. QUATTROCCHI. O., y otros, Introducción a la HPLC. Aplicación y Práctica, Impreso en artes gráficas Ferro S.A., Buenos Aires (1992); p. 283 – 287, 301-327.
45. MILLER, N. J., MILLER, J. C., Estadística y Quimiometría para Química Analítica, Pearson Education S.A., Cuarta Edición, Madrid (2002).
46. FAJGELJ., AMBRUS., Principles and Practices of Method Validation, Royal Society of Chemistry, Budapest (Hungria) (2000); p. 243-248.138-175, 179-187.
47. DANGOND J. J., GUERRERO J. A., Metodología para la Determinación de Residuos de Fungicidas Benzimidazolicos en Fresa y Lechuga por HPLC-DAD. En: *Revista Colombiana de Química.* v.35, Nº.1, Bogotá (2006).

ANEXOS

ANEXO 1: CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE CARBOFURAN APLICADA POR LOS AGRICULTORES DE LA REGIÓN.

Presentación Comercial: Furadan 3SC®.

Principio Activo: 330 g/L de Carbofuran.

Los agricultores de la región aplican normalmente 4 L de Furadan disueltos en 2 canecas de 200 L de agua por hectárea, lo cual equivale a:

$$\frac{330 \text{ g Carbofuran}}{1000 \text{ mL Furadan}} \times \frac{1000 \text{ mg Carbofuran}}{1 \text{ g Carbofuran}} \times \frac{4000 \text{ mL Furadan}}{\text{Ha Suelo}} \times \frac{1 \text{ Ha Suelo}}{2.0 \times 10^9 \text{ g Suelo}} \times \frac{1000 \text{ g Suelo}}{1 \text{ Kg Suelo}} \\ = \frac{0.66 \text{ mg Carbofuran}}{\text{Kg Suelo}}$$

ANEXO 2 : PARÁMETROS CROMATOGRÁFICOS.

- **Factor de capacidad**^{13,44}:

$$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m} \quad (\text{Ec. 1A})$$

Donde:

t_R = es el tiempo de retención dado por el equipo

t_m = es el tiempo muerto.

- **Eficiencia**⁴⁴:

$$N = 5.55 \left(\frac{t_n}{w_{1/2}} \right)^2 \quad (\text{Ec. 2A})$$

Donde:

t_n = es el tiempo de retención del pico enésimo

$w_{1/2}$ = es el ancho del pico medido a media altura

- **Factor de respuesta⁴⁴:**

$$Fr = \frac{\text{Re spuesta del analito (área)}}{\text{Concentración del analito } (\mu\text{g} / \text{mL})} \quad (\text{Ec. 3A})$$

ANEXO 3. PRUEBA DE NORMALIDAD EMPLEANDO EL MÉTODO DE SHAPIRO - WILK.

Para realizar el análisis correspondiente a la normalidad se aplicó la prueba de Shapiro – Wilk, para la cual se plantea como hipótesis nula (H_0) que los datos provienen de una población con distribución normal, el valor de P obtenido al realizar la prueba debe ser mayor de 0.05 para un nivel de confianza del 95%. Para la evaluación se empleó el paquete estadístico MINITAB Statistical Software versión 13. El valor P es mayor de 0.05 por lo que la hipótesis nula se acepta y se concluye que los datos provienen de una población con distribución normal. En la tabla A1 se muestra el resultado.

Tabla A1: Normalidad de los datos linealidad de la curva de calibración, de linealidad de la isoterma de Freundlich y linealidad de la isoterma de Langmuir.

Parámetro (linealidad)	Shapiro - Wilk
	P
Curva de calibración	>0,1
Isoterma de Freundlich	>0,1
Isoterma de Langmuir	0,07

*P (para un nivel de confianza del 95%).

ANEXO 4. EVALUACIÓN DE LA LINEALIDAD.

- Evaluación de pendiente, intercepto y coeficiente de correlación^{13,45}.

Primero se trazan los puntos sobre un plano cartesiano para realizar una inspección visual de los puntos, luego se evalúa si el rango de calibración es lineal. Para estimar el ajuste de los datos a una línea recta se calcula el coeficiente de correlación (r). El valor de r está dado por la ecuación.

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad \text{(Ec. 4A)}$$

Para evaluar si r es realmente significativo se emplea un contraste estadístico (t), en el que se tienen en cuenta el número de datos usados, mediante la ecuación.

$$t_{calc} = \frac{|r| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{(Ec. 5A)}$$

Se tiene como hipótesis nula :

Ho: No existe correlación entre x e y.

El valor t_{calc} se compara con el valor t_{tab} (n-2) grados de libertad y al nivel de significación deseado. Si $t_{calc} > t_{tab}$ se rechaza Ho y se concluye que existe correlación significativa.

Posteriormente, ya sabiendo que hay relación lineal entre la señal analítica (y) y la concentración (x), entonces se busca la “mejor” línea recta a través de los puntos de la gráfica de calibrado.

Se calcula la pendiente y el intercepto de la recta mediante las ecuaciones.

$$b = \frac{\sum_i \{ (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Ec. 6A})$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (\text{Ec. 7A})$$

Los valores calculados para la pendiente (b) y el intercepto (a) se evalúan mediante el estadístico t , en donde:

- Para la pendiente se tiene como H_0 : “ b no es significativamente diferente de cero”, la cual se rechaza cuando el valor de $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$.
- Para el intercepto se tiene como H_0 : “ a no es significativamente diferente de cero”, esta se acepta cuando el valor de $t_{\text{calc}} < t_{\text{tab}}$.

De esta forma se tendrá la recta de regresión de y sobre x . Adicionalmente es importante calcular los errores en la pendiente y ordenada en el origen de la recta de regresión, mediante las ecuaciones.

Inicialmente se calcula el estadístico $s_{y/x}$ (errores aleatorios en la dirección y), posteriormente se calculan las desviaciones estándar de la pendiente y del intercepto, (s_b y s_a).

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (\text{Ec. 8A})$$

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{Ec. 9A})$$

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{Ec. 10A})$$

Los valores de s_b y s_a se utilizan para estimar los límites de confianza de la pendiente y del intercepto, mediante las ecuaciones.

$$b = b \pm t(n-2) s_b \quad (\text{Ec. 11A})$$

$$a = a \pm t(n-2) s_a \quad (\text{Ec. 12A})$$

Se realiza también un análisis de varianza (**ANOVA**), mediante el estadístico de prueba F de Fischer para evaluar la regresión y el desvío de la linealidad, para ello se establecen las siguientes hipótesis:

Para la regresión lineal: H_0 , no hay regresión significativa en la curva de calibración, y H_1 , hay regresión significativa en la curva de calibración. Aquí $F_{\text{calc}} > F_{\text{teórico}}$, para una regresión significativa entre x y y (se rechaza la hipótesis nula).

Para el desvío de la linealidad: H_0 , No hay desvío significativo de la linealidad en la curva de calibración, H_1 , hay desvío significativo de la linealidad en la curva de calibración. Aquí $F_{\text{calc}} < F_{\text{teórico}}$, para un desvío no significativo de la linealidad (se acepta la hipótesis nula).

Las ecuaciones que se emplean para el ANOVA son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 SCR &= bS_{xy} \\
 SCE &= SCT - SCR \\
 SCE_p &= \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m y_{ij}^2 - \left(\frac{\sum_{i=1}^k y_i^2}{m} \right) \\
 SCT = S_{yy} &= \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m y_{ij}^2 - \left(\frac{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m y_{ij}}{n} \right)^2
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 13A}$$

Tabla A2. Modelo del análisis de varianza para Carbofuran en la evaluación de la linealidad.

Fuente de variación	Grados de libertad (gl)	Suma de Cuadrados	Cuadrados Medios	F cal
Regresión	1	SCR	SCR/1	(SCR/1)/s ²
Error	n-2	SCE		
Carencia de ajuste o linealidad	k-2	SCE-SCE _p	(SCE-SCE _p)/k-2	(SCE-SCE _p)/((k-2)*s ²)
Error puro	n-k	SCE _p	SCE _p /(n-k)=s ²	
Total	n-1	SCT		

Tabla A3. Evaluación de la linealidad de la curva de calibración.

NIVEL	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$	$x_i - \bar{X}$	$(x_i - \bar{X})^2$	$y_i - \bar{Y}$	$(y_i - \bar{Y})^2$	$(x_i - \bar{X})(y_i - \bar{Y})$	\bar{Y}^*	$(y_i - \bar{Y}^*)$	$(y_i - \bar{Y}^*)^2$
1	1,02	178,13	1,04	31730,30	181,69	-1,73	3,01	-288,88	83452,69	500,92	178,29	-0,16	0,03
	1,02	179,19	1,04	32107,98	182,77	-1,73	3,01	-287,82	82843,12	499,09	178,29	0,90	0,80
	1,02	167,35	1,04	28005,69	170,70	-1,73	3,01	-299,66	89797,79	519,62	178,29	-10,94	119,74
2	2,04	347,54	4,16	120784,05	708,98	-0,71	0,51	-119,47	14273,51	85,30	348,13	-0,59	0,34
	2,04	343,14	4,16	117747,12	700,01	-0,71	0,51	-123,87	15343,48	88,44	348,13	-4,98	24,84
	2,04	350,30	4,16	122709,39	714,61	-0,71	0,51	-116,71	13621,88	83,33	348,13	2,17	4,72
3	2,55	446,80	6,50	199630,24	1139,34	-0,20	0,04	-20,21	408,52	4,12	433,04	13,76	189,21
	2,55	430,81	6,50	185595,53	1098,56	-0,20	0,04	-36,20	1310,72	7,39	433,04	-2,24	5,00
	2,55	431,76	6,50	186412,38	1100,98	-0,20	0,04	-35,26	1243,04	7,19	433,04	-1,29	1,66
4	3,06	528,47	9,36	279280,54	1617,12	0,31	0,09	61,46	3777,11	18,81	517,96	10,51	110,41
	3,06	525,49	9,36	276142,89	1608,01	0,31	0,09	58,48	3420,05	17,90	517,96	7,53	56,71
	3,06	512,65	9,36	262814,12	1568,72	0,31	0,09	45,64	2083,21	13,97	517,96	-5,31	28,18
5	5,10	864,84	26,01	747948,23	4410,68	2,35	5,50	397,83	158267,28	933,30	857,63	7,21	51,94
	5,10	856,79	26,01	734094,24	4369,64	2,35	5,50	389,78	151929,38	914,43	857,63	-0,84	0,71
	5,10	841,92	26,01	708822,55	4293,77	2,35	5,50	374,90	140553,16	879,53	857,63	-15,72	247,03
Σ	41,31	7005,18	141,23	4033825,26	23865,59	0,00	27,47	0	762324,94	4573,33	7005,18	9,09E-13	841,32
Σ^2	1706,52	49072504,80	19947,13	1,62717E+13	569566203,2	0,00	754,41	0	5,81E+11	20915335,51	49072504,80	8,27E-25	707816,27

Tabla A4. Evaluación de la linealidad de la isoterma de Freundlich.

NIVEL	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$	$x_i - X$	$(x_i - X)^2$	$y_i - Y$	$(y_i - Y)^2$	$(x_i - X)(y_i - Y)$	Y^*	$(y_i - Y^*)$	$(y_i - Y^*)^2$
1	-0,08	-0,34	0,01	0,11	0,03	-0,39	0,15	-0,31	0,10	0,12	-0,28	-0,06	3,05E-03
	-0,08	-0,31	0,01	0,10	0,03	-0,39	0,15	-0,29	0,08	0,11	-0,29	-0,03	8,44E-04
	-0,11	-0,22	0,01	0,05	0,02	-0,42	0,17	-0,20	0,04	0,08	-0,30	0,08	5,90E-03
2	0,23	-0,07	0,05	0,01	-0,02	-0,08	6,16E-03	-0,04	2,01E-03	3,51E-03	-0,08	7,24E-03	5,24E-05
	0,23	-0,09	0,05	0,01	-0,02	-0,07	5,44E-03	-0,06	4,19E-03	4,78E-03	-0,08	-0,02	2,51E-04
	0,23	-0,08	0,05	0,01	-0,02	-0,08	5,87E-03	-0,05	2,67E-03	3,96E-03	-0,08	-8,46E-04	7,15E-07
3	0,34	-0,03	0,11	0,00	-0,01	0,03	8,55E-04	-7,75E-03	6,01E-05	-2,27E-04	-6,88E-03	-0,03	7,37E-04
	0,33	0,01	0,11	0,00	0,00	0,02	4,63E-04	0,03	1,16E-03	7,32E-04	-0,01	0,02	3,90E-04
	0,33	0,00	0,11	0,00	0,00	0,02	5,22E-04	0,03	6,78E-04	5,95E-04	-0,01	0,01	1,18E-04
4	0,42	0,01	0,18	0,00	0,01	0,11	1,31E-02	0,04	1,64E-03	4,63E-03	0,05	-0,04	1,26E-03
	0,42	0,03	0,18	0,00	0,01	0,11	1,25E-02	0,06	3,06E-03	6,19E-03	0,05	-0,02	3,55E-04
	0,40	0,11	0,16	0,01	0,05	0,10	9,26E-03	0,14	0,02	0,01	0,04	0,07	5,48E-03
5	0,65	0,20	0,42	0,04	0,13	0,34	0,12	0,23	0,05	0,08	0,20	4,45E-03	1,98E-05
	0,65	0,21	0,42	0,04	0,14	0,34	0,12	0,24	0,06	0,08	0,20	0,01	1,04E-04
	0,65	0,18	0,42	0,03	0,12	0,34	0,12	0,21	0,04	0,07	0,20	-0,02	4,41E-04
Σ	4,61	-0,39	2,30	0,42	0,46	0	0,88	2,78E-16	0,41	0,58	-0,39	9,71E-17	1,90E-02
Σ^2	21,26	0,16	5,27	0,17	0,21	0	0,77	7,70E-32	0,16	0,34	0,16	9,44E-33	3,61E-04

Tabla A5. Evaluación de la linealidad de la isoterma de Langmuir.

NIVEL	x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$	$x_i - X$	$(x_i - X)^2$	$y_i - Y$	$(y_i - Y)^2$	$(x_i - X)(y_i - Y)$	Y^*	$(y_i - Y^*)$	$(y_i - Y^*)^2$
1	0,83	1,82	0,70	3,30	1,52	-1,51	2,28	-0,38	0,15	0,58	1,71	0,11	0,01
	0,82	1,70	0,68	2,90	1,40	-1,52	2,31	-0,50	0,25	0,76	1,71	0,00	2,32E-05
	0,78	1,31	0,61	1,71	1,02	-1,56	2,45	-0,89	0,79	1,39	1,69	-0,38	0,15
2	1,69	2,00	2,87	3,98	3,38	-0,65	0,42	-0,20	0,04	0,13	1,99	0,01	0,00
	1,71	2,11	2,93	4,46	3,62	-0,63	0,40	-0,09	0,01	0,06	2,00	0,12	0,01
	1,70	2,04	2,89	4,14	3,46	-0,64	0,41	-0,16	0,03	0,11	1,99	0,04	0,00
3	2,17	2,35	4,71	5,51	5,10	-0,17	0,03	0,15	0,02	-0,03	2,14	0,20	0,04
	2,13	2,09	4,55	4,39	4,47	-0,21	0,04	-0,11	0,01	0,02	2,13	-0,04	0,00
	2,14	2,14	4,58	4,58	4,58	-0,21	0,04	-0,06	0,00	0,01	2,13	0,01	4,72E-05
4	2,64	2,56	6,98	6,54	6,75	0,30	0,09	0,36	0,13	0,11	2,30	0,26	0,07
	2,63	2,46	6,89	6,03	6,45	0,28	0,08	0,26	0,07	0,07	2,29	0,16	0,03
	2,53	1,96	6,42	3,84	4,96	0,19	0,04	-0,24	0,06	-0,05	2,26	-0,30	0,09
5	4,45	2,78	19,80	7,73	12,37	2,11	4,43	0,58	0,34	1,22	2,88	-0,10	0,01
	4,44	2,74	19,73	7,52	12,18	2,10	4,40	0,54	0,29	1,14	2,88	-0,14	0,02
	4,48	2,96	20,09	8,73	13,25	2,14	4,57	0,76	0,57	1,61	2,89	0,06	0,00
Σ	35,16	33,00	104,43	75,36	84,51	0,00	22,00	0,00	2,75	7,14	33,00	0,00	0,44
Σ^2	1236,54	1089,12	10906,07	5679,51	7141,38	0,00	483,84	0,00	7,59	50,99	1089,12	0,00	0,19

ANEXO 5. COMPARACIÓN DE LA MEDIA EXPERIMENTAL DEL $\text{Log}K_{oc}^*$ CON UN VALOR CONOCIDO (MÉTODOS DE ESTIMACIÓN)⁴⁵

Se empleó el test de comparación de una media experimental con un valor conocido con el propósito de comparar el $\text{log}K_{oc}$ experimental con algunos datos de estimación obtenidos en la literatura. Primero se calcula el estadístico t (Ec. 14A) para decidir si la diferencia entre \bar{x} y μ es significativa.

$$t_{calc} = \frac{(\bar{x} - \mu) \sqrt{n}}{s} \quad (\text{Ec. 14A})$$

Donde :

\bar{x} = media muestral

s = desviación estándar muestral

μ = media de la población

n = tamaño muestral

Como hipótesis nula (H_0) se tiene que “que el promedio de $\text{log}K_{oc}$ es igual a μ (valor de estimación)”. El valor de t_{calc} se compara con el valor t_{tab} para $(n-1)$ grados de libertad. Si $t_{calc} > t_{tab}$ se rechaza H_0 y se concluye que el promedio de $\text{log}K_{oc}$ es diferente estadísticamente de μ .

Se empleó adicionalmente el paquete estadístico SPSS para Windows versión 11.5.2.1. Se confirmaron los resultados obtenidos anteriormente. En la tabla A6 se muestran los resultados proporcionados por el programa.

Si el valor de significancia obtenido al realizar la prueba estadística es mayor de 0.05 para un nivel de confianza del 95 % se concluye que el promedio del $\text{log}K_{oc}$ es igual al valor de estimación. Si $P < 0.05$ se concluye que hay

diferencia estadísticamente significativa entre el $\log K_{oc}$ y el valor de estimación.

Tabla A6. Prueba de significancia para la comparación del $\log K_{oc}$ experimental con datos de estimación.

Método	logK _F				
	t	sig (bilateral)	Diferencia de medias	95% Intervalo de confianza para la diferencia	
				Inferior	Superior
C18	-12.766	0,006	-0,39	-0,5214	-0,2586
S	-15,712	0,004	-0,48	-0,6114	-0,3486
K _{ow}	1,309	0,321	0,04	-0,0914	0,1714

ANEXO 6. LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

Se determinaron el límite de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) según el método de la IUPAC en base en la ecuación 18 y 19.A^{46,47}.

Donde:

- $s_{interceptos}$ es la desviación estándar de los interceptos
- m_{prom} es el promedio de las pendientes

$$LOD = \frac{3 s_{interceptos}}{m_{prom}} \quad (\text{Ec.15A})$$

$$LOQ = \frac{10 s_{interceptos}}{m_{prom}} \quad (\text{Ec.16A})$$

Para carbofuran se tienen las tres curvas de calibración, cuyas ecuaciones permiten calcular la desviación estándar de los interceptos y el promedio de las pendientes (tabla A7).

Tabla A7. LOD y LOQ según la IUPAC.

Curva	Pendiente	Intercepto	$S_{\text{intercepto}}$	m_{promedio}	LOD ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ($\mu\text{g/mL}$)
1	168,47	9,18				
2	166,81	7,69	8,84	166,50	0,16	0,53
3	164,23	8,50				

ANEXO 7.
POE: ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE
CARBOFURAN EN SUELOS



ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CARBOFURAN EN SUELOS					
Folio No.: POE procedimientos					
Archivo electrónico: C:\AGROQUIMICA \ DOCUMENTOS \ POES \ POES DE PROCEDIMIENTOS\ M-2 ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CARBOFURAN EN SUELOS. DOC					
POE TIPO Y No.	M-2	ELABORADO POR	_____	<u>GPGC</u>	Fecha
Revisión No.	1		Firma	Código	03/22/08
Fecha efectiva:	03/22/08	AUTORIZADO POR	_____	<u>EMVC</u>	Fecha
Total de páginas:	10		Firma	Código	03/22/08

OBJETIVO

Este POE describe el procedimiento que se debe seguir para el estudio del proceso de adsorción-desorción de Carbofuran en suelos, utilizando el método indirecto en paralelo descrito en el manual de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), "Fate, Transport and Transformation Test Guidelines". OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Sediment and Soil Adsorption-Desorption Isotherm. A partir de estos estudios se tiene información sobre la posible movilidad y distribución del plaguicida en el suelo y una predicción de la contaminación de otros compartimientos ambientales.

NOTAS DE SEGURIDAD

- Use guantes, bata, protección respiratoria y gafas protectoras todo el tiempo.

NOTAS

- Se debe incluir un muestreo de suelos en el horizonte superficial en la profundidad de 0-20 cm. En dichos suelos no se deben emplear los plaguicidas de interés para el control de plagas. Se sigue el protocolo de muestreo de suelos sugerido por el Instituto Geográfico Agustín Codazzi (IGAC) y por el Laboratorio de Agroquímica.

Las muestras de suelo se empacan en bolsas de papel, se identifican con el nombre de la finca, vereda, municipio, fecha y hora del muestreo. Se secan a temperatura ambiente en un lugar seco, se tamizan por malla No 10 (2 mm). El material tamizado se empaca en frascos de vidrio de boca ancha y se etiqueta adecuadamente.



Todos los suelos deben someterse a un análisis físico y químico tal como se muestra en la tabla 1.

Tabla No. 1 Análisis físicos y químicos de los suelos, recomendados por la EPA.

PARÁMETRO	MÉTODO
Humedad	Secado en horno a 105° C hasta peso constante
Textura	Bouyucos
pH	Relación suelo:agua (1:1)
M.O	Walkley Black
C.I.C	Método de acetato de amonio neutro
Relación C/N	Método de kjeldhal

Todos los ensayos se realizan a temperatura ambiente a 5 niveles de concentración diferentes y 3 réplicas por concentración. Dichas concentraciones incluyen las dosis aplicadas a los cultivos por parte de los agricultores.

Para el experimento de adsorción-desorción de Carbofuran se realizan dos blancos, uno sin suelo, el cual indica la posible pérdida de plaguicida por adsorción sobre las paredes de los tubos usados en los experimentos y otro empleando suelo y solución de cloruro de calcio 0.01 M, sin plaguicida, para evaluar posibles interferencias o contaminantes en la matriz blanco.

Equipos

- Balanza analítica
- Agitador mecánico
- Centrifuga
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiencia con detector Ultravioleta (HPLC-UV).

Reactivos

- Cloruro de calcio (Fisher Scientific)
- Estándar del plaguicida en estudio
- Agua desionizada
- Carbofuran Dr. Ehrenstorfer, (Augsburg, Alemania), pureza del 98%.

1. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

1.1 SOLUCIÓN PATRÓN Y DE TRABAJO

Se preparan 10 mL de la solución patrón de aproximadamente 500 µg/mL en metanol. A partir de ella se prepara una solución de trabajo con concentración



aproximada de 50 µg/mL en metanol. Ésta última se usará para fortificar los suelos y preparar las curvas de calibración a los niveles especificados en la Tabla 2.

Tabla No 2. Concentraciones de Carbofuran.

N ₁ (µg/mL)	N ₂ (µg/mL)	N ₃ (µg/mL)	N ₄ (µg/mL)	N ₅ (µg/mL)
1,00	2,00	2,50	3,00	5,00

*N corresponde a cada nivel de concentración.

Las soluciones se mantienen a una temperatura entre 2-4 ° C. Las soluciones anteriores se preparan e una solución de CaCl₂ 0.01M.

2. ESTUDIO PRELIMINAR

2.1 SELECCIÓN DE LA RELACIÓN SUELO/SOLUCIÓN

Para determinar la relación suelo/solución se debe tener en cuenta que el porcentaje adsorbido sea mayor del 20 % y preferiblemente mayor del 50 %, ya que la concentración del plaguicida en la fase acuosa debe ser suficientemente alta para ser medida.

2.1.1 Con base en la ecuación de estimación determine el K_d del plaguicida en el suelo.

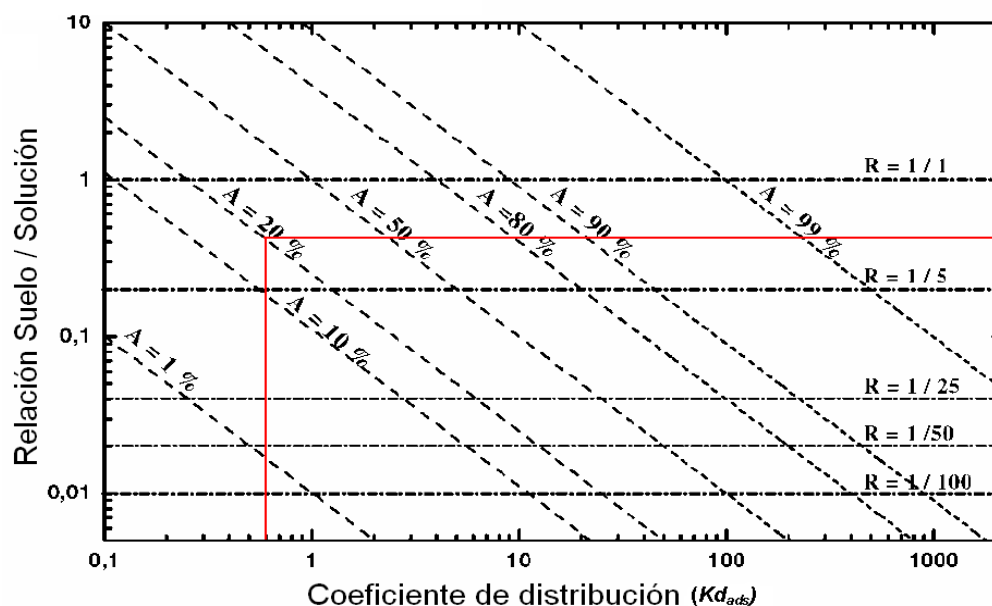
$$Kd_{ads} = -0.1 + 0.17(M.O) + 0.01(CI) \pm 0.1$$

2.1.2 Interpole el valor de K_d en la figura 1.

2.1.3 Determine el porcentaje de adsorción entre el 20 y 50 % y encuentre la relación suelo/solución apropiada.



Figura No. 1 Relación suelo/solución y K_{ads} .



2.2 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL PLAGUICIDA DURANTE EL ESTUDIO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

El método mencionado es aplicable solamente cuando el plaguicida es estable durante el estudio.

2.2.1 Verificación Estabilidad del Carbofuran

- 2.2.1.1 Tome una de las soluciones resultantes del experimento de desorción
- 2.2.1.2 Centrifugue a 3600 r.p.m durante 15-20 minutos
- 2.2.1.3 Decante el sobrenadante.
- 2.2.1.4 Filtre el sobrenadante a través de membranas de 0.22 μm y transfiera a un vial adecuadamente etiquetado y tápelos.
- 2.2.1.5 Inyecte en el HPLC-UV bajo el método ALCARBA6.M.

2.2.2 Contaminación del suelo con el plaguicida de interés

- 2.2.2.1 Someta un blanco consistente de suelo y solución de CaCl_2 (sin plaguicida) al proceso de adsorción-desorción
- 2.2.2.2 Centrifugue a 3600 r.p.m durante 15-20 minutos
- 2.2.2.3 Decante el sobrenadante.
- 2.2.2.4 Filtre el sobrenadante a través de membranas de 0.22 μm y transfiera a un vial adecuadamente etiquetado y tápelos.
- 2.2.2.5 Inyecte en el HPLC-UV bajo el método ALCARBA6.M.



2.2.2 Adsorción sobre la superficie de los viales

2.2.2.1 Mida la concentración inicial de una solución control de plaguicida (sin suelo) en el HPLC-UV bajo el método ALCARBA6.M.

2.2.2.2 Someta esta misma solución control al proceso de adsorción-desorción.

2.2.2.3 Inyecte en el HPLC-UV bajo el método ALCARBA6.M.

2.2.3 Selección del tiempo de equilibrio

Para la selección del tiempo de equilibrio se realizan cinéticas de adsorción y desorción, respectivamente. Así:

➤ Cinética de adsorción

2.2.3.1 Prepare una solución diluida a un nivel de concentración del plaguicida en CaCl_2 0.01 M en agua desionizada (solución de fortificación). Dicha concentración debe incluir la concentración de uso del plaguicida en campo.

2.2.3.2 Mida la concentración inicial bajo el método ALCARBA6.M.

2.2.3.3 En tubos de centrifuga con tapa pesar 2 g de suelo y adicionar 5 mL de solución de fortificación de Carbofuran.

2.2.3.4 Pese el tubo con suelo y solución.

2.2.3.5 Agite los tubos con suelo y solución en un agitador mecánico.

2.2.3.6 Realice las determinaciones después de 1/2, 1, 1½, 4, 8, 12, 16, 20 y 24 horas de tiempo de contacto entre el suelo y la solución de Carbofuran.

2.2.3.7 Centrifugue a 3600 r.p.m durante 20 minutos.

2.2.3.8 Decante el sobrenadante.

2.2.3.9 Filtre el sobrenadante a través de membranas de 0.22 μm .

2.2.3.10 Transfiera cada una de las soluciones en viales adecuadamente etiquetados y tápelos.

2.2.3.11 Determine la concentración de Carbofuran en el sobrenadante (HPLC-UV). La concentración inicial menos la determinada en el sobrenadante se considera la adsorbida por el suelo.

➤ Cinética de desorción

2.2.3.13 Retire la solución remanente del experimento de adsorción mediante decantación.

2.2.3.14 Pese el suelo.

2.2.3.15 Por diferencia con el peso inicial de suelo, calcule la solución que aún permanece.

2.2.3.16 Adicione nuevamente 5 mL de CaCl_2 0.01 M sin plaguicida.

2.2.3.17 Realice las determinaciones después de 1/2, 1, 1½, 4, 8, 12, 16, 20 y 24 horas de tiempo de contacto entre el suelo y la solución de Carbofuran.

2.2.3.18 Centrifugue a 3600 r.p.m durante 20 minutos



2.2.3.19 Decante el sobrenadante.

2.2.3.20 Filtre el sobrenadante a través de membranas de 0.22 μm .

2.2.3.21 Transfiera cada una de las soluciones en viales adecuadamente etiquetados y tápelos.

2.2.2.22 Determine la concentración de plaguicida en el sobrenadante (HPLC-UV). Esta concentración se considera desorbida por el suelo.

3. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

3.1 ISOTEMA DE ADSORCIÓN

3.3.1 Prepare cinco soluciones diluidas del plaguicida en CaCl_2 0.01 M en agua desionizada. Dichas concentraciones deben incluir la concentración de uso del plaguicida en campo.

3.1.2 Mida la concentración inicial de cada una de las soluciones bajo el método ALCARBA6.M..

3.1.3 En tubos de centrifuga con tapa pesar 2 g de suelo y adicionar 5 mL de cada una de las soluciones preparadas.

3.1.4 Pese el tubo con suelo y solución.

3.1.5 Agite los tubos con suelo y solución durante el tiempo correspondiente al equilibrio de adsorción en un agitador mecánico.

3.1.6 Centrifugue a 3600 r.p.m durante 20 minutos

3.1.7 Decante el sobrenadante.

3.1.8 Filtre el sobrenadante a través de membranas de 0.22 μm

3.1.9 Transfiera cada una de las soluciones en viales adecuadamente etiquetados y tápelos.

3.1.10 Determine la concentración de Carbofuran en el sobrenadante (HPLC-UV) bajo el método ALCARBA6.M.

3.1.11 La concentración inicial menos la determinada en el sobrenadante se considera la adsorbida por el suelo.

3.2 ISOTEMA DE DESORCIÓN

3.2.1 Retire la solución remanente del experimento de adsorción mediante decantación.

3.2.2 Pese el suelo.

3.2.3 Por diferencia con el peso inicial de suelo, calcule la solución que aún permanece.

3.2.4 Adicione nuevamente 5 mL de CaCl_2 0.01 M sin plaguicida.

3.2.5 Deje en contacto la solución con el suelo durante el tiempo correspondiente al equilibrio de desorción, con agitación continua en un agitador mecánico.

3.2.6 Centrifugue a 3600 r.p.m durante 20 minutos

3.2.7 Decante el sobrenadante.



3.2.8. Filtre el sobrenadante a través de membranas de 0.22 μm y transfiera cada una de las soluciones en viales adecuadamente etiquetados y tápelos.

3.2.10 Almacene los viales en el congelador hasta su determinación.

3.2.11 Determine la concentración de plaguicida en el sobrenadante (HPLC-UV) bajo el método ALCARBA6.M. Esta concentración menos la que permanece en la solución remanente se considera desorbida por el suelo.

4. CÁLCULOS NECESARIOS PARA EVALUAR EL PROCESO DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE CARBOFURAN EN SUELOS.

4.1 Carbofuran adsorbido.

La cantidad de carbofuran adsorbido por gramo de suelo, se calcula como la diferencia entre la cantidad inicial y la cantidad en el equilibrio de adsorción, mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\mu\text{g carbofuran}}{\text{g suelo}} = \frac{\text{Cantidad inicial en la dilución} - \text{Cantidad en el equilibrio}}{\text{Peso del suelo (g)}}$$

$$\frac{\mu\text{g carbofuran}}{\text{g suelo}} = \frac{(C_i (\mu\text{g} / \text{mL}) - C_{aq}^{ads} (eq) (\mu\text{g} / \text{mL})) \times \text{volumen (mL)}}{\text{Peso del suelo (g)}}$$

Donde:

$C_{aq}^{ads} (eq) (\mu\text{g} / \text{mL})$: Concentración de carbofuran en la solución en el equilibrio de adsorción

$C_i (\mu\text{g} / \text{mL})$: Concentración de carbofuran en la solución inicial

4.2 Carbofuran desorbido.

Teniendo en cuenta que existe una solución remanente del experimento de adsorción, se calcula su concentración mediante la ecuación:

$$C_r (\mu\text{g} / \text{mL}) = \frac{\text{Volumen remanente (mL)} \times C_{aq}^{ads} (eq) (\mu\text{g} / \text{mL})}{\text{Volumen total (mL)}}$$

Donde:



C_r ($\mu\text{g} / \text{mL}$): Concentración de carbofuran en la solución remanente

El carbofuran desorbido por gramo de suelo se calcula con base en la ecuación:

$$\frac{\mu\text{g carbofuran}}{\text{g suelo}} = \frac{\left\{ C_{aq}^{des}(eq)(\mu\text{g} / \text{mL}) - C_r(\mu\text{g} / \text{mL}) \right\}}{\text{Peso suelo seco (g)}} \times \text{Volumen total (mL)}$$

Donde:

$C_{aq}^{des}(eq)$ ($\mu\text{g} / \text{mL}$): Concentración de carbofuran en la solución en el equilibrio de desorción

C_i ($\mu\text{g} / \text{mL}$): Concentración de carbofuran en la dilución inicial

5. EVALUACIÓN DEL AJUSTE DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN A MODELOS DE FREUNDLICH O DE LANGMUIR

➤ Ajuste de la isoterma de adsorción al modelo de Freundlich

La ecuación de Freundlich está dada por:

$$C_s^{ads}(eq) = K_F^{ads} \times C_{aq}^{ads}(eq)^{1/n} (\mu\text{g} / \text{g})$$

La ecuación se puede expresar en forma lineal así:

$$\log C_s^{ads}(eq) = \log K_F^{ads} + 1/n \times \log C_{aq}^{ads}(eq)$$

Donde:

$C_s^{ads}(eq)$: Concentración de carbofuran en el suelo en el equilibrio de adsorción ($\mu\text{g/g}$)

$C_{aq}^{ads}(eq)$: Concentración de carbofuran en la solución en el equilibrio de adsorción ($\mu\text{g/mL}$)

Si $n/1 = 1$:

$K_F^{ads} = Kd_{(ads)}(eq)$: Coeficiente de adsorción de Freundlich (mL/g)

n : Constante de regresión, $1/n$ generalmente está entre 0.7-1.0.



Realice la gráfica del $\log C_s^{ads}(eq)$ en el eje de las **y** contra el $\log C_{aq}^{ads}(eq)$ en el eje de las **x**. Determine cada uno de los componentes de la ecuación de Freundlich para la adsorción.

Expresa el coeficiente de adsorción normalizado con base en el contenido de carbono orgánico (K_{OC}), empleando la ecuación:

$$K_{OC} = Kd_{(ads)} \times \frac{100}{\% CO} \text{ (mL/g)}$$

De igual manera, para el proceso de desorción, la ecuación se puede expresar en forma lineal así:

$$\log C_s^{des}(eq) = \log K_F^{des} + 1/n \times \log C_{aq}^{des}(eq)$$

Donde:

$C_s^{des}(eq)$: Concentración de carbofuran en el suelo en el equilibrio de desorción ($\mu\text{g/g}$)

$C_{aq}^{des}(eq)$: Concentración de carbofuran en la solución en el equilibrio de desorción ($\mu\text{g/mL}$)

$K_F^{des} = Kd_{(des)}(eq)$: Coeficiente de desorción de Freundlich (mL/g)

n : Constante de regresión, $1/n$ generalmente está entre 0.7-1.0.

Realice la gráfica del $\log C_s^{des}(eq)$ en el eje de las **y** contra el $\log C_{aq}^{des}(eq)$ en el eje de las **x**. Determine cada uno de los componentes de la ecuación de Freundlich para la desorción.

Determine el coeficiente de histéresis "H", Para evaluar la reversibilidad del proceso de adsorción, dado por la siguiente ecuación:

$$H = \frac{1/n(ads)}{1/n(des)}$$

Donde:

$1/n(ads)$: Pendiente de la ecuación de Freundlich en el proceso de adsorción

$1/n(des)$: Pendiente de la ecuación de Freundlich en el proceso de desorción

➤ Ajuste de la isoterma de adsorción al modelo de Langmuir



La ecuación de la isoterma de Langmuir para el proceso de adsorción es la siguiente:

$$\frac{C_{aq}^{ads}(eq)}{Q} = \frac{1}{Kq} + \frac{1}{q} C_{aq}^{ads}(eq)$$

Donde:

$C_{aq}^{ads}(eq)$ es la concentración de carbofuran en la solución en el equilibrio de adsorción

Q es la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de adsorbente

q y K son constantes

Realice la gráfica del $\frac{C_{aq}^{ads}(eq)}{Q}$ en el eje de las y contra el $C_{aq}^{ads}(eq)$ en el eje de las x . Determine cada uno de los componentes de la ecuación de Langmuir para la adsorción y proceda de manera similar para la desorción graficando $\frac{C_{aq}^{des}(eq)}{Q}$ en el eje de las y contra el $C_{aq}^{des}(eq)$ en el eje de las x .

REFERENCIAS

- IGAC, Métodos Analíticos de Laboratorio de Suelos, Imprenta Nacional de Colombia, Sexta Edición. 2006. 3-22, 26-48, 51-121, 332-333.
- BRAVO I., GIRALDO E., Manual de Prácticas de Laboratorio de Química Agrícola: Análisis de Suelos, Unicauca. 1999
- Valencia, Eliana M. Determinación de residuos de N-metilcarbamatos en fresa (*Fragaria spp.*) y evaluación de la adsorción-desorción de ^{14}C -carbofuran en suelos del mismo cultivo. Tesis de maestría. 2005
- EPA. Fate, Transport and Transformation Test Guidelines. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Sediment and Soil Adsorption/Desorption Isotherm (1998).
- EPA. Method 531.2 Measurement of N-methylcarbamoxyoximes and N-Methylcarbamatos in water by direct aqueous injection HPLC with postcolumn derivation (2001); p. 1-36.
- WEBER J B., y otros. Calculating pesticide sorption coefficients (K_d) using selected soil properties. En: Chemosphere; 55 (2004); p. 157-166.



UNIVERSIDAD DEL CAUCA
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación
Departamento de Química
Grupo de Agroquímica

