

Estudio de la adsorción de carbofurano en dos suelos colombianos de uso agrícola.

Sebastian Mercado Guerrero*, Martha Isabel Páez Melo* y Rubén Albeiro Sánchez Andica*

*Departamento de Química, Universidad del Valle, AA. 25360, Cali, Colombia

RESUMEN: El carbofurano está catalogado como uno de los plaguicidas más tóxicos y con mayor potencial de movilidad y lixiviación hacia aguas subterráneas, por lo que resulta importante la comprensión de los procesos de adsorción en suelos, que contribuyen en gran medida a su dinámica y comportamiento medioambiental. La adsorción de carbofurano en dos suelos colombianos de uso agrícola procedentes de los municipios de Santander de Quilichao (SNT) y Palmira (PLM) se estudió a través del método de agitación horizontal, y los resultados fueron ajustados a modelos cinéticos como el pseudo-primer orden (PPO) y el pseudo-segundo orden (PSO), encontrando que el ajuste a dichas aproximaciones matemáticas se ve afectado por las limitaciones existentes en la metodología planteada. Se encontró que la heterogeneidad del suelo es un factor que afecta su comportamiento cinético, y que la adsorción en el suelo PLM puede ajustarse al modelo de PSO. Adicionalmente, la capacidad de adsorción mostró coeficientes de correlación entre 0.849 y 0.996 para el modelo de Freundlich, y se hallaron valores de Log K_{OC} entre 1.889 y 2.401 para los suelos PLM y SNT respectivamente, encontrando una fuerte relación entre el contenido de materia orgánica y la capacidad de adsorción de los suelos. El índice de ubiquidad en aguas subterráneas (GUS) dio un indicativo de la potencial lixiviación del carbofurano en los suelos de estudio. Para cuantificar el plaguicida se desarrolló una metodología analítica por Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detector UV (HPLC-UV). La metodología fue lineal, exacta y precisa en el rango de concentraciones de carbofurano entre 0.5 y 25 µg mL⁻¹.

PALABRAS CLAVE: Carbofurano, cinética de adsorción, isothermas de adsorción, coeficientes de distribución, suelo.

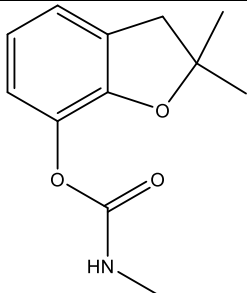
■ INTRODUCCIÓN

La productividad agrícola se ve amenazada, entre otros factores, por plagas y enfermedades que contribuyen en manera significativa a pérdidas parciales e incluso totales de los cultivos. Esta situación ha llevado a que se incremente el uso de plaguicidas para ejercer un control químico sobre las enfermedades vegetales¹. Existe una clasificación de los plaguicidas asociada a su naturaleza química y grupos funcionales, entre los cuales se destacan los organofosforados, carbamatos, organoclorados y piretroides¹. Los carbamatos son inhibidores de la acetilcolinesterasa, enzima que regula la producción de la acetilcolina afectando la actividad del sistema nervioso². El carbofurano es uno de los carbamatos más usados como insecticida, nematocida y acaricida en diversidad de cultivos². La Tabla 1 muestra la estructura química y algunas propiedades del carbofurano^{3,4}. Como consecuencia de su amplio uso, los alimentos, el aire, los suelos y los recursos hídricos son contaminados por este plaguicida y sus metabolitos, generando daños irreparables en el medio ambiente y la salud humana, siendo considerado como uno de los carbamatos más tóxicos⁵.

Estudios han mostrado que, en su uso genérico, sólo el 0.1% de la cantidad aplicada de los plaguicidas cumple su función combatiendo la plaga objetivo, lo que indica que la mayor parte del agroquímico aplicado permanece en el suelo⁶, y una vez allí, parte se adsorbe en los coloides, otra se solubiliza en la solución del suelo y otra en el aire como consecuencia de la porosidad⁷. Estos procesos ocasionan pérdidas del plaguicida aplicado disminuyendo su efectividad⁶, lo que implica para el agricultor el uso de mayor cantidad de plaguicida y por otro lado, se desarrolla una contaminación de los diferentes compartimentos ambientales que se encuentran en contacto con el compuesto, generando a su vez daño a la micro y macro biota de los ecosistemas⁸. La dinámica de los plaguicidas en el suelo se ve afectada por diferentes procesos en los cuales el plaguicida es transportado o transferido, tales como la adsorción-desorción, volatilización, lixiviación, escorrentía, entre otros; o también procesos que involucran la transformación

química del compuesto, a causa de la degradación química, fotoquímica y biológica.

Tabla 1. Estructura química, información básica y propiedades del carbofurano

Estructura química	
Nombre*	2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzofuran-7-il metilcarbamato
N° CAS *	1563-66-2
Fórmula*	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃
Peso Molecular (g mol ⁻¹)*	221.26
Tf (°C)* ^a	153.1
S(mg l ⁻¹)* ^b	320, a 20° C
Log K _{OW} ^{oc}	2.3007
Log K _{OC} ^{od}	1.75; 1.9789; 2.1682
DT50 (días) ^{oe}	29

*Datos obtenidos de Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11 United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA. ^a Datos obtenidos de PPDB: Pesticide Properties Data Base. ^b Temperatura de fusión. ^c Solubilidad en agua. ^d Coeficiente de partición octanol-agua. ^e Logaritmo del coeficiente de distribución normalizado sobre carbono orgánico. ^f Tiempo de vida media del plaguicida en suelo.

Investigadores han reportado una persistencia moderada de carbofurano en suelos, con una vida media de 30 días, dependiendo de las características del suelo como el contenido de materia orgánica, el pH y la humedad, entre otros⁹. Su solubilidad en agua alta comparada con otros plaguicidas,¹⁰ es una propiedad

fisicoquímica que justifica su potencial efecto contaminante en aguas superficiales y subterráneas¹¹. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés), mostró riesgos asociados a la exposición con carbofurano tras su aplicación directa, como por el consumo de alimentos y agua potable contaminados⁹, por lo cual, el comportamiento y dinámica de plaguicidas en suelos y aguas es importante para la salud humana y el medio ambiente, y debe ser regulado y monitoreado por las autoridades competentes. En este orden de ideas, el destino y persistencia de plaguicidas en los suelos, está controlado por la compleja dinámica de éstos, influenciada directamente por la naturaleza del plaguicida, las características del suelo y las condiciones medioambientales⁸. Muchos investigadores coinciden en que los procesos de sorción son fenómenos que afectan con mayor trascendencia la dinámica de plaguicidas en suelos, e influyen directamente su movilidad y su degradación¹². Se han reportado incluso, estudios cinéticos que comprueban que la degradación de plaguicidas está intrínsecamente relacionada con la sorción, por ejemplo, la degradación de atrazina fue activada por la adsorción del plaguicida en arcillas minerales¹², mientras que ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) mostró una inhibición en su degradación por efectos de la sorción¹².

El estudio de la cinética y los equilibrios de adsorción, juega un papel importante en la comprensión de las interacciones existentes en sistemas líquido – sólido ya que dan luz del mecanismo de la adsorción de un determinado soluto en contacto con una fase sólida capaz de adsorberlo¹³. Estos resultados son de vital importancia en el estudio del comportamiento de plaguicidas en suelos, pues permiten obtener información acerca de los efectos que las propiedades del suelo como el contenido de materia orgánica y la composición mineral ejercen sobre los posibles mecanismos de los procesos de adsorción, y a su vez permite predecir su dinámica ambiental y trayectoria de contaminación¹⁴.

El estudio de la adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos en diferentes adsorbentes ha sido desarrollado por el método de agitación horizontal¹⁵, permitiendo obtener resultados experimentales que relacionan la cantidad de soluto adsorbido con el tiempo y la concentración del soluto en la fase acuosa, permitiendo ajustar los resultados a diferentes modelos matemáticos como los ajustes de pseudo orden de adsorción, que dan luz sobre la cinética del proceso y modelos como las isotermas de adsorción, que permiten dilucidar el estado de equilibrio del sistema¹⁶.

Estudios de la capacidad de adsorción de carbofurano en diferentes tipos de suelo han sido desarrollados por múltiples investigadores^{9, 17}, sin embargo no se han adelantado estudios suficientes que permitan conocer a profundidad el comportamiento cinético de la adsorción del carbofurano en suelos⁹. Esta investigación, consistió en estudiar el fenómeno de adsorción de carbofurano en dos suelos de uso agrícola colombianos, buscando comprender los factores que afectan la cinética y el equilibrio de adsorción y su relación con variables edafológicas. Estos resultados son el punto de partida para proponer aspectos relacionados con la movilidad, dinámica y comportamiento de carbofurano en el suelo y su potencial contaminación de recursos medioambientales.

■ MATERIALES Y MÉTODOS

Recolección, secado y almacenamiento de las muestras de suelo. Se trabajó con dos tipos de suelo de uso agrícola provenientes del

valle geográfico del río Cauca. El primer suelo, identificado como SNT, corresponde a muestras de suelo representativas de la capa de suelo cultivable (30 cm de profundidad) de lotes de cultivo de frijol y alfalfa. Dicho material fue obtenido del Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT), procedente de la Estación Experimental Quilichao, ubicada geográficamente a 3°6' N y 76°31' O en la zona rural del municipio de Santander de Quilichao, al norte del departamento del Cauca.

El segundo tipo de suelo agrícola, identificado como PLM fue representativo de la capa de suelo cultivable de un lote de cultivo de caña de azúcar, se muestreó por cuarteo en las inmediaciones del CIAT, localizado geográficamente a 3°30' N y 76°21' O, en el área rural del municipio de Palmira, departamento del Valle del Cauca.

Las muestras se trasladaron al laboratorio en bolsas de polipropileno, se desagregaron manualmente y se dejaron secar a temperatura ambiente en bandejas de aluminio durante una semana. Posteriormente se tamizaron a través de un tamiz N° 10 con apertura de 2 mm A.S.T.M.E.-11, homogeneizados por molienda y almacenados en bolsas de polipropileno para los posteriores análisis.

Caracterización fisicoquímica de los suelos de estudio. P previo al secado a temperatura ambiente, para la determinación de humedad se pesaron 3 porciones de (5.0000 ± 0.0001) g de cada muestra de suelo ($m_{\text{suelo inicial}}$). Estas porciones de suelo se colocaron en vidrios de reloj y se calentaron en un horno de convección natural DiES a 105 °C. Pasadas tres horas de calentamiento, se realizaron controles de peso cada 30 minutos hasta que la medida en la balanza analítica fuera estable incluyendo la tercera cifra decimal en tres lecturas repetidas ($m_{\text{suelo seco}}$). El porcentaje de humedad se reportó como el promedio entre las mediciones encontradas para las tres porciones de cada muestra, y se determinó por diferencia de masa, según la ecuación 1.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(m_{\text{suelo inicial}} - m_{\text{suelo seco}})}{m_{\text{suelo inicial}}} * 100 \quad (1)$$

Los parámetros de la caracterización química se desarrollaron en el Laboratorio de Servicios Analíticos del CIAT. El pH se determinó en una relación suelo:Agua 1:1, la capacidad de intercambio catiónico se evaluó por el método del acetato de amonio, el aluminio intercambiable se determinó por volumetría con KCl, y el contenido de materia orgánica y contenido de carbono orgánico se evaluaron por el método espectrofotométrico de Walkley Black. El análisis textural de las muestras de suelo se realizó por el Método de Boyoucos en el Laboratorio de Análisis de Suelos y Tejido Foliar del Centro de Investigación de la Caña de Azúcar de Colombia (CENICANA).

Purificación y caracterización del carbofurano. El carbofurano empleado como reactivo se purificó por recrystalización a partir de una muestra comercial grado técnico. Inicialmente, se tomaron 500 mg del plaguicida impuro adicionando lentamente metanol bajo agitación magnética por aproximadamente media hora, hasta disolución completa del plaguicida. Posteriormente, se filtró en papel filtro cualitativo y se separaron las impurezas insolubles, se realizaron lavados con aproximadamente 1 mL de metanol. Una vez separado el plaguicida disuelto, se adicionó agua desionizada en una proporción 9:1 con respecto al volumen del residuo metanólico, y se dejó reposar durante 8 horas hasta cristalización del analito. Se filtró en papel filtro cualitativo y se realizaron lavados con pequeñas porciones de agua desionizada. El

plaguicida cristalizado se diluyó nuevamente en metanol y se repitieron los pasos anteriormente mencionados, dos veces más. El sólido resultante se dejó secar a 40° C en horno durante toda una noche. Se registró punto de fusión y se realizó la caracterización por espectroscopia infrarrojo con Transformada de Fourier mediante Reflectancia Totalmente Atenuada (ATR-FTIR) en un equipo Shimadzu Affinity-1. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^1H y ^{13}C se tomaron en DMSO- d_6 a 25 °C en un espectrofotómetro Bruker Ultrashield Avance II 400 operando a 400 MHz

Selección de longitud de onda de máxima absorción. Se preparó una solución a 50 mg L^{-1} de carbofurano con 0.01 mol L^{-1} de CaCl_2 . Se midió en un espectrofotómetro (Shimadzu UV-1700) en la región comprendida entre 600 y 190 nm para seleccionar la longitud de onda de máxima absorción, con el objeto de configurar el detector para las determinaciones cromatográficas.

Determinación de condiciones cromatográficas. La cuantificación de carbofurano se realizó mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC, por sus siglas en inglés), utilizando un cromatógrafo líquido Shimadzu LC2010-ATH, con muestreador automático. Para tal fin se estandarizaron las condiciones cromatográficas de operación que permitieran tener una óptima determinación del plaguicida. Para seleccionar la fase móvil, se evaluaron diferentes proporciones de mezcla metanol:agua desionizada (70:30, 65:35, 60:40 y 55:45) y flujos (0.5, 0.8 y 1.0 mL min^{-1}) que permitieran obtener tiempos de retención adecuados. Los solventes se filtraron utilizando filtros de Poliamida con tamaño de poro de 0.45 μm (Sartorius Biolap Products). Para la determinación se empleó una columna C18 Agilent Eclipse XBD-C18 ZORBAX 4.6 x 150 mm, 5 μm . El Detector fue UV (lámpara de deuterio). Cada lectura se realizó inyectando 20 μL de soluciones de muestras y/o estándares al sistema cromatográfico, para efectos de la estandarización operativa del cromatógrafo se inyectaron soluciones de 1 mg L^{-1} del plaguicida en CaCl_2 0.01 mol L^{-1} . Las soluciones estándar y de muestras se filtraron a través de filtros de nylon con tamaño de poro de 0.45 μm CNY Technologies.

Preparación de soluciones. Se prepararon soluciones patrón de carbofurano a una concentración de 1000 mg L^{-1} en metanol grado HPLC (JT Baker) almacenadas en el congelador a 3 °C, cada solución se reemplazó cada 20 días. Se preparó una solución electrolítica de fondo de cloruro de calcio 0.01 mol L^{-1} (Carlo Erba, >99%) en agua desionizada (obtenida en un purificador de agua Thermo Scientific), la solución se reemplazó cada 30 días.

Estandarización de la metodología analítica. La linealidad del método se determinó por el análisis de cuatro curvas de calibración preparadas en días diferentes con seis niveles de concentración en el rango de 0.5 a 25 mg L^{-1} . Los resultados se trataron estadísticamente por el método de los mínimos cuadrados usando Microsoft Office Excel. La ecuación representativa del ajuste se reportó con los correspondientes intervalos de confianza al 95%. La precisión del método analítico se evaluó en términos de la repetitividad. Tres análisis individuales del mismo experimento de adsorción (tipo de suelo y tiempo de agitación) llevados a cabo por el mismo analista en el mismo día, utilizando la concentración de trabajo, se realizaron durante tres días. La repetitividad del instrumento se determinó realizando tres inyecciones en un mismo día para soluciones estándar de carbofurano a tres niveles de concentración (5, 15 y 25 mg L^{-1}). Los resultados obtenidos en los ensayos de repetitividad y reproducibilidad (precisión) se

expresaron en términos de los coeficientes de variación, los cuales se compararon frente al coeficiente de variación de Horwitz, dado por la ecuación 2 donde C corresponde a la concentración nominal del analito en el experimento realizado¹⁸. Para análisis de residuos se aceptan coeficientes de variación experimentales (CV%) menores que el coeficiente de variación de Horwitz

$$\text{CV}_H\% = 2C^{-0.15} \quad (2)$$

Se evaluó la exactitud del método analítico a través de experimentos de recuperación a la concentración de trabajo, en los cuales, 5 mL de sobrenadantes de experimentos de adsorción de suelo sin plaguicida se doparon con 0.025 mg de carbofurano (cantidad correspondiente para alcanzar la concentración nominal en los experimentos de adsorción). Las soluciones se agitaron en vórtex por 1 minuto y se dejaron en reposo durante 1 hora antes de su inyección en el equipo. La recuperación R se evaluó a partir de la ecuación 3, donde $m_{\text{experimental}}$ es la masa debida a la señal analítica, y m_{real} es la masa de carbofurano debida al dopaje realizado (con un estándar de concentración conocida).

$$\text{Rec}(\%) = \frac{m_{\text{experimental}}}{m_{\text{real}}} \times 100 \quad (3)$$

El efecto de la matriz (EM) en los picos cromatográficos para el analito se evaluó a partir de la ecuación 4. Para ello, se compararon las áreas promedio del analito en solvente, A_{solvente} (CaCl_2 0.01 mol L^{-1}), con las áreas promedio obtenidas en matriz, A_{matriz} ; (La matriz se obtuvo sometiendo a agitación 2.0000 g de suelo con 10 mL de CaCl_2 0.01 mol L^{-1} durante 48 h y 62 h, centrifugando y separando el sobrenadante., posteriormente se adicionaron las alícuotas necesarias de patrón para obtener soluciones de 5 y 10 mg L^{-1} , enrasando con el sobrenadante obtenido previamente).

$$\text{EM}(\%) = \frac{A_{\text{matriz}}}{A_{\text{solvente}}} \times 100 \quad (4)$$

Los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) se calcularon con base en los datos de las curvas de regresión de los estándares. Por definición, el límite de detección es la concentración que reporta una señal del instrumento significativamente diferente de la señal originada por el blanco y viene dada por la expresión señalada en la ecuación 5. Por su parte, el límite de cuantificación es definido como el límite inferior para mediciones cuantitativas precisas, y viene dado por la ecuación 6:¹⁹

$$\text{LOD} = Y_B + 3S_B \quad (5)$$

$$\text{LOQ} = Y_B + 10S_B \quad (6)$$

Dónde Y_B es la señal del blanco y por efectos de la regresión lineal, corresponde al intercepto de y con el eje x (a), y S_B es la desviación del blanco, que corresponde a la desviación estándar experimental obtenida para el intercepto.

Estudios de la cinética de adsorción. Los estudios de adsorción se desarrollaron según el método de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE)¹⁵. Alícuotas de (2.0000 $\pm$ 0.0001) g de suelo se agitaron a diferentes tiempos (2, 4, 6, 8, 10, 24, 48, 54, 62 y 72 h) con 10 mL de solución de carbofurano a 5 mg L^{-1} preparada en CaCl_2 0.01 mol L^{-1} . El sistema se selló con papel parafilm y se colocó en un agitador horizontal (Mazine Agitator TA-09E) a 180 rpm por el tiempo requerido para cada experimento. Finalizado el tiempo de incubación, las suspensiones se centrifugaron a 3500 rpm durante 10 min (Centrifuga Dinámica Indulab C-04), y el sobrenadante se filtró a través de filtros de 0.45 μm para su posterior análisis por HPLC-UV. La cantidad de plaguicida adsorbida por masa de suelo

denotada por q ($\mu\text{g g}^{-1}$), viene dada por la ecuación 7, donde $m_{s,t}^{\text{ads}}$ (μg) es la masa de carbofurano adsorbida al tiempo t , m_{suelo} (g) es la masa del suelo, C_0 ($\mu\text{g mL}^{-1}$) es la concentración inicial de la solución $C_{\text{aq},t}$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$) es la concentración de carbofurano en la fase acuosa al tiempo t , y V_0 (mL) es el volumen de la fase acuosa. Los experimentos se realizaron por triplicado, y se construyeron gráficas de q vs. t para los dos sistemas en estudio. La cantidad de plaguicida en el suelo se determinó de manera indirecta, al sustraer a la masa inicial de carbofurano, la masa del plaguicida en fase acuosa al tiempo de estudio, realizando el producto entre las concentraciones y el volumen del sistema.

$$q = \frac{m_{s,t}^{\text{ads}}}{m_{\text{suelo}}} = \frac{[C_0 - C_{\text{aq},t}]V_0}{m_{\text{suelo}}} \quad (\mu\text{g g}^{-1}) \quad (7)$$

Los resultados de las curvas cinéticas para determinar el tiempo de equilibrio se ajustaron a modelos cinéticos reportados en la literatura en estudios de adsorción de contaminantes sobre diferentes sólidos: Pseudo primer orden (PPO) y Pseudo segundo orden (PSO). Dichas ecuaciones se diferencian de las ecuaciones convencionales de primer y segundo orden en que no están expresadas en función de la concentración de un producto o reactivo, si no que están relacionadas con la capacidad de adsorción del adsorbente, y no cumplen con los parámetros establecidos en las ecuaciones cinéticas convencionales, pues los sistemas en estudio para procesos de sorción son heterogéneos y no cumplen con las presunciones iniciales para obtener las ecuaciones de primer y segundo orden. La ecuación para el modelo de PPO está expresada en la ecuación 8, donde q_e es la cantidad de plaguicida adsorbida por masa de suelo en el equilibrio ($\mu\text{g g}^{-1}$), y k_1 es la constante de velocidad (h^{-1}). El ajuste se realizó utilizando la función de ajuste no lineal¹⁶.

$$q = q_e [1 - e^{-k_1 t}] \quad (8)$$

El ajuste al modelo de PSO asume que la tasa de carga del adsorbente es debida a los sitios disponibles en la superficie. La ecuación 10 corresponde al modelo de PSO, que se realizó utilizando un ajuste lineal. Las regresiones de ajuste se realizaron con el programa Origin Pro Lab 2017[®].

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

Isotermas de Adsorción. Alícuotas de (2.0000 ± 0.0001) g de suelo se mezclaron con soluciones de carbofurano entre 0.5 y 25 mg L^{-1} preparadas en CaCl_2 0.01 mol L^{-1} . Una vez alcanzado el tiempo de equilibrio, las suspensiones se centrifugaron a 3500 rpm por 10 min, y el sobrenadante se filtró a través de filtros de 0.45 μm para su posterior análisis por HPLC-UV. Las isotermas de adsorción fueron realizadas por duplicado. Los modelos de adsorción en superficies sólidas empleados en este estudio corresponden al de Langmuir (ecuación 11) y Freundlich (ecuación 12)⁹. Las ecuaciones 13 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y 14 presentan las formas linealizadas de dichas isotermas respectivamente, y fueron usadas para la obtención de parámetros experimentales asociados al proceso de adsorción, donde b es la constante de Langmuir, Q_0 es la capacidad máxima de adsorción, K_F (mL g^{-1}) es la constante de Freundlich, un indicativo de la capacidad de adsorción y n (adimensional) es un estimativo de la heterogeneidad de los sitios de adsorción. K_d (mL g^{-1}) es el coeficiente de distribución de la adsorción, y su valor experimental fue el promedio obtenido de las relaciones entre q_e y la concentración en la fase acuosa en el equilibrio (C_e) (ecuación 15) para los niveles de concentración de las isotermas. K_{OM} (mL g^{-1}) es el coeficiente de distribución del plaguicida en el suelo

normalizado por contenido de materia orgánica (ecuación **Error! No se encuentra el origen de la referencia.6**), y K_{OC} (mL g^{-1}) es el coeficiente de distribución normalizado por contenido de carbono orgánico (ecuación 17)

$$q = \frac{Q_0 b C_e}{1 + Q_0 b C_e} \quad (81)$$

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (12)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (13)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (14)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{mL g}^{-1}) \quad (15)$$

$$K_{\text{OM}} = \frac{100 K_d}{\% \text{MO}} \quad (\text{mL g}^{-1}) \quad (16)$$

$$K_{\text{OC}} = 1.724 K_{\text{OM}} \quad (\text{mL g}^{-1}) \quad (17)$$

■ RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los suelos de estudio. La Tabla 2 resume los resultados de la caracterización fisicoquímica de los suelos de estudio. Los suelos vallecaucanos han sufrido desarrollo a partir de sedimentos fluviales del holoceno que rellenaron una antigua cuenca lacustre²¹. Se encontró que ambos materiales son arcillosos según el resultado del análisis textural. A pesar de que el suelo SNT presente una mayor proporción de arcilla y un contenido más elevado de materia orgánica, este presenta menor Capacidad de intercambio catiónico, posiblemente debido a que el tipo de arcillas (arcillas tipo 1:1) que lo componen poseen menos cargas negativas superficiales y que al pH al que se encuentra existen menos cargas negativas inducidas, comparado con el suelo PLM. Este último proviene de materiales de origen ígneo, y son provenientes de los procesos erosivos de las cordilleras central y occidental. Debido a las condiciones meteorológicas de la región, los materiales han presentado meteorización y han formado arcillas de tipo 2:1, con alta concentración de bases intercambiables y pHs elevados²¹. Por su parte, los suelos de la región del norte del Cauca, se caracterizan por ser ácidos y con alta saturación de aluminio, de baja fertilidad natural, a pesar de poseer contenidos altos de materia orgánica. Son suelos derivados de cenizas volcánicas, provenientes de conglomerados y arcillas de la formación Popayán²².

Purificación y caracterización de Carbofurano. El carbofurano purificado y recristalizado presentó un punto de fusión experimental de 153.3 °C, lo que concuerda con el valor reportado en la literatura, siendo un indicativo de la pureza del compuesto extraído. En el espectro de absorción ATR-FTIR del carbofurano purificado en el laboratorio, se encontraron las siguientes bandas características: a los 1226 y 1257 cm^{-1} debidas a la vibración de los enlaces C-O-C, donde uno de los átomos de carbono pertenece al anillo aromático. A 1134 y 3360 cm^{-1} se asocian a las vibraciones de tensión de los enlaces C-N y N-H presentes en la molécula; a 1716 cm^{-1} se encuentra la banda asociada a la vibración de tensión del enlace C=O, todos característicos del grupo carbamato. En la región comprendida entre los 2900 y 3000 cm^{-1} se encuentran bandas asociadas a las vibraciones de tensión asimétrica de los grupos CH_2 y CH_3 . La **Figura 1** muestra los espectros IR superpuestos para el compuesto obtenido y para carbofurano grado estándar (tomado con anterioridad en el Grupo de Investigación de la Contaminación Ambiental por Metales Pesados y Plaguicidas GICAMP). Puede observarse

correspondencia en ambos espectros, lo que corrobora una vez más la pureza del pesticida recristalizado en el laboratorio. Adicionalmente, la caracterización por RMN permitió reafirmar la pureza del material obtenido, ya que sólo se observaron las señales correspondientes al carbofurano. En el espectro de RMN-¹H las señales de los protones de los grupos metilos H-13 y H-1 se observan a campo alto en 1.38 y 2.63 ppm, respectivamente. La señal de los protones metilénicos H-14 se observa como singlete

a 3.01 ppm. Las señales de los protones aromáticos se aprecian entre 6.72 y 7.01 ppm, observándose como triplete la señal correspondiente al protón H-7 y como dobletes las señales de los protones H-6 y H-8. Finalmente, la señal del protón NH (H-2) se encuentra en 7.50 ppm como un doblete. En el espectro de RMN-¹³C se observa un total de 11 señales, las cuales corresponden a los 11 tipos de carbonos que contiene el compuesto obtenido. (Ver anexos).

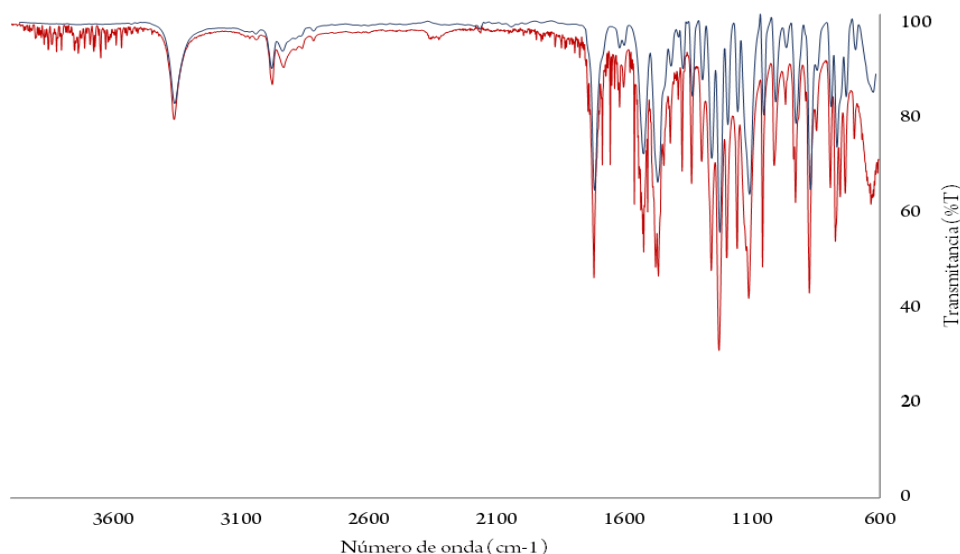


Figura 1. Espectros de absorción FTIR para carbofurano estándar (azul) y purificado en el laboratorio (rojo).

Tabla 2. Propiedades texturales y fisicoquímicas de los suelos de estudio

Propiedad del suelo	Palmira (PLM)	Santander de Quilichao (SNT)
Arcilla (%)	50.8	64.8
Arena (%)	12.6	22.6
Limo (%)	36.6	12.6
Textura	Arcilloso	Arcilloso
pH	7.67	4.30
CIC (cmol/Kg)	27.7	14.2
Aluminio intercambiable (cmol/kg)	<LCM	4.58
MO (%)	2.41	4.17
CO (%)*	1.40	2.42
Humedad (%)	4.51	4.74

*Carbono orgánico total, CO (%) = MO (%) / 1.724

Obtención de longitud de onda de máxima absorción. La longitud de onda para los análisis cuantitativos se determinó con base en la máxima observancia observada en el espectro de UV-Vis de carbofurano en CaCl₂ 0.01 mol L⁻¹. La Figura 2 muestra el espectro, donde se observa la mayor intensidad de onda para la banda ubicada a 277 nm, por lo que su uso esta longitud de onda en las medidas cromatográficas.

Determinación de condiciones cromatográficas. La Tabla 3 resume las condiciones cromatográficas de operación para el análisis, y la figura tal muestra el cromatograma resuelto para el analito, siendo un indicativo de la selectividad del método, pues el tiempo de retención promedio (4.805 min, DE (Desviación Estándar) = 0.076 min) es repetitivo tras varias inyecciones (n=5) y el área del pico también lo es (75302, DE = 5167).

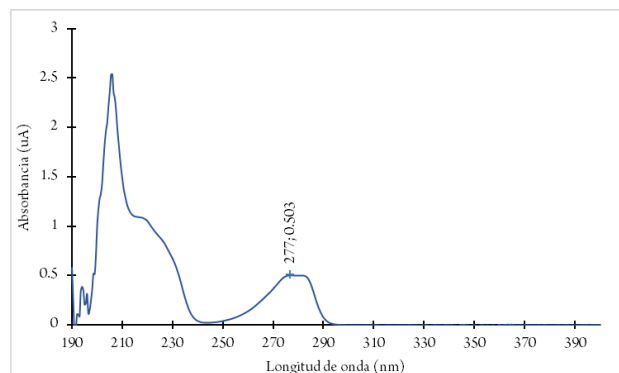


Figura 2. Espectro de absorción UV-Vis para una solución estándar de carbofurano en CaCl₂ 0.01 M.

Tabla 3. Condiciones de operación del sistema cromatográfico

Condiciones Cromatográficas de operación.	
Flujo	1 mL/min
Fuerza Fase Móvil	Metanol/Agua 55:45
Volumen de Inyección	20 µL
Tiempo de Retención promedio obtenido (Estándar de 5 mg L ⁻¹)	4.805
Longitud de onda del detector	277 nm

Estandarización de la metodología analítica. Para el análisis cuantitativo del carbofurano, se prepararon cuatro curvas de calibración en seis niveles de concentración. La curva de calibración promedio se muestra en la Figura 3 y la ecuación 19 describe la ecuación de la recta con los correspondientes intervalos de confianza al 95% para la pendiente y el intercepto. Se realizó una prueba estadística t al coeficiente de correlación ($r^2 > 0.998$) para evaluar la correlación lineal, donde se

plantearon las siguientes hipótesis: H_0 : No existe correlación lineal entre la concentración y la señal analítica; H_1 : Sí existe correlación lineal significativa entre la concentración y la señal analítica. El valor calculado t (37.15) se calculó bajo la ecuación 20 y se comparó frente al valor de tabulado (2.76) para 2 colas al 95% de significancia con 4 grados de libertad ($n-2$, dónde n son los niveles de concentración).

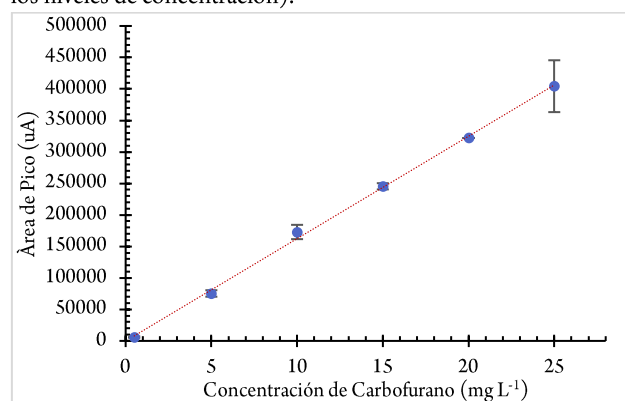


Figura 3. Curva de calibración promedio y ajuste lineal para la cuantificación de carbofurano.

$$y = (16257 \pm 2528)x + (-210 \pm 4163) \quad (9)$$

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (10)$$

La metodología propuesta es lineal en un rango de concentraciones entre 0.5 y 25 mg L^{-1} , pues el valor de $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabulado}}$, por lo que se escogió la hipótesis H_1 y se corroboró

Tabla 4. Reporte de los resultados de precisión para la cuantificación de carbofurano por HPLC-UV.

Parámetro de precisión	Muestra	Día 1		Día 2		Día 3	
		CV (%)	CV _H (%)	CV (%)	CV _H (%)	CV (%)	CV _H (%)
Repetitividad del Instrumento	Estándar 5 mg L^{-1}	1.73	12.71	0.05	12.67	0.12	12.48
	Estándar 15 mg L^{-1}	0.12	11.27	0.12	10.54	0.13	10.57
	Estándar 25 mg L^{-1}	0.09	9.92	0.02	10.20	0.10	9.71
Repetitividad del método	PLM 2 h	0.21	12.71	0.25	12.66	0.17	12.80
	PLM 24 h	0.75	12.83	0.20	12.79	0.12	13.36
	PLM 48 h	0.33	12.96	0.20	12.90	0.56	13.52
	SNT 2 h	0.22	12.61	0.05	12.56	1.43	12.58
	SNT 24 h	0.19	12.60	0.16	12.56	0.16	12.55
	SNT 48 h	0.14	12.71	0.49	12.79	1.23	13.28

Estudios de la Cinética de Adsorción. La Figura 4 muestra las curvas de q vs. tiempo para ambos suelos. Si bien las gráficas no permiten evidenciar gráficamente una tendencia a alcanzar el equilibrio de adsorción, para el experimento con el suelo PLM, se observó una plausible evidencia de una rápida adsorción en una etapa inicial, y posteriormente una tendencia de adsorción lenta, después de las 36 h de agitación. Esto puede deberse principalmente a una contribución significativa de fenómenos superficiales gobernados por la disponibilidad de sitios activos en el suelo que comienzan a ser progresivamente saturados con el tiempo, siguiendo una tendencia lineal¹³. Posteriormente la migración se hace más lenta, algunos investigadores proponen que el alcance del estado de pseudo equilibrio puede estar gobernado por procesos de difusión hacia la materia orgánica y algunos minerales del suelo²⁴. Para el suelo SNT este tipo de comportamiento no se observa, pero se evidencia una tendencia a estabilizar la cantidad de plaguicida adsorbido después de 48,

estadísticamente la correlación lineal entre el área de pico y la concentración de carbofurano. Los LOD y los LOQ instrumentales fueron 0.3 y 1.0 mg L^{-1} respectivamente.

Los datos para la repetitividad del instrumento y del método se resumen en la Tabla 4. **Reporte de los resultados de precisión para la cuantificación de carbofurano por HPLC-UV.** Se encontró que el coeficiente de variación es menor al coeficiente de variación de Horwitz para las mediciones obtenidas, lo que corrobora que las medidas fueron repetitivas, a pesar de que las mediciones se realizaran en días diferentes.

Se encontraron porcentajes de recuperación entre el 76.0 y el 97.2 % para PLM, y entre el 83.9 y 100.1 % para SNT, indicando que el método es exacto en las condiciones de trabajo, y la composición química del sobrenadante producido en los experimentos de agitación no afecta la concentración del plaguicida una vez finalizados los equilibrios de adsorción.

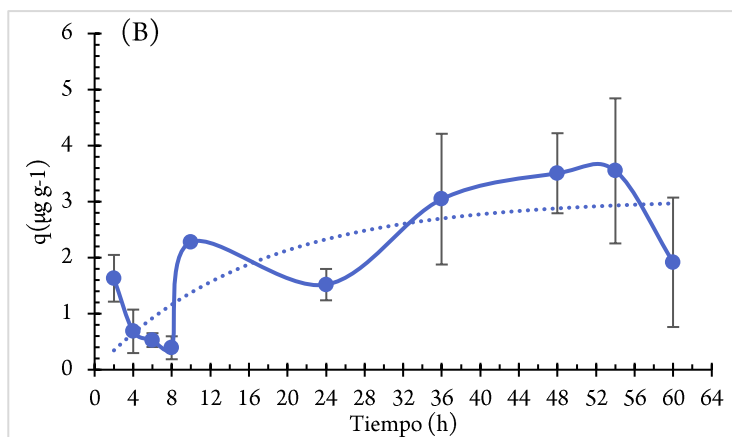
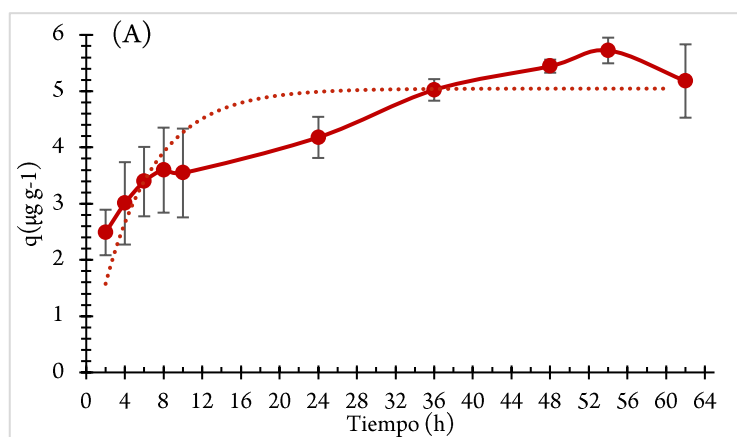
Al evaluar la relación de áreas, se encontraron EM (%) entre el 98.5 y 100.0 % para PLM y 92.7 y 106.5 % para SNT, indicando que no ha interferencia de la matriz en la cuantificación de carbofurano a través del método cromatográfico. Generalmente, los efectos de matriz no son considerables en la cromatografía líquida cuando los detectores no involucran cambios en la naturaleza de la matriz, por ejemplo, en los sistemas de detección por espectrometría de masas (MS), debido a la ionización de componentes de la matriz, suelen encontrarse considerables efectos de matriz en las cuantificaciones de diversos analitos²³.

y vuelve a decaer posterior a las 54 h. Debido a que el carbofurano es bastante soluble (320 mg/L), y al hecho de que posee heteroátomos en su estructura capaces de formar puentes de hidrogeno, adicionalmente, si al pH del medio logra protonarse la amina y cargarse, entonces, actuará como catión de intercambio y sino, puede que su solubilidad se vea fuertemente disminuida por los cambios en la fuerza iónica. Estas propiedades de comportamiento químico del plaguicida, así como la heterogeneidad del medio (líquido/sólido) con alto contenido de arcilla, y con sitios con capacidad de experimentar reacciones de intercambio catiónico, pueden ser una explicación posible a los errores experimentales observados en la Figura 4.

Los estudios cinéticos para procesos de adsorción permiten dilucidar el comportamiento del sistema y su forma de alcanzar el estado de equilibrio. En este trabajo, se realizó el ajuste de los datos experimentales a dos modelos cinéticos ampliamente empleados en procesos de adsorción. El ajuste para el modelo de

PPO se realizó mediante una regresión no lineal, con el objetivo de disminuir la propagación del error en la determinación de los parámetros cinéticos que suele introducirse al linealizar la ecuación integrada que rige el proceso de adsorción¹³. No obstante, investigadores han encontrado que las linealizaciones también introducen desviaciones en la determinación de parámetros cinéticos para el ajuste del PSO, sin embargo, la

estimaciones precisas de los mismos, y puede usarse con mayor grado de precisión que otros ajustes lineales reportados en la literatura para este modelo.²⁵ La Tabla 5 resume los parámetros obtenidos tras el ajuste de los datos a los modelos de PPO y PSO para la cinética de adsorción en suelos. En la Figura 4 se muestra el ajuste de los datos obtenidos al modelo de PPO, y los ajustes al modelo PSO linealizado se muestran en la Figura 5



linealización planteada en este trabajo proporciona

Figura 4. Cinéticas de adsorción de carbofurano para los suelos (A) PLM y (B) SNT. Las líneas punteadas corresponden a los ajustes al modelo cinético de PPO según la ecuación 9.

Al graficar t/q vs. t para los suelos estudiados, el coeficiente de correlación obtenido permite observar una tendencia lineal para el suelo PLM. Estos resultados sugieren que la adsorción del carbofurano en un suelo con esas características sigue un modelo cinético de PSO, y el valor predicho por el modelo para la capacidad de adsorción q_e fue muy cercano al valor experimental obtenido. El ajuste al modelo del PSO da luz de que existen numerosos sitios activos para la adsorción en la superficie del suelo, y que la ocupación de los mismos se da por reacciones superficiales relacionadas a procesos de quimisorción¹³. Ninguno de los suelos de estudio presentó buenos coeficientes de correlación para el modelo cinético de PPO. Adicionalmente las mediciones obtenidas no fueron precisas, con márgenes de error muy altos principalmente en las primeras horas de interacción entre el suelo y la solución del plaguicida.

Tabla 5. Parámetros cinéticos para la adsorción de carbofurano en los suelos de estudio.

Modelo	Parámetro	Suelo	
		PLM	SNT
Pseudo primer orden	k_1	0.278	0.060
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5.045	3.052
	R^2	0.714	0.476
Pseudo segundo orden	k_2	0.036	0.009
	q_e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5.798	3.933
	R^2	0.988	0.439

La poca afinidad de los datos obtenidos para el suelo SNT con los métodos cinéticos de ajuste planteados, puede deberse a que el material es más heterogéneo²⁴, pues la heterogeneidad en los sitios de adsorción constituye otra limitante que afecta los procesos de adsorción. El suelo SNT es más heterogéneo que el suelo PLM, con partículas más gruesas, que pueden deberse a su mayor proporción de arena. Esto permite sugerir que la textura y las propiedades físicas de los suelos juegan un papel importante en la cinética de adsorción de compuestos

orgánicos, pues dichos procesos están determinados en gran medida por las interacciones superficiales existentes entre el adsorbato y el adsorbente¹⁶.

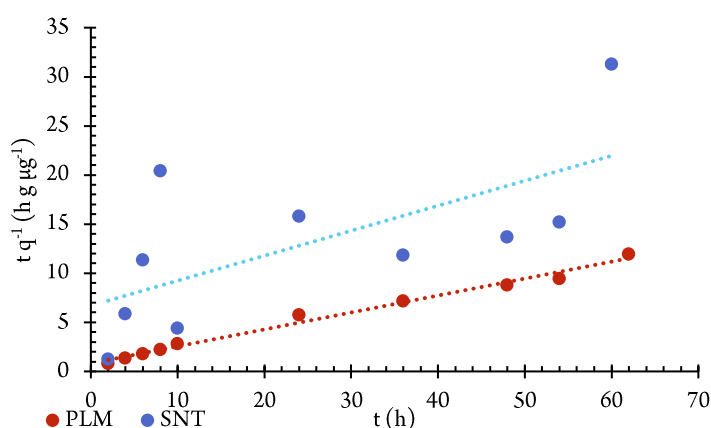


Figura 5. Ajuste de los datos cinéticos al modelo de PSO linealizado.

Isotermas de adsorción. La Figura 6 muestra los resultados de los estudios del equilibrio de adsorción para las dos muestras, como también los ajustes a los modelos de isotermas de Freundlich y Langmuir. La Tabla 6 resume los parámetros obtenidos a través de las isotermas de Langmuir y Freundlich y los coeficientes de distribución para cada sistema de estudio. Los coeficientes de correlación R^2 indican que los resultados para ambos tipos de suelo no se ajustan al modelo de Langmuir, sin embargo, se obtuvieron coeficientes de correlación mayores (R^2 entre 0.849 y 0.996) para los datos ajustados a la isoterma de Freundlich. Esta ecuación, es una relación empírica donde K_F puede interpretarse como la cantidad absorbida cuando $C_e=1$. En este estudio, los valores de n fueron cercanos a 1, lo que indica que existe poca heterogeneidad en los sitios activos de adsorción para el plaguicida en ambos tipos de suelo. Este valor también

explica la similitud existente entre las constantes de adsorción de Freundlich y los coeficientes de distribución determinados experimentalmente, y puede asumirse que dichas constantes no varían en el rango de concentraciones evaluadas, siendo independientes de la concentración del plaguicida.

El modelo de Freundlich sugiere una adsorción no ideal, reversible y capaz de realizarse en multicapas en la que los sitios activos de adsorción tienen diferentes afinidades por el adsorbato. En primer lugar, se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente la energía de adsorción disminuye exponencialmente en la medida que se van llenando los sitios activos y se completa el proceso de adsorción²⁷. Este modelo, fue inicialmente descrito para la adsorción de gases en sólidos, por lo cual, al considerar equilibrios de adsorción en sistemas solución – sólido, implica evaluar el efecto que factores como las fuerzas de interacción molecular ejercen sobre el equilibrio de adsorción. Debido a la presencia de un sistema más dinámico complicado, el ajuste de datos experimentales a la isoterma de Freundlich no necesariamente confirma las condiciones anteriormente mencionadas, por lo que es conveniente realizar un análisis de las condiciones experimentales del sistema y su efecto en el proceso de adsorción.

La materia orgánica del suelo corresponde principalmente a la fracción húmica del mismo y se caracteriza por poseer significantes grupos polares y compuestos de elevado peso molecular; esto explica su capacidad para establecer interacciones con el carbofurano, un compuesto orgánico no iónico, presente en la fase acuosa del sistema. Por su parte la fracción mineral del suelo, establece interacciones dipolares fuertes con el agua y otros iones presentes en el medio, y debido a que el compuesto orgánico no es capaz de competir con la solvatación en las superficies hidrofóbicas de los coloides minerales, la adsorción debida a la fracción mineral del suelo se ve disminuida⁷. El suelo se comporta como un adsorbente dual: los minerales actúan como un adsorbente convencional (obedeciendo la adsorción en sitios activos en monocapas y multicapas) y la materia orgánica se comporta como un medio de partición¹⁴. Esto puede ser una explicación plausible para el comportamiento lineal en las isothermas de adsorción de compuestos orgánicos no iónicos, pues ésta está altamente condicionada por la afinidad del soluto para interaccionar molecularmente con la materia orgánica¹⁴.

Los resultados experimentales dan luz de este comportamiento, pues en el intervalo de concentraciones evaluadas se observa una relación lineal entre la concentración de carbofurano en la fase acuosa y la cantidad del plaguicida adsorbida en el suelo, atribuyendo su adsorción al efecto de la materia orgánica, lo que permite clasificar las isothermas obtenidas en el tipo C⁷. Este tipo de curvas, indican que el número de sitios activos en el suelo para la adsorción no varía en el rango de concentraciones evaluadas,

Tabla 6. Resultados del ajuste de los datos del equilibrio de adsorción de carbofurano en los suelos de estudio a los modelos de Freundlich y Langmuir.

Suelo	Modelo de Freundlich			Modelo de Langmuir			K _d (ml g ⁻¹)	K _{OM} (ml g ⁻¹)	K _{OC} (ml g ⁻¹)	Log K _{OC}
	K _F	n _F	R ²	Q ₀	b	R ²				
PLM	1.179	1.057	0.996	329.805	0.003	0.048	1.083	44.933	77.645	1.889
SNT	2.775	1.240	0.849	21.970	0.316	0.663	2.658	63.733	109.875	2.041

y son comunes en sistemas donde el adsorbato tiene poca afinidad hacia el adsorbente²⁶. Los investigadores reportan que el coeficiente de Freundlich está significativamente correlacionado con el CO(%) de los suelos; los resultados obtenidos en este estudio confirman esta aseveración pues el coeficiente de Freundlich fue mayor para el suelo SNT que PLM. Esto permite deducir que en el rango de concentraciones de los experimentos, la adsorción de carbofurano en suelos es principalmente controlada por el contenido de materia orgánica presente en el suelo.

En otras investigaciones, se han obtenido coeficientes de correlación R² entre 0.6 y 0.8 para el contenido de arcilla y la capacidad de intercambio catiónica respectivamente, según estudios de adsorción desarrollados en suelos ácidos⁹, sin embargo, una investigación sobre la degradación y la adsorción de carbofurano en suelos agrícolas colombianos con CO(%) entre 2.7 y 10.3%, y proporciones de arcilla entre el 6 y 16 % de la región de Cundinamarca, presentaron valores de Log K_{OC} entre 1.137 y 1.605²⁸, valores inferiores a los obtenidos en este estudio. A pesar de que dichos suelos poseían mayor contenido de carbono orgánico, esta comparación permite sugerir, que el contenido de arcilla es un factor que también determina la retención del contaminante, puesto que los contenidos de arcilla de los suelos SNT y PLM son más altos, y presentan valores de K_{OC} superiores a los encontrados en dicha investigación. Los átomos de oxígeno y nitrógeno en el carbofurano pueden establecer enlaces de hidrógeno tanto con los grupos funcionales de la materia orgánica como con los minerales arcillosos del suelo, y aunque el factor predominante sea el contenido de materia orgánica, se observa un posible efecto debido a la fracción arcillosa del suelo⁷.

Otra investigación reporta valores de Log K_{OC} entre 1.73 y 2.05 para la adsorción en suelos colombianos con CO(%) entre 1.20 y 3.79%, valores similares a los reportados en esta investigación²⁹. Una recopilación de resultados experimentales para la determinación de K_{OC} del carbofurano, reporta valores de Log K_{OC} entre 1.21 y 2.09³⁰, lo que coincide con los resultados encontrados en el estudio, y se aproxima bien a los valores estimados mediante modelos matemáticos según los datos de la Tabla 1. Una explicación al valor de K_{OC} bajo pequeños comparados con otros valores reportados en la literatura para otro tipo de plaguicidas, está relacionado con la alta solubilidad en agua del plaguicida, y se conoce que existe una correlación negativa entre la solubilidad en agua del plaguicida y su adsorción en suelos³¹. El carbofurano puede establecer interacciones moleculares polares y enlaces de hidrógeno con el solvente, originando una disminución en el valor de los coeficientes de distribución.

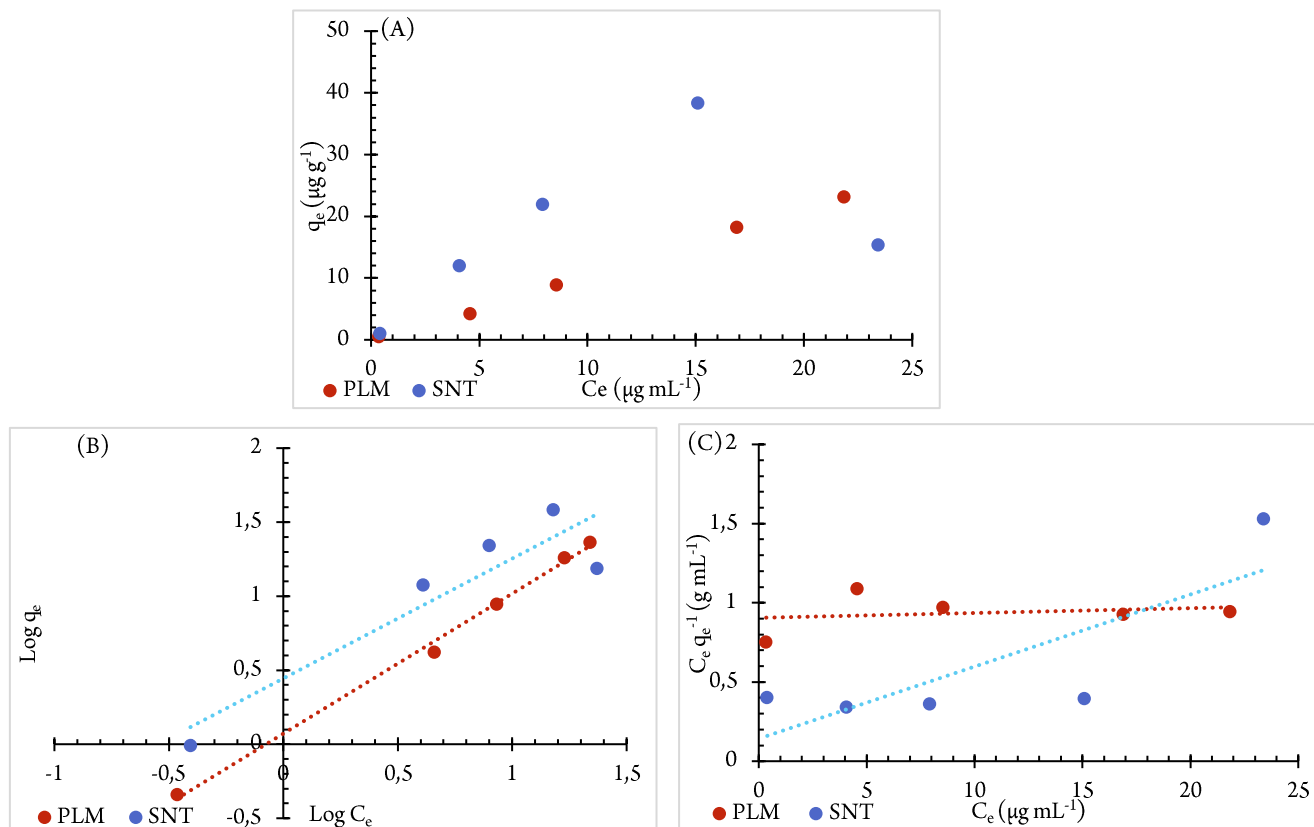


Figura 6. (A) Equilibrio de adsorción de carbofurano en los suelos de estudio. Los datos muestran el promedio de las determinaciones por duplicado. Los coeficientes de variación fueron menores al 10% en todos los casos. (B) Ajuste al modelo de Freundlich. (C) Ajuste al modelo de Langmuir.

Con el objeto de predecir el potencial de lixiviación del plaguicida en los suelos de estudio, se realizó el cálculo del índice GUS mediante la ecuación 21. Los valores obtenidos para el parámetro GUS, permiten clasificar los contaminantes según su potencial de lixiviación así: $\text{GUS} < 0$, extremadamente bajo potencial de lixiviación; $0 < \text{GUS} < 1.8$, bajo potencial de lixiviación; $1.8 < \text{GUS} < 2.8$, potencial moderado de lixiviación; $\text{GUS} > 2.8$, alto potencial de lixiviación³².

$$\text{GUS} = (4 - \log K_{OC}) \times \log DT50 \quad (11)$$

Con base al valor de DT50 reportado en la literatura, se encontraron índices GUS de 3.087 y 2.865 para los suelos PLM y SNT, encontrándose que en ambos suelos, el plaguicida tiene un alto potencial de lixiviación, y por lo tanto puede ser una fuente de contaminación de aguas subterráneas. Este resultado es soportado por los valores pequeños de K_{OC} y la elevada solubilidad del contaminante en agua, lo que facilita su lixiviación y movilidad a causa de su poca retención.

CONCLUSIONES

Los valores obtenidos para las constantes de Freundlich y K_{OC} establecen que la adsorción de carbofurano en los suelos de estudio está determinada en gran medida por el contenido de carbono orgánico en el suelo. No obstante, los resultados obtenidos dieron cuenta que la heterogeneidad del sistema de estudio contribuye a las desviaciones tan altas en los experimentos cinéticos. No obstante, se evidencia una fuerte influencia de la quimiosorción en los procesos de adsorción del carbofurano en los suelos evaluados. También, las características superficiales del suelo son un factor determinante en el estudio de la cinética de adsorción del plaguicida en el suelo. Los bajos valores de K_{OC} y la alta solubilidad en agua

permiten clasificar el carbofurano como un contaminante móvil que puede lixiviar y contaminar aguas subterráneas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Valle y a COLCIENCIAS por el apoyo brindado para la ejecución de esta investigación. Adicionalmente se agradece a los miembros del Grupo de Investigación de la Contaminación Ambiental por Metales y Plaguicidas (GICAMP) por sus aportes y contribuciones a la comprensión de los fenómenos estudiados, al Laboratorio de Análisis Industriales de la Universidad del Valle por la disposición del instrumento de análisis, al Laboratorio de Servicios Analíticos del CIAT por facilitar la recolección de las muestras y su caracterización, y al Laboratorio de Análisis de Suelos y Tejido Foliar de CENICAÑA por su apoyo en la caracterización de los suelos de estudio.

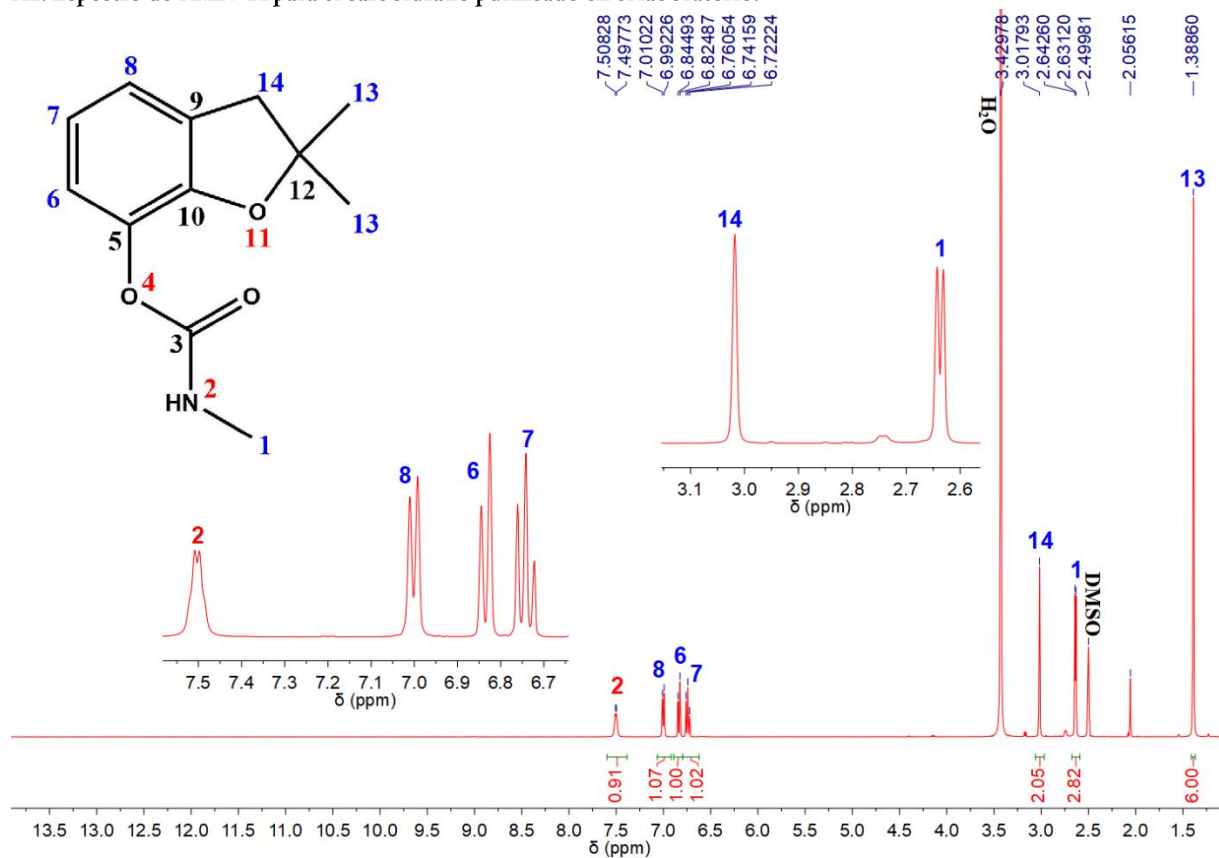
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Devi, N.; Maji, T. K. Neem Seed Oil : Encapsulation and Controlled Release - Search for a Greener Alternative for Pest Control. *Pestic. Mod. world-Pesticides Use Manag.* **2011**, 191–232.
- (2) Gupta, R. C. Carbofuran Toxicity. *J. Toxicol. Environ. Health* **1994**, 43 (4), 383–418.
- (3) Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows v.4.11. United States Environmental Protection Agency: Washington DC, USA 2012.
- (4) PPDB - Pesticides Properties DataBase <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/> (accessed Feb 27, 2018).
- (5) Barbieri, E.; Moreira, P.; Luchini, L. A.; Hidalgo, K. R.; Muñoz, A. Assessment of Acute Toxicity of Carbofuran in *Macrobrachium Olfersii* (Wiegmann, 1836) at Different

- Temperature Levels. *Toxicol. Ind. Health* **2013**, 1–8.
- (6) Roy, A.; Singh, S. K.; Bajpai, J.; Bajpai, A. K. Controlled Pesticide Release from Biodegradable Polymers. *Cent. Eur. J. Chem.* **2014**, 12 (4), 453–469.
 - (7) Pérez, E. H. Comportamiento Y Dinámica de Los Plaguicidas Organofosforados Clorpirifos Y Diazinón En Suelos Con Características Ándicas Del Humedal de Calvache, Cauca, Colombia. Predicción de Posible Contaminación., Universidad del Valle, 2009.
 - (8) Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J.; Mejuto, J. C.; García-Río, L. The Mobility and Degradation of Pesticides in Soils and the Pollution of Groundwater Resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2008**, 123 (4), 247–260.
 - (9) Bermúdez-Couso, A.; Fernández-Calviño, D.; Pateiro-Moure, M.; Nóvoa-Muñoz, J. C.; Simal-Gándara, J.; Arias-Estévez, M. Adsorption and Desorption Kinetics of Carbofuran in Acid Soils. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 190 (1–3), 159–167.
 - (10) Bermúdez-Couso, A.; Nóvoa-Muñoz, J. C.; Arias-Estévez, M.; Fernández-Calviño, D. Influence of Different Abiotic and Biotic Factors on the Metalaxyl and Carbofuran Dissipation. *Chemosphere* **2013**, 90 (10), 2526–2533.
 - (11) Jemutai-Kimosop, S.; Orata, F. O.; K' Owino, I. O.; Getenga, Z. M. The Dissipation of Carbofuran in Two Soils with Different Pesticide Application Histories within Nzoia River Drainage Basin, Kenya. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2014**, 92 (5), 616–620.
 - (12) Guo, L.; Wagenet, R. J.; Jury, W. A. Adsorption Effects on Kinetics of Aldicarb Degradation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1999**, 63 (6), 1637–1644.
 - (13) Vithanage, M.; Mayakaduwa, S. S.; Herath, I.; Ok, Y. S.; Mohan, D. Kinetics, Thermodynamics and Mechanistic Studies of Carbofuran Removal Using Biochars from Tea Waste and Rice Husks. *Chemosphere* **2016**, 150, 781–789.
 - (14) Chiou, C. T. Contaminant Sorption in Soils and Natural Solids. In *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*; John Wiley & Sons Inc.: New Jersey, 2002; pp 106–138.
 - (15) OECD. OECD 106 Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. *OECD Guidel. Test. Chem.* **2000**, No. January, 1–44.
 - (16) Tan, K. L.; Hameed, B. H. Insight into the Adsorption Kinetics Models for the Removal of Contaminants from Aqueous Solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, 74, 25–48.
 - (17) Rama Krishna, K.; Philip, L. Adsorption and Desorption Characteristics of Lindane, Carbofuran and Methyl Parathion on Various Indian Soils. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 160 (2–3), 559–567.
 - (18) Rivera, C.; Rodriguez, R. HORWITZ EQUATION AS QUALITY BENCHMARK IN ISO / IEC 17025 Horwitz Ratio (HorRat). *IIE Annu. Conf* **2010**.
 - (19) Miller, J. N.; Miller, J. C. *Estadística Y Quimiometria Para Química Analítica*, 4th ed.; Prentice-Hall: Madrid, España, 2002.
 - (20) Arias-Estévez, M.; López-Periago, E.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J. Carbofuran Sorption Kinetics by Corn Crop Soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2006**, 77 (2), 267–273.
 - (21) Howeler, R. H. Los Suelos Del Centro Internacional de Agricultura Tropical En Palmira, Colombia. Centro Internacional de Agricultura Tropical 1986.
 - (22) Martínez Burgos, R.; Herrera Saavedra, V.; Munar Vivas, Ó. Descripción de Las Características Y Propiedades de Las Unidades Cartográficas de Suelos. In *Estudio general de suelos y zonificación de tierras. Departamento del Cauca*; Instituto Geográfico Agustín Codazzi: Bogotá D.C, 2009; p 255.
 - (23) Swartz, Michael E. Krull, I. S. *Handbook of Analytical Validation*; 2012.
 - (24) Kumar, M.; Philip, L. Adsorption and Desorption Characteristics of Hydrophobic Pesticide Endosulfan in Four Indian Soils. *Chemosphere* **2006**, 62 (7), 1064–1077.
 - (25) El-Khaiary, M. I.; Malash, G. F.; Ho, Y. S. On the Use of Linearized Pseudo-Second-Order Kinetic Equations for Modeling Adsorption Systems. *Desalination* **2010**, 257 (1–3), 93–101.
 - (26) Bermúdez-Couso, A.; Fernández-Calviño, D.; Rodríguez-Salgado, I.; Nóvoa-Muñoz, J. C.; Arias-Estévez, M. Comparison of Batch, Stirred Flow Chamber, and Column Experiments to Study Adsorption, Desorption and Transport of Carbofuran within Two Acidic Soils. *Chemosphere* **2012**, 88 (1), 106–112.
 - (27) Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems. *Chem. Eng. J.* **2010**, 156, 2–10.
 - (28) Mosquera-Vivas, C. S.; Obregon-Neira, N.; Celis-Ossa, R. E.; Guerrero-Dallos, J. A.; González-Murillo, C. A. Degradación Y Termodinámica Del Proceso de Adsorción Del Carbofurano Y Oxadecil En Un Perfil de Suelo Agrícola de Colombia. *Agron. Colomb.* **2016**, 34 (1), 92–100.
 - (29) Valencia, E.; Guerrero, J.; de Yunda, A.; Martínez, M. Evaluación de La Adsorción-Desorción de 14C-Carbofuran Y Furadan 3SC En Tres Suelos de Cundinamarca (Colombia). *Rev. Colomb. Química* **2008**, 37 (1), 79–92.
 - (30) Delle, A. Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent / Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants . A Review Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent Water Systems and Sorption Coefficients Fo. **2001**, 187 (1).
 - (31) Calvet, R. Adsorption of Organic Chemicals in Soils. **1989**, 83, 145–177.
 - (32) Groundwater Ubiquity Score (GUS) <http://npic.orst.edu/envir/gus.html> (accessed Feb 28, 2018).

ANEXOS

A1. Espectro de RMN ^1H para el carbofurano purificado en el laboratorio.



A2. Espectro de RMN ^{13}C para el carbofurano purificado en el laboratorio.

