

Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación  
Facultad de Ciencias Básicas  
Departamento de Química



# ESTUDIO DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN Y PROCESOS DE ADSORCIÓN – DESORCIÓN DE BENSULFURON – METIL EN SUELOS DERIVADOS DE CENIZAS VOLCÁNICAS

Tesina para optar al grado de licenciado en educación química y pedagogía en  
química mención en educación en astronomía

Autor: Mauricio Espinoza Villanueva  
Profesores Guía. - Dra. Lizethly Cáceres – Jensen  
Dr. Jorge Rodríguez Becerra

Santiago de Chile, mayo, 2023

## INFORME DE APROBACIÓN

---

### **Tesina y examen de Título**

Se informa a la dirección del departamento de química de la facultad de ciencias básicas que la tesina y examen de título presentados por la candidata

***Mauricio Jeremías Espinoza Villanueva***

Han sido aprobados por la comisión informante de tesina y examen de título como requisito para optar al grado de licenciado en educación química y título de profesor de química con mención en educación en astronomía, en el examen de defensa de tesis rendida el día \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_, 2023.

## IDENTIFICACIÓN DE TESIS/INVESTIGACIÓN

---

Título de la tesis : Estudio de cinética de adsorción y procesos de adsorción – desorción de Bensulfurón-metil en suelos derivados de cenizas volcánicas.  
Fecha : \_\_\_\_\_  
Facultad : Facultad de ciencias básicas.  
Departamento : Química.  
Carrera : Licenciatura.  
Título y/o grado : Profesor de química con mención en educación en astronomía y licenciado en educación química.  
Profesor guía/patrocinante : Dra. Lizethly Cáceres – Jensen.

### **Autorización**

Autorizo a través de este documento, la reproducción total o parcial de este trabajo de investigación para fines académicos, su alojamiento y publicación en el repositorio institucional SIBUMCE del Sistema de Bibliotecas UMCE.



---

Mauricio Jeremías Espinoza Villanueva

Santiago de Chile, mayo, 2023

## AGRADECIMIENTOS

---

<b>1</b>	<b>RESUMEN DEL TRABAJO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>CAPÍTULOS .....</b>	<b>2</b>
2.1	INTRODUCCIÓN .....	2
2.1.1	<i>Herbicidas Sulfonilureas.</i> .....	2
2.1.2	<i>Los suelos y sus propiedades fisicoquímicas.</i> .....	6
2.2	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	22
2.3	OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	23
2.4	MARCO METODOLÓGICO .....	24
2.4.1	<i>Muestras de Suelo</i> .....	24
2.4.2	<i>Obtención de Parámetros de calidad analítica</i> .....	24
2.4.3	<i>Estudios de cinética de adsorción</i> .....	25
2.4.4	<i>Estudios de isoterma de adsorción – desorción.</i> .....	26
2.4.5	<i>Modelación de los procesos de cinética de adsorción y adsorción – desorción.</i> .....	26
2.4.6	<i>Revisión sistemática de literatura</i> .....	27
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>30</b>
3.1	PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE SDCVs.....	30
3.2	CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	30
3.2.1	<i>Modelo hiperbólico (HIP)</i> .....	30
3.2.2	<i>Modelo de pseudo-primer orden (PPO).</i> .....	30
3.2.3	<i>Modelo de pseudo-segundo orden (PSO).</i> .....	31
3.2.4	<i>Modelo de Elovich.</i> .....	31
3.2.5	<i>Modelo de difusión intrapartícula (DIP).</i> .....	32
3.2.6	<i>Modelo de No equilibrio de dos sitios.</i> .....	32
3.2.7	<i>Modelo de Boyd.</i> .....	33
3.3	MODELOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.....	34
3.4	REVISIÓN SISTEMÁTICA DE LITERATURA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE BSM EN SUELOS.....	35
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES Y PROYECCIÓN .....</b>	<b>46</b>
<b>5</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>47</b>

Uno de los principales procesos que inciden en el estudio de la dinámica medioambiental y destino ambiental de herbicidas ionizables, tales como sulfonilureas (SUs) es el proceso de adsorción. En este sentido, en la presente investigación se evaluó el proceso de cinética de adsorción y adsorción – desorción del herbicida SUs, Bensulfuron-metil (BSM) en diez suelos derivados de cenizas volcánicas (SDCVs) pertenecientes a los órdenes andisol (AND) y ultisol (ULT) a partir de: i) aplicación de modelos de cinética de adsorción: modelo hiperbólico (HIP), modelo pseudo-primer orden (PPO) y modelo pseudo-segundo orden (PSO) los cuales dan cuenta de la descripción del comportamiento cinético de adsorción en todo el intervalo de tiempo estudiado a partir de la obtención de los parámetros cinéticos: capacidad máxima de adsorción ( $q_{max}$ ), constante de velocidad de adsorción ( $k_1$  y  $k_2$  obtenidos a partir del modelo PPO y PSO, respectivamente), constante de velocidad de adsorción inicial ( $h$ ) y tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) y la aplicación de modelos mecanísticos de transporte de BSM en ambos SDCVs, tales como: modelo de Elovich, modelo de difusión intrapartícula (DIP), modelo de no equilibrio de dos sitios (NEDS) y modelo de Boyd, ii) aplicación de los principales modelos de adsorción que dan cuenta de la obtención de los principales parámetros de adsorción. En función de los modelos cinéticos de adsorción, el modelo PSO presentó el mejor ajuste ( $R^2 \geq 0,9925$ ) para predecir  $q_{m\acute{a}x}$  determinada experimentalmente, a través del modelo hiperbólico. Adicionalmente, de acuerdo con el modelo DIP, se observó que el proceso de adsorción de BSM en todos los SDCVs ocurrió en dos y tres etapas. En relación con el proceso de adsorción – desorción, el modelo de *Freundlich* describió el comportamiento de adsorción de BSM ( $R^2 \geq 0,9840$ ) obteniendo valores de  $K_{fads}$  entre 19,00 y 67,04 ( $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{mL}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ). En cuanto a los procesos de desorción de BSM evaluados en los SDCVs, estos presentaron valores de  $H \leq 0,2$  dando cuenta de un proceso irreversible entre el contaminante y la matriz del suelo debido a las fuertes interacciones con la materia orgánica (MO) del suelo y su mineralogía, tales como caolinita (CAL), haloisita (HAL), alofán (ALF) y óxidos de hierro. Finalmente, este estudio permitió identificar los potenciales descriptores del adsorbato como del adsorbente que inciden en el proceso de adsorción del contaminante como también en la dinámica del BSM en el medioambiente contribuyendo a la futura generación de modelos Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) que permitan predecir la constante de adsorción de otros tipos contaminantes orgánicos con propiedades fisicoquímicas similares.

### 2.1 INTRODUCCIÓN

---

#### 2.1.1 HERBICIDAS SULFONILUREAS.

En los últimos años, el incremento de los procesos de fabricación industrial, las prácticas agrícolas y los actuales desafíos tecnológicos han generado que el medioambiente se vea expuesto frente a diversos contaminantes emergentes tales como productos farmacéuticos, microplásticos, plaguicidas, entre otros (Souza et al., 2022).

En relación a los plaguicidas, estos son indispensables en la producción agrícola, ya que son usados para el control de plagas (Tudi et al., 2021). Estos se clasifican de acuerdo a la representación de diversos grupos químicos orgánicos e inorgánicos (Imfeld & Vuilleumier, 2012) tales como: insecticidas, nematocidas, fungicidas, rodenticidas, fumigantes del suelo y herbicidas (HBs), en donde actualmente los HBs corresponden a uno de los agroquímicos más empleados en la agricultura (Kortekamp, 2011).

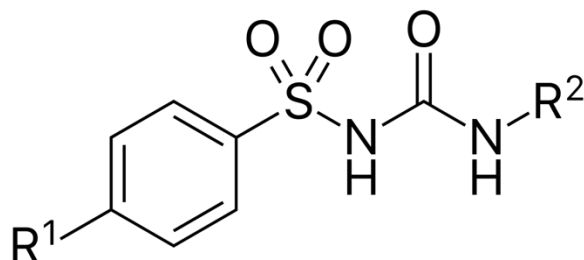
El uso de HBs para el control de malezas se ha convertido en un aspecto importante en la gestión de campos (Grey & McCullough, 2012), en donde su aplicación debe considerar factores agrónomos tales como el tipo de maleza que se pretende controlar y condiciones climáticas de la zona geográfica en donde se aplicará el contaminante (Kortekamp, 2011). Estos compuestos presentan propiedades fisicoquímicas que les permiten ingresar a la planta y comenzar su mecanismo de acción (sitio objetivo) el cual consiste en la inhibición de enzimas vegetales, las cuales son esenciales en el proceso de metabolismo de las plantas (Powles & Yu, 2010).

En cuanto a su estructura química, los HBs corresponden al grupo más amplio de agroquímicos, ya que hay 53 familias químicas diferentes para el control de malezas (Kortekamp, 2011). En relación a los grupos químicos de los HBs se encuentran: imidazolinas, organofosfatos, pirazoles, piridinas, triazinas, sulfonilureas (SUs), entre otros (Mesnage & Zaller, 2021).

Las SUs son compuestos químicos que se caracterizan por presentar un control de malezas de amplio espectro utilizando bajas tasas de uso ( $2 - 75 \text{ g ha}^{-1}$ , aproximadamente), alta selectividad de cultivos y baja toxicidad para la agronomía (Medo et al., 2020).

Su mecanismo de acción está basado en la inhibición de acetolactato sintasa generando una ruptura en el proceso de división celular de las plantas obteniendo como resultado, la descomposición de maleza (Medo et al., 2020; Russell et al., 2002).

De acuerdo con su estructura química, las SUs se caracterizan por presentar un grupo  $R_1$  el cual puede ser un grupo alifático, aromático o heterociclo conectado al puente sulfonilurea y este último se encuentra enlazado finalmente a un grupo  $R_2$  (el cual puede ser sustituido por un grupo de triazina o pirimidina) (Figura 1) (Hay, 1990; Sarmah & Sabadie, 2002).



**Fig. 1.** Estructura general de las sulfonilureas (SUs).

Las SUs son ácidos débiles, las cuales presentan valores de  $pK_a$  entre 3,3 y 5,2 (Grey & McCullough, 2012; Russell et al., 2002). Estas especies en solución acuosa se encuentran mayoritariamente en su forma neutra obteniendo valores de  $pH$  inferiores con respecto a su valor de  $pK_a$  (Sarmah & Sabadie, 2002). Sin embargo, a medida que un sistema aumenta el valor de  $pH$ , predominará la estructura aniónica de dicho contaminante (Sarmah & Sabadie, 2002). En la estructura aniónica de la especie, se genera la desprotonación de uno de los nitrógenos presentes en el grupo sulfonilurea, es decir, un ion  $H^+$  es reemplazado por un ión  $OH^-$  otorgando una carga neta negativa a la molécula (Grey & McCullough, 2012). En este sentido, una vez que este grupo químico entra en contacto con suelos agrícolas, predomina la estructura aniónica de la especie (Sarmah & Sabadie, 2002).

Adicionalmente, las SUs al ser ácidos débiles van a presentar un determinado comportamiento en función del  $pH$ , comprometiendo descriptores moleculares tales como: solubilidad y coeficiente de partición octanol – agua ( $K_{OW}$ ). En este sentido, un incremento del  $pH$  del sistema va a generar un aumento en la solubilidad de las SUs en agua, mientras que el  $K_{OW}$  comenzará a descender, obteniendo un comportamiento lipofílico a valores elevados de  $pH$  (Hay, 1990).

Por otra parte, las SUs presentan alta susceptibilidad a degradación del compuesto mediante hidrólisis química a través del enlace sulfonilurea, en donde el carbono del grupo carbonilo puede ser atacado por una molécula de agua generando como resultado, la presencia de dióxido de carbono, un grupo arilsulfonamida y aminoheterociclo (Sarmah & Sabadie, 2002). La velocidad

de esta reacción puede verse acelerada en sistemas que presenten valores de  $pH$  menor a 7,0 (Hay, 1990; Sarmah & Sabadie, 2002) como por ejemplo, la velocidad de degradación mediante hidrólisis química para algunas SUs evaluados a  $pH$  3,0 y  $pH$  7,0 es igual a 1 y >500 días, respectivamente (Sarmah & Sabadie, 2002).

Dentro de las SUs, se encuentra el compuesto químico bensulfuron–metil (BSM), el cual es un HB altamente selectivo de amplio espectro a bajas dosis de aplicación (entre 10 a 100 g ha<sup>-1</sup>), usado en pre y post-emergencia de malezas, juncias anuales y perenes, con bajos niveles de toxicidad en animales (Espinoza et al., 2009). Estas características permiten que el compuesto BSM sea un HB potencialmente considerado dentro de las aplicaciones agrícolas reemplazando otro tipo de agroquímicos con altos niveles de toxicidad para la ganadería reduciendo las cantidades de aplicación en campo (Sabater et al., 2002).

De acuerdo con las propiedades fisicoquímicas del BSM (Tabla 1) este compuesto presenta un comportamiento  $pH$ -dependiente, en donde a valores de  $pH$  ácido, el HB tendrá carácter lipofílico y la solubilidad en agua será incrementada a medida que disminuya la concentración de iones  $H^+$ . Para comprender el comportamiento y destino que presenta el BSM en suelos agrícolas es relevante estudiar las propiedades fisicoquímicas tanto de los contaminantes como de los suelos. Es por ello que resulta necesario generar un análisis químico elemental de los suelos ya que es un instrumento necesario para comprender su caracterización y comportamiento (Fassbender & Bornemisza, 1987).

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas para bensulfuron-metil (BSM).

Estructura química	Nombre del pesticida
	<p><b>bensulfuron-methyl (BSM)</b>            1-[2-(2-chloro ethoxy)phenylsulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-yl)urea</p>
	<p><b>CAS RN</b>            [82097-50-5]</p>
	<p><b>Fórmula molecular</b>            C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>S</p>
	<p><b>Masa molar</b>            410,4 g mol<sup>-1</sup></p>
	<p><b>pK<sub>a</sub><sup>b</sup></b>            5,2 (ácido débil)</p>
	<p><b>logK<sub>ow</sub><sup>c</sup></b>            155 (a pH 5,0)</p>
	<p><b>S<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>d</sup></b>            2.9 (a pH 5,0); 12.0 (a pH 6,0); 120 (a pH 7,0) mg L<sup>-1</sup></p>
	<p><b>DT<sub>50</sub><sup>e</sup></b>            2-5 días</p>

BSM Propiedades fisicoquímicas: <sup>a</sup>APPR= Dosis de aplicación (Russell et al., 2002); <sup>b</sup>pKa= Constante de disociación (Russell et al., 2002); <sup>c</sup>logK<sub>ow</sub> = Coeficiente de partición octanol/agua (Wu et al., 2009); <sup>d</sup>S<sub>H<sub>2</sub>O</sub>= Solubilidad en agua (Espinoza et al., 2009); <sup>e</sup>DT<sub>50</sub>= Tiempo de vida media en campo (Russell et al., 2002)

### 2.1.2 LOS SUELOS Y SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS.

La fase sólida de los suelos se encuentra constituida principalmente por componente inorgánicos y orgánicos en donde dentro de los compuestos inorgánicos, se encuentran los minerales primarios, los cuales se caracterizan por ser especies que no han sufrido cambios químicos desde su formación inicial.

Como resultado de los procesos de meteorización química, las rocas originales se descomponen estructuralmente y los minerales que conforman las rocas originales (minerales primarios) se transforman en minerales secundarios (Fassbender & Bornemisza, 1987). Como consecuencia de estos procesos, el suelo va conformándose con partículas de distintos tamaños y composición química. Por lo tanto, en la fase sólida mineral de un suelo común, se presentan cuatro fracciones de materiales las cuales son clasificadas de acuerdo a su tamaño, tales como: grava (> 2 mm de diámetro), arena (entre 2 y 0,05 mm), limo (0,05 y 0,002 mm) y arcilla (< 0,002 mm) (Jaramillo, 2002). Estos minerales se encuentran principalmente en las fracciones más gruesas del suelo (grava, arena y limo) (Fassbender & Bornemisza, 1987).

De acuerdo con (Jaramillo, 2002), los principales grupos de minerales primarios del suelo corresponden a silicatos, aunque también se encuentran los óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, sulfuros y fosfatos.

Los silicatos son compuestos que derivan del ácido silícico ( $H_4SiO_4$ ) en donde su unidad estructural corresponde a un tetraedro equilátero formado por un ion central de silicio y cuatro oxígenos ( $SiO_4^{4-}$ ). Según (Fassbender & Bornemisza, 1987), la mayoría de los silicatos en los suelos poseen estructura cristalina. Dentro de este tipo de especies se encuentra el cuarzo, el cual se puede presentar como la sustancia cristobalita (cristales tetragonales), siendo frecuentes en rocas volcánicas. Por lo demás, el cuarzo corresponde a una forma compacta de la sílice, generando una alta densidad específica ( $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ ), lo que explica su resistencia a la meteorización (categorizándose como un mineral inorgánico primario) y generando una acumulación en los suelos.

Por otro lado, los carbonatos derivan del ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) y son particularmente importantes porque forman suelos de buena fertilidad. En regiones con alta humedad, se genera una mayor solubilidad de los carbonatos, facilitando una meteorización más rápida con respecto a los silicatos.

Por otro lado, se encuentran los minerales secundarios, los cuales son el resultado de la descomposición de los minerales primarios o de la recombinación de especies como consecuencia del proceso de meteorización. De acuerdo con su tamaño, son del orden de las arcillas destacándose la presencia de: filosilicatos, óxidos, hidróxidos de hierro y aluminio y los alumno-silicatos no cristalinos.

Por una parte, los filosilicatos corresponden a silicatos hidratados de aluminio, magnesio, hierro y otras bases. Dentro de este grupo se encuentran: kanditas, esmectitas, vermiculitas, illitas y cloritas.

Las kanditas engloban dos de los minerales de arcilla más comunes, los cuales son: caolinita (CAL) y haloisita (HAL). Ambos minerales son dioctaédricos y presentan una fórmula química de  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  (aunque la HAL presenta un número variable de moléculas de agua adicionales).

Unas de las propiedades que presentan estos minerales corresponde a la superficie específica (SE), la cual se define como el área superficial del mineral por unidad de masa (expresada en  $m^2 g^{-1}$ ) y se relaciona directamente con la capacidad de adsorción que presenta un adsorbente, en donde a mayor superficie específica del mineral, más favorable será el proceso de adsorción (Nascimento et al., 2020).

En cuanto a la SE de la CAL ( $5 - 25 m^2 g^{-1}$ ), se puede estimar que es baja con respecto a la de otros minerales. Esta última propiedad es importante ya que es donde ocurren las reacciones entre las arcillas y otros compuestos. Los grupos OH presentes en la superficie de la CAL permite una fuerte adsorción de hidróxidos de hierro, los que de manera eficiente se unen entre sí para alcanzar un mayor tamaño (del orden de la arena). Sin embargo, esta capacidad de adsorción entre la CAL y los óxidos de hierro disminuye con el aumento del pH del sistema, llegando a ser reducida en el caso de un pH cercano de 7.0.

Adicionalmente, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) es otra propiedad de la mineralogía del suelo que incide en su comportamiento. La CIC corresponde a la cantidad de especies catiónicas adsorbidas por la matriz del suelo a un pH determinado. En este sentido, la CAL se caracteriza por presentar baja CIC ( $6 - 20 cmol(+) kg^{-1}$ ) con respecto a otros minerales (Fassbender & Bornemisza, 1987).

Por otro lado, la HAL posee cuatro moléculas de agua por unidad y su CIC ( $20 - 25 cmol(+) kg^{-1}$ ) es mayor con respecto a la CAL, en donde se ha reportado que las especies de HAL

altamente hidratadas presentan una mayor *CIC* ( $50 \text{ cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$ ) (Fassbender & Bornemisza, 1987).

Otro grupo de los filosilicatos son las esmecitas, dentro de las cuales se presenta la montmorillonita (MNT). Este tipo de material al ser de menor tamaño posee alta *SE* ( $400 - 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y su *CIC* ( $60 - 150 \text{ cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$ ) es mayor con respecto a la CAL y HAL.

Otra de las propiedades importantes de las MNT corresponde a su alta capacidad de adsorción molecular de especies orgánicas. Esta adsorción se genera mediante la interacción con los cationes cambiabiles de este mineral y con las moléculas de agua que participan en la hidratación de estos cationes (Fassbender & Bornemisza, 1987).

Adicionalmente, dentro de las esmecitas se encuentran la illita (ILLT) y la vermiculita (VMC). Por un lado, la ILLT presenta una *CIC* moderada ( $10 - 50 \text{ cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$ ) y una reducida *SE* ( $80 - 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), mientras que la VMC se caracteriza por poseer una alta *CIC* ( $100 - 150 \text{ cmol}(+) \text{ kg}^{-1}$ ).

Siguiendo con la clasificación de los minerales secundarios del suelo, se encuentran los óxidos e hidróxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al). Estas especies otorgan el color rojizo dominante a los suelos que poseen un alto contenido de estos minerales. Entre ellos se encuentra: gibbsita (GIB) ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goetita (GOE) ( $\text{FeOOH}$ ), ferrihidrita (FERH) ( $\text{Fe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y manganita ( $\text{MnOOH}$ ) (Fassbender & Bornemisza, 1987).

Finalmente, se encuentran los alumino-silicatos no cristalinos, destacándose la presencia del alofán (ALF), el cual corresponde a un mineral característico de los SDCVs. Este mineral se encuentra en suelos con baja densidad específica y alta capacidad de retención de agua. De acuerdo con su composición química, corresponde a un alumino-silicato no cristalino o poco cristalino altamente hidratado, amorfo, con una composición variable y formada por óxidos de aluminio, sílice y agua ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Fassbender & Bornemisza, 1987).

El mineral ALF presenta alta *SE* ( $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y una alta porosidad. Estas dos últimas propiedades explican la gran capacidad de adsorción que posee esta especie. Sus propiedades de cambio dependen del *pH* del medio en el cual se encuentre el mineral, es decir, en un medio fuertemente ácido predominan las cargas positivas del ALF generando una fuerte interacción con especies aniónicas, mientras que, en medios alcalinos, predominará la carga negativa del ALF lo que conlleva a una alta adsorción por especies catiónicas. La interacción

entre el ALF y especies aniónicas involucra tres reacciones las cuales son: adsorción no específica, adsorción específica y descomposición de los materiales adsorbentes causados por iones adsorbidos.

La adsorción no específica corresponde a un tipo de interacción electrostática, debido a la carga positiva que presenta la superficie del ALF. Por otro lado, la adsorción específica se refiere a la incorporación de la especie aniónica en la capa de coordinación de un átomo de Al o Fe, por lo que este tipo de aniones no son intercambiables, generando inmovilización de los aniones que ingresan al suelo con alto contenido de ALF. Este mineral también es un fuerte adsorbente de compuestos orgánicos en donde predominan las fuerzas de Van der Waals entre adsorbato – adsorbente (Fassbender & Bornemisza, 1987).

Siguiendo con los compuestos orgánicos presentes en el suelo, se encuentra la *MO* la cual está constituida por los compuestos de origen biológico de la matriz y representa un indicador de la calidad del suelo para la agricultura y procesos medioambientales (Jensen et al., 2018). De acuerdo con *Soil Science Society of America*, la *MO* del suelo corresponde a: “*fracción orgánica que incluye residuos vegetales y animales en diferentes estados de descomposición, tejidos y células de organismos que viven en el suelo y substancias producidas por los habitantes de la matriz*” (Fassbender & Bornemisza, 1987).

De acuerdo con su composición química, esta presenta formación heterogénea, destacándose la presencia de ácidos húmicos (AHs). Los AHs se clasifican de acuerdo con la solubilidad que presenten con diferentes solventes. Dentro de la clasificación de los AHs se encuentran: ácidos fúlvicos (AFs), ácidos húmicos (AHs) y Huminas.

Los AFs representan la fracción del humus extraíble por álcalis, que no es precipitable por ácidos y presentan un color amarillento – rojo. Generalmente son compuestos fenólicos de baja masa molecular y alta acidez (Jaramillo, 2002).

Por otro lado, los AHs se caracterizan por ser compuestos de alta masa molecular y baja acidez (Jaramillo, 2002) y pueden ser precipitado por ácidos como el HCl. Generalmente son polímeros de alto grado que se presentan entrelazados formando coloides esferoidales. Su *CIC*, se basa principalmente en la presencia de radicales carboxilos ( $-COOH$ ) y fenólicos ( $-OH$ ).

Finalmente, las huminas corresponden a la fracción del humus más resistente a la descomposición ya que no es soluble en medio ácido ni en medio alcalino. En cuanto a su

composición química, las huminas están formadas por la mezcla de AFs, AHs y otros componentes no solubles que provienen de las plantas y microorganismos tales como: celulosa, lignina y paredes celulares (Jaramillo, 2002). Adicionalmente, los AFs y los AHs (en solución acuosa a  $pH > 3,0$ ) se comportan como sistemas polielectrolitos con carga negativa debido a la disociación de los grupos  $COOH$  (entre  $pH 3,0$  y  $9,0$ ) y  $OH$  fenólicos (a  $pH > 9,0$ ). Esta densidad de carga superficial (DCS) es comparable con la DCS de CAL y MNT (Tosso, 1985).

En general, las características de la  $MO$  generan efectos importantes en las propiedades fisicoquímicas del suelo. Entre ellas se destacan el color, humedad, estructura,  $CIC$ ,  $pH$ , entre otras. En cuanto a su color, la acumulación de  $MO$  en el suelo le confiere un color oscuro. Esto genera un aumento en la absorción de radiación mejorando la eficiencia de los procesos químicos que actúan en el suelo. Por otro lado, la  $MO$  se caracteriza por incrementar los niveles de agua que se pueden acumular en la matriz sólida evitando una pérdida de humedad por evaporación. Esto contribuye al aumento de la actividad química y biológica del suelo. Adicionalmente la  $MO$  incrementa la  $CIC$  debido al aumento de grupos  $-COOH$  y  $-OH$  que pueden disociarse durante la humificación. Este genera que se eviten pérdidas de agroquímicos mediante un proceso de lixiviación (Jaramillo, 2002), además su presencia genera una disminución del  $pH$ , ya que los grupos funcionales presentes en los AHs liberan iones  $H^+$  lo que también genera un aumento en la solubilización de los iones  $Al^{3+}$  presentes en el suelo (Jaramillo, 2002).

Finalmente, la determinación de la  $MO$  total se encuentra basada en la cuantificación de carbono orgánico ( $CO$ ) del suelo el cual considera los restos vegetales y animales depositados en el suelo, fracción húmica en su proceso de humificación y las formas inertes del carbono elemental. Los valores de  $CO$  se expresan en porcentajes del total del suelo y de la  $MO$ . En este sentido, el  $\%MO$  se obtiene al multiplicar el  $\%CO$  por el factor convencional de Van Bemmelen basado en la generalización que estipula que la  $MO$  del suelo contiene un 58% de  $CO$  total disponible en el suelo. Este factor es equivalente a 1,724 (Fassbender & Bornemisza, 1987).

El tipo de suelo que posee el territorio nacional corresponde a SDCVs ya que son suelos predominantes en regiones del mundo con características geoquímicas dominantes por la actividad volcánica, los cuales presentan gran importancia en la economía agrícola de varios

países emergentes y en desarrollo (Jensen et al., 2018), Además son utilizados para la producción de cereales y ganadería debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas que son atribuibles directamente a las características propias de su material parental, especies no cristalinas formadas productos de los procesos de meteorización y *MO* acumulada durante la formación del suelo. (Tosso, 1985).

En Chile, estos cubren entre el 50% y 60% de los terrenos cultivables y se caracterizan por ser suelos de carga variable (SCV), es decir, presentan DCS dependiente del *pH* del sistema y de la concentración de electrólitos en solución. Esta carga puede ser originada por los compuestos inorgánicos que posee el suelo tales como GOE, FERH, GIB y ALF, e incluso la *MO* humificada y complejos de AL y Fe con humus presentan superficies anfóteras en su estructura (la cual varía en función del *pH*) otorgando la DCS a este tipo de suelos. En relación con lo anterior, los óxidos e hidróxidos que se encuentran en solución acuosa adquieren DCS por adsorción de iones  $H^+$  ( $\Gamma_{H^+}$ ) y adsorción de iones  $OH^-$  ( $\Gamma_{OH^-}$ ). Por lo tanto, cuando la densidad por  $\Gamma_{H^+}$  es igual a la densidad por  $\Gamma_{OH^-}$ , la DCS de la matriz será igual a cero. Esto corresponde al concepto llamado punto isoeléctrico (PIE), el cual se define como el *pH* del sistema al cual la DCS es igual a cero.

Entre los SDCVs que se encuentran en el territorio nacional se destacan los suelos de orden AND y ULT (ubicados en el sur de la zona mediterránea del país). Estos suelos son ricos en *MO*, presentan alta SE y su *CIC* es dependiente del pH del suelo (Casanova et al., 2013). Ambos se caracterizan por presentar un *pH* entre 4,5 y 5,5. Sin embargo, los AND poseen alto contenido de *CO* y altos valores de *SE*. Adicionalmente se destacan por su mineralogía dominante, entre ellos se encuentran: ALF, GIB, GOE y FERH, otorgándole una carga variable superficial mayor con respecto a los ULT (Jensen et al., 2019). Por otra parte, los ULT poseen menor %*CO* con respecto a los AND, pero a su vez poseen alto contenido de óxidos de hierro y arcilla (destacándose la presencia de los minerales HALL y CAL). Estos suelos presentan baja o nula carga variable superficial ya que su mineralogía dominante es de tipo cristalina (Jensen et al., 2019).

Recientes estudios publicados han reportado que las propiedades fisicoquímicas de los suelos del orden AND y ULT inciden en el comportamiento y destino de los contaminantes que ingresen al medioambiente (Caceres-Jensen et al., 2020; Canales et al., 2023; Liu et al., 2017) ya que los diferentes componentes de la matriz sólida retienen especies químicas mediante

interacciones intermoleculares entre el contaminante aplicado (adsorbato) el suelo (adsorbente) (Fassbender & Bornemisza, 1987). Con base en lo anterior, resulta necesario comprender el proceso de adsorción en sistemas heterogéneos y los modelos que pueden ser utilizados para describir las interacciones que se originan en el sistema SUs-suelo.

### 2.1.3 PROCESO DE ADSORCIÓN.

De acuerdo a (Fassbender & Bornemisza, 1987), el proceso de adsorción corresponde al proceso en donde una especie queda unida a la superficie de otro componente mediante interacciones intermoleculares. Durante este proceso, las moléculas o iones (adsorbato) comenzarán a migrar desde el medio acuoso hacia la superficie del poro (adsorbente) hasta que se establezca un equilibrio en el sistema en donde la concentración del adsorbato en solución permanezca constante ( $C_e$ ). Esto permitirá que se pueda determinar el valor de  $q_{max}$  de un adsorbente en el proceso de adsorción (Nascimento et al., 2020).

Dentro de las interacciones intermoleculares que se originan en un proceso de adsorción se encuentran: interacciones electrostáticas, formación de puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. Por una parte, si la interacción que ocurre en el sistema es de tipo electrostática, los procesos tienden a ser reversibles, es decir, el adsorbato puede desprenderse de la superficie de la cual se encuentra unida. Por otro lado, las interacciones de Van der Waals que se generan entre el adsorbato y adsorbente efectuarán procesos irreversibles en la adsorción.

En cuanto a los factores que inciden en un proceso de adsorción se encuentra la energía cinética de los componentes que participan en el sistema, la cual puede verse alterada por una variación de temperatura del sistema. En relación a lo anterior, el incremento de la energía cinética del sistema por un aumento de temperatura incidirá en una disminución de  $q_{max}$  de un adsorbente y una alteración en la velocidad de adsorción (Fassbender & Bornemisza, 1987), por lo que es imprescindible que los estudios de adsorción se realicen a temperatura constante, lo que se conoce como isothermas de adsorción. En relación con lo anterior, existen factores adicionales que incidirán en la velocidad de adsorción tales como:  $pH$  del sistema, fuerza iónica, concentración inicial del adsorbato ( $C_0$ ), tiempo de agitación del sistema, tamaño de las partículas del adsorbente y distribución del tamaño de los poros.

Seguendo con los factores que influyen en el proceso de adsorción se encuentra el tiempo de interacción entre adsorbato-adsorbente ya que el proceso de adsorción es un fenómeno dependiente del tiempo. Si lo anterior es extrapolado al sistema BSM-suelo, el tiempo de interacción entre ambos componentes impactará considerablemente en el ecosistema, influyendo en: i) la disponibilidad de BSM para las raíces de las plantas, ii) procesos de degradación microbiana y iii) potencial lixiviación como consecuencia del transporte del HB en la matriz sólida (Jensen et al., 2018).

En general, para comprender el proceso de adsorción en un sistema es necesario considerar las relaciones de equilibrio del sistema, la velocidad de adsorción, los balances de masa y energía de dicho sistema. Por lo tanto, para entender el proceso de adsorción y desorción entre un adsorbato-adsorbente, es necesario comprender el comportamiento cinético del sistema y el equilibrio de la interacción adsorbato-adsorbente.

### 2.1.3.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

Según (Nascimento et al., 2020), la cinética de adsorción se expresa como la cantidad de adsorbato removida de la fase acuosa en relación a un determinado tiempo de interacción considerando un proceso de transferencia de masa desde una solución externa hacia el interior de una partícula que se está comportando como adsorbente, en donde el adsorbato comienza a migrar desde la región de macroporo hacia la región interna del adsorbente (microporo).

El proceso de cinética de adsorción se encuentra controlado generalmente por tres etapas las cuales son: i) transferencia de masa externa (TME), ii) difusión desde la región de macroporo a microporo y iii) difusión en la superficie interna del poro.

Por una parte, la TME corresponde al proceso en donde ocurre la transferencia de moléculas desde la fase acuosa hacia la superficie externa del adsorbente por intermedio de una región líquida que envuelve al poro. En esta primera etapa, la  $C_e$  puede afectar el proceso de adsorción, es decir, un aumento de la  $C_e$  puede acelerar el proceso de TME. Por otra parte, el proceso de difusión desde la región de macroporo a microporo considera la difusión de moléculas del adsorbato de la fase acuosa hacia el interior del adsorbente. Finalmente, la difusión en la superficie interna del poro corresponde a la difusión de las moléculas totalmente adsorbidas distribuidas por todos los sitios activos del adsorbente.

En relación con lo anterior, según (Nascimento et al., 2020) varios modelos lineales pueden ser utilizados para analizar el proceso cinético de adsorción, los cuales se presentan a continuación.

#### 2.1.3.1.1 MODELO HIPERBÓLICO (HIP).

Este modelo ha sido aplicado previamente en estudios de adsorción para el sistema HBs-suelo, en donde, mediante su forma lineal se pueden obtener parámetros de adsorción ajustados a los datos experimentales a través de la siguiente ecuación (Cáceres et al., 2010):

$$q_t = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{M} \quad \text{ec (1,0)}$$

Donde  $q_t$  ( $\mu g g^{-1}$ ): capacidad de adsorción a un determinado tiempo  $t$  (min) de contacto del sistema suelo-solución para experimentos cinéticos de adsorción;  $C_0$ : concentración inicial del HB en solución;  $C_e$ : concentración en equilibrio del HB en solución;  $V/M$ : relación suelo-solución.

Este modelo considera que la cantidad adsorbida del adsorbato es obtenida mediante un balance de masa entre  $C_0$  y  $C_e$  del adsorbato. Adicionalmente esta ecuación es válida cuando la degradación del adsorbato es despreciable durante el proceso de adsorción.

#### 2.1.3.1.2 MODELO PSEUDO-PRIMER ORDEN (PPO).

Corresponde a la ecuación de Lagergren para estudiar procesos cinéticos de adsorción basado en la siguiente expresión (Cáceres et al., 2010):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{max} - q_t) \quad \text{ec (2,0)}$$

Donde  $k_1$  ( $min^{-1}$ ): constante de velocidad de adsorción;  $q_{max}$  ( $\mu g g^{-1}$ ): concentración máxima adsorbida del adsorbato;  $q_t$  ( $\mu g g^{-1}$ ): concentración adsorbida por  $g$  del adsorbente a un determinado tiempo  $t$ .

La integración de la ec (2,0) (bajo las condiciones de  $q_t = 0$  para  $t = 0$ , cuando  $q_t = q_t$  y  $t = t$ ) genera la siguiente relación matemática:

$$\text{Ln}(q_{max} - q_t) = \text{Ln}q_{max} - k_1 t \quad \text{ec (2,1)}$$

Por lo tanto, el valor de  $k_1$  puede ser determinado a partir del gráfico  $\text{Ln}(q_{max} - q_t)$  vs  $t$ .

### 2.1.3.1.3 MODELO PSEUDO-SEGUNDO ORDEN (PSO).

Mediante el modelo PSO se puede determinar la constante de velocidad de adsorción mediante la siguiente expresión matemática (Cáceres et al., 2010):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_{max}^2 k_2} + \frac{1}{q_{max}} t \quad \text{ec (3,0)}$$

Donde  $k_2 (g \mu g^{-1} min^{-1})$ : constante de velocidad de adsorción. A partir de la ecuación (3), se puede obtener  $h (g \mu g^{-1} min^{-1})$ : constante de velocidad de adsorción inicial derivada de la expresión  $q_{max}^2 k_2$  y  $t_{1/2}$ : tiempo de vida media derivado de la expresión  $1/(k_2 * q_{max}^2)$ . Los parámetros de  $q_{max}$  y  $k_2$  pueden ser obtenidos mediante la pendiente y el intercepto obtenidos a partir del gráfico  $t/q_t$  vs  $t$ .

Este modelo considera que i)  $k_2$  se encuentra en función de  $C_o$  y ii)  $q_{max}$  es proporcional a la cantidad de sitios activos disponibles en el adsorbente. Adicionalmente, el modelo PSO presenta un ajuste óptimo a bajos valores de  $C_o$  con un factor de escala de tiempo que disminuye cuando  $C_o$  aumenta.

Adicionalmente para los estudios que entregan información del mecanismo de adsorción se encuentran los modelos que se mencionan a continuación.

#### 2.1.3.1.4 MODELO DE ELOVICH.

Este modelo originalmente fue presentado en 1939 para describir el modelo PSO solo para sistemas con superficies heterogéneas. Adicionalmente, permite determinar los parámetros asociados a la velocidad de adsorción inicial y el número de sitios de adsorción disponibles, mediante la siguiente ecuación (Cáceres et al., 2010):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{ec (4,0)}$$

Donde  $\alpha$  ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ): velocidad de adsorción inicial;  $\beta$  ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1}$ ): número de sitios disponibles para el proceso de adsorción. Este último parámetro se encuentra relacionado con la cobertura de la superficie externa del poro y la energía de activación para el proceso de quimisorción.

El gráfico  $q_t$  vs  $\ln(t)$  obtenido a partir de la modelación de los datos obtenidos experimentalmente, se genera una recta la cual permite obtener los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  a través del coeficiente lineal y angular, respectivamente.

El modelo de Elovich considera que la cinética de adsorción se lleva a cabo mediante dos fases, en donde una reacción inicial rápida se encuentra asociada con el movimiento del adsorbato a sitios externos fácilmente accesibles, para luego comenzar un proceso de difusión lenta tanto fuera y dentro de los microporos del adsorbente en SDCVs.

#### 2.1.3.1.5 MODELO DIFUSIÓN-INTRAPARTÍCULA (DIP).

A través del modelo DIP se considera que la adsorción se encuentra controlada por un proceso de difusión desde la solución del adsorbato hasta el adsorbente, utilizando la siguiente relación matemática (Cáceres et al., 2010):

$$q_t = k_{int} t^{\frac{1}{2}} + C \quad \text{ec (5,0)}$$

Donde  $k_{int}$  ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{1/2}$ ): constante de velocidad de DIP;  $C$  ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ): constante relacionada con la resistencia al proceso de difusión del adsorbato. Este parámetro es

proporcional al espesor de la capa límite que representa la adsorción inicial en los sitios externos disponibles, es decir, para  $C = 0$ , la DIP será el proceso de velocidad más crítico que controla la adsorción, en donde existe una TME controlada solo por la difusión de la fase acuosa durante el proceso de adsorción. Por otra parte, cuando  $C > 0$ , la DIP no es el único paso que controla la velocidad de adsorción. Para esta última situación, existe un mayor efecto de la capa límite que indica una adsorción rápida en adsorbentes con una amplia distribución de tamaño del poro.

### 2.1.3.1.6 MODELO DE NO EQUILIBRIO DE DOS SITIOS (NEDS).

Considerando la clasificación de los procesos de no equilibrio que influyen en la adsorción, se encuentran los sitios de adsorción en dos tipos. Por un lado, los sitios de tipo 1 se caracterizan por presentar una adsorción instantánea mientras que los sitios de tipo 2 son aquellos que son dependiente del tiempo. Estos parámetros se pueden obtener mediante la ecuación utilizada para determinar la concentración relativa ( $q_t/C_0$ ) en función del tiempo la cual se expresa mediante la siguiente relación matemática (Cáceres et al., 2010):

$$\frac{q_t}{C_0} = \frac{1}{R} + \left( \frac{1}{\beta R} - \frac{1}{R} \right) \exp \left[ - \left( \frac{k_{des}}{\beta} \right) t \right] \quad \text{ec (6,0)}$$

Donde  $R (\mu g g^{-1} min^{1/2})$ : factor de retardo (proporcional a la fuerza de adsorción);  $\beta$ : fracción de reparto para sitios de tipo 1 (sitios de adsorción instantánea);  $k_{des} (h^{-1})$ : constante de velocidad de desorción de primer orden para el proceso de desorción desde los sitios de tipo 2 (sitios dependientes del tiempo).

Además de la ec (6,0) se pueden obtener los parámetros de:  $K (mL \mu g^{-1})$ : coeficiente de partición lineal de adsorción en equilibrio derivado de la expresión  $(R - 1) * V/M$ ;  $F$ : fracción de la adsorción total en los sitios de tipo 1 cuando el sistema se encuentra en equilibrio derivado de la expresión  $(\beta R - 1)/(R - 1)$ ;  $k_s$ : constante de velocidad para el proceso de TME, calculado desde la pendiente de linearización obtenida mediante el grafico que relaciona  $q_t/C_0$  vs  $t$  a los intervalos iniciales de tiempo.

### 2.1.3.1.7 MODELO DE BOYD.

Este modelo permite determinar la difusión del adsorbato en el interior de los poros del adsorbente, la cual es la etapa limitante en el proceso de adsorción. Lo anterior se puede determinar mediante la siguiente relación:

$$\frac{q_t}{q_{max}} = 6 \left( \frac{D_1}{\pi r^2} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad \text{ec (7,0)}$$

Sin embargo,  $t$  tiende a tiempos largos ya que considera el proceso de adsorción dependiente del tiempo, por lo tanto, la ec (7) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\left( 1 - \frac{q_t}{q_{max}} \right) = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left( \frac{-D_2 \pi^2}{r^2} t \right) \quad \text{ec (7.1)}$$

Donde **F**: fracción de soluto adsorbido a distintos tiempos **t (min)** derivado de la expresión  $q_t/q_{max}$ ; **Bt**: es una función de **F** donde **B** deriva de la expresión  $-D_2 \pi^2 / r^2$ .

Por lo tanto, la ec (7,1) se puede expresar de la siguiente forma:

$$(1 - F) = \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad \text{ec (7,2)}$$

En relación con **F**, se presentan las siguientes dos ecuaciones:

$$F > 0,85 \quad Ft = 0,4977 - \ln(1 - F) \quad \text{ec (7.3)}$$

$$F < 0,85 \quad Ft = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left( \frac{\pi^2 F}{3} \right)} \right)^2 \quad \text{ec (7.4)}$$

En donde el término **Bt** debe ser determinado para cada valor de **F**. Finalmente, los valores resultantes de **Bt** son graficados frente a **t**. Si a partir del gráfico obtenido se genera una recta

que intercepta en el origen es posible determinar que el proceso de difusión intraporo es una etapa limitante del proceso de adsorción durante el tiempo especificado.

Por otro lado, el coeficiente de difusión ( $D$ ) ( $cm^2 min^{-1}$ ) está relacionado con la constante de Boyd, mediante la siguiente expresión:

$$B = \frac{\pi^2 D}{d^2} \quad \text{ec (7.5)}$$

Donde  $D$  ( $cm^2 min^{-1}$ ): coeficiente de difusión;  $d$ : diámetro medio de las partículas ( $cm$ );  $B$ : constante de Boyd.

### 2.1.3.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

Por otra parte, la obtención de las isotermas de adsorción consiste en adicionar soluciones de adsorbato que poseen distintas  $C_0$  a una determinada cantidad de masa de adsorbente y proceder a agitar el sistema favoreciendo la interacción adsorbato – adsorbente. Una vez que se genera el equilibrio de adsorción es posible cuantificar  $C_e$  lo que a su vez, permite determinar  $q_{max}$  obteniendo como resultado, un gráfico que relaciona ambos parámetros, los cuales a través de su representación se puede conocer información importante sobre el mecanismo de adsorción (Nascimento et al., 2020).

Es por ello que, según (Nascimento et al., 2020) existen diferentes modelos que permiten estudiar las isotermas de adsorción, tales como: isotermas lineales, favorable, irreversible y desfavorable. Por una parte, la isoterma de forma lineal permite determinar que  $q_{max}$  es proporcional a  $C_e$ , mientras que la isoterma favorable informa que el proceso presenta una mayor  $q_{max}$  a baja  $C_e$ . Por otra parte, una isoterma irreversible informa que el valor de  $q_{max}$  es independiente de  $C_e$  mientras que una isoterma desfavorable evidencia bajos valores de  $q_{max}$  incluso considerando un alta  $C_e$ .

Dentro de las ecuaciones que permiten estudiar los procesos de isotermas de adsorción se encuentran: modelo lineal y modelo de Freundlich.

### 2.1.3.2.1 MODELO LINEAL

Corresponde a un modelo utilizado cuando el proceso de adsorción es independiente de  $C_e$ , obteniendo el parámetro del coeficiente de distribución de adsorción mediante la siguiente ecuación:

$$q_{max} = K_d C_e \quad \text{ec (8,0)}$$

Donde  $K_d$ : coeficiente de distribución lineal de la relación suelo-solución. Adicionalmente, a partir de la ec (8,0) se puede obtener el parámetro de  $K_{oc}$ : coeficiente de distribución lineal de  $CO$  del suelo derivado de la expresión  $K_{oc} = 100 * K_d / \%OC$ .

### 2.1.3.2.2 MODELO DE FREUNDLICH.

Corresponde a uno de los primeros modelos en establecer una relación entre  $q_{max}$  y  $C_e$  con base en un modelo de características empíricas para la aplicación en sistemas no ideales, en superficies heterogéneas y adsorción multicapa.

La ecuación matemática de la isoterma de Freundlich se expresa mediante la siguiente relación:

$$q_{max} = K_{f(ads)} C_e^{1/n_{(ads)}} \quad \text{ec (9,0)}$$

Donde  $1/n_{(ads)}$ : constante de no linealidad (relacionada a la heterogeneidad de la superficie);  $K_f (\mu\text{g}^{1-1/n} \text{ mL}^{1/n} \text{ g}^{-1})$ : constante de capacidad de adsorción de Freundlich. Incluso, a partir de la ec (9,0) se puede obtener el parámetro de  $K_{foc}$ : coeficiente de distribución del  $CO$  del suelo derivado de la expresión  $K_{foc} = 100 * K_{fads} / \%OC$ .

Este modelo implica que la distribución de energía para los sitios de adsorción es principalmente exponencial y no condiciona que el valor de  $q_{max}$  permanezca constante a medida que aumenta  $C_e$ .

En general, una adsorción favorable presentará valores de  $1/n$  entre 1 y 10. En este sentido, si se obtiene que la relación  $1/n < 1$ , la adsorción relativa disminuye cuando aumenta  $C_e$ , lo que indica que el proceso de adsorción se llevó a cabo primeramente en los sitios que presentan mayor energía. Por otra parte, si  $1/n = 1$ , se observará una adsorción lineal en donde todos los sitios de adsorción presentan energía similar entre sí indicando una baja heterogeneidad entre los sitios del adsorbente. Finalmente, si  $1/n > 1$  se puede considerar que hay atracción intermolecular dentro de las capas del adsorbente en donde se produjo difusión desde la región de macroporo a microporo y la naturaleza del adsorbato es monofuncional.

Adicionalmente, este modelo permite determinar la constante de equilibrio del proceso de desorción (proceso en donde el adsorbente retenido se desprende del poro del suelo para reincorporarse a la  $C_e$ ) a través de la siguiente expresión:

$$q_{des} = K_{f(des)} C_e^{1/n_{(des)}} \quad \text{ec (9,1)}$$

Donde  $q_{des}$ : concentración del adsorbato que se reincorpora a la  $C_e$ ;  $K_{f(des)}$  ( $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{ mL}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ ): constante de capacidad de desorción de Freundlich. Además, a partir de las ec (9,0 y 9,1) se puede obtener el parámetro de H: coeficiente de histéresis para la relación adsorción-desorción derivado de la expresión  $(1/n_{(des)})/(1/n_{(ads)})$ .

## 2.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

---

Las prácticas agrícolas locales han generado un incremento en la aplicación directa de HBs-SUs en matrices de suelos generando procesos físicos, químicos y biológicos entre adsorbato-adsorbente tales como: adsorción, lixiviación, volatilización, degradación, entre otros, impactando en la disponibilidad del HB en matrices medioambientales.

Por una parte, la adsorción genera una retención de las SUs y de su metabolito a través los poros del suelo debido i) condiciones climáticas (Kraemer et al., 2022) ii) interacciones intermoleculares que se generan debido a las propiedades fisicoquímicas tanto de las SUs como del suelo (Jensen et al., 2018), en donde los sitios cargados negativamente de superficies minerales arcillosas y/o *MO* inciden en la adsorción. Adicionalmente, la actividad microbiana del suelo puede generar la transformación de dicho compuesto (Kortekamp, 2011), en donde ambos procesos contribuyen a un aumento de la persistencia de los residuos presentes en la matriz del suelo impactando en la calidad del suelo (Pérez-Lucas et al., 2019). Por otra parte, la  $C_e$  de HBs-SUs que no fue adsorbida por el suelo y/o incluso el proceso de desorción (que genera un aumento de  $C_e$ ) puede comenzar a lixiviar hacia las capas inferiores del suelo hasta alcanzar las napas subterráneas contribuyendo a un potencial riesgo de contaminación medioambiental. Este proceso se ve incrementado en HBs de alta persistencia, adsorción débil, climas de altas precipitaciones con bajas temperaturas y en aplicaciones de suelos con alto contenido de arena y bajo % *MO* (Pérez-Lucas et al., 2019).

Estos procesos incidirán en el comportamiento y destino de los SUs, generando un potencial impacto medioambiental (Tudi et al., 2021), ya que la presencia de HBs-SUs en distintas matrices ambientales (aire, suelos y agua) generan riesgo para la salud humana como consecuencia del manejo agrícola no adecuado. Por lo demás, una gran cantidad de plaguicidas no se dirigen específicamente a la plaga que se desea controlar, ya que durante su aplicación se generan efectos negativos en la biota terrestre. Incluso (AL-Ahmadi, 2019) afirma que solo el 0.1% de los plaguicidas alcanzan solo el organismo objetivo, mientras que el resto provoca contaminación en el entorno ambiental.

Con base en lo anterior, para ejecutar la presente investigación se plantearon los objetivos que se exponen a continuación.

## 2.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

---

### 2.3.1 OBJETIVO GENERAL

- Estudiar el comportamiento de cinética de adsorción y procesos de adsorción-desorción de un herbicida ionizable en suelos derivados de cenizas volcánicas de carga variable.
- Analizar el comportamiento asociado a procesos de adsorción-desorción en suelos de carga variable y suelos de carga permanente mediante una revisión sistemática de literatura.
- Evaluar potenciales propiedades fisicoquímicas del sistema adsorbato (descriptores moleculares)-adsorbente (descriptores del suelo) que permitan generar un modelo predictivo de adsorción-desorción como proyecciones futuras de esta investigación.

### 2.3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Determinar parámetros asociados a procesos de cinética de adsorción, mecanismo de transporte del soluto y procesos de adsorción-desorción del bensulfuron-metil en suelos derivados de cenizas volcánicas (SDCVs) de Chile.
- Realizar una revisión sistemática de literatura de bensulfuron-metil en suelos, identificando descriptores asociados al comportamiento de adsorción-desorción, propiedades fisicoquímicas del sistema adsorbato-adsorbente, parámetros experimentales obtenidos y discusión de los resultados.
- Construir una base de datos mediante una revisión sistemática de literatura considerando el comportamiento de herbicidas ionizables en distintos adsorbentes (suelos, humus, enmiendas, etc.).

## 2.4 MARCO METODOLÓGICO

---

### 2.4.1 MUESTRAS DE SUELO

Los SDCVs que fueron estudiados experimentalmente en esta investigación son: Collipulli (COLL); Metrenco (MET); Freire (FRE); Santa Bárbara (STB); Osorno (OSN); Diguillín (DIG); Temuco (TCO); Ralún (RAL); Nueva Braunau (NBR) y Frutillar (FRU).

Los SDCVs fueron recolectados en zonas agrícolas ubicadas en el centro-sur de Chile, considerando desde 0 a 15 cm de profundidad. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente, homogenizadas y tamizadas a  $<2$  mm. Las muestras de suelo fueron analizadas siguiendo el procedimiento experimental recomendado en (Page et al., 1982) en donde i) método Walkley–Black fue usado para determinar el *CO* del suelo, ii) *CIC* fue determinado posterior a su extracción utilizando acetato de amonio y iii) el *pH* de los SDCVs fue determinado en agua y KCl utilizando una relación de suelo-solución de 1:2.5 (*w/v*) and 1:5 (*w/v*), respectivamente, iv) la conductividad eléctrica (*CE*) fue determinada utilizando una relación de suelo-solución de 1:5 (*w/v*), y finalmente v) la densidad aparente se determinó mediante los métodos descritos por Blake (1965) (Cáceres-Jensen et al., 2009)

### 2.4.2 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS DE CALIDAD ANALÍTICA

La cuantificación de BSM se realizó utilizando cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC-DAD), en donde el método analítico considera: i) columna cromatográfica MultoHigh 100 RP C<sub>18</sub> (150 mm X 4.6 mm I.D. 5  $\mu$ m), ii) composición de fase móvil equivalente a 55:45 (V/V) = Acetonitrilo; Agua (acidificada a un *pH* = 5,2), iii) velocidad de flujo equivalente a 1,1  $mL\ min^{-1}$ , iv) volumen de inyección de 20  $\mu$ L y v) temperatura de medición igual 30°C.

Para la determinación de los parámetros de calidad analítica, se prepararon diluciones a partir de la solución estándar de BSM (5  $\mu$ g  $mL^{-1}$ ) considerando niveles de concentración de 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 y 1  $\mu$ g  $mL^{-1}$ . Los parámetros de calidad analítica determinados en esta investigación fueron: límite de detección (LOD); límite de cuantificación (LOQ) y sensibilidad (S) utilizando las ecuaciones matemáticas que se expresan a continuación.

$$LOD = \frac{3S_{xy}}{m} \sqrt{\frac{N-2}{N-1}} \quad \text{ec (X)}$$

$$LOQ = \frac{10S_{xy}}{m} \sqrt{\frac{N-2}{N-1}} \quad \text{ec (X)}$$

$$S = \frac{S_{xy}}{m} \quad \text{ec (X)}$$

Donde  $m$ : pendiente de la regresión lineal,  $N$ : número total de pares de datos;  $S_{xy}$ : desviación estándar de la regresión.

### 2.4.3 ESTUDIOS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

Se mezclaron muestras en duplicado conformadas por 2,0 g de suelo seco contenidos dentro de tubos de centrifuga de 50 mL las cuales fueron contaminadas con alícuotas de 10 mL de una solución acuosa de BSM ( $5 \mu\text{g mL}^{-1}$  en  $\text{CaCl}_2$  0,01 M). El sistema fue agitado a 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 180 y 240 min las cuales fueron centrifugadas a 3200 rpm durante 20 min (Fig. 2). Posteriormente, se extrajo el sobrenadante el cual fue filtrado a través de un filtro de membrana Millipore de  $0,22 \mu\text{m}$  en relación con el tamaño de poros. La concentración de BSM en el sobrenadante se cuantificó mediante la técnica instrumental cromatográfica utilizando cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC-DAD) descrita previamente en sección 3.4.1.

#### 2.4.4 ESTUDIOS DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN – DESORCIÓN.

Se mezclaron muestras en duplicado conformadas por 2,0 g de suelo seco contenidos dentro de tubos de centrifuga de 50 mL las cuales fueron contaminadas con alícuotas de 10 mL de una solución acuosa de BSM (5; 10; 15; 20 y 25  $\mu\text{g mL}^{-1}$  en  $\text{CaCl}_2$  0,01 M. El sistema fue agitado durante 24 h (garantizando que se haya alcanzado el equilibrio entre la interacción adsorbato – adsorbente). Posteriormente se extrajo el sobrenadante el cual fue filtrado a través de un filtro de membrana Millipore de 0,22  $\mu\text{m}$  en relación con el tamaño de poros.

Para el proceso de desorción, se extrajo 5 mL (utilizando pipeta volumétrica) del sobrenadante y se agregaron 5 mL de solución acuosa de  $\text{CaCl}_2$  (0,01 M) para agitar nuevamente el sistema por 2 h y luego continuar con el proceso de centrifugación, extracción del sobrenadante y filtrado. Este procedimiento fue repetido 4 veces consecutivas para evaluar la reversibilidad del proceso de adsorción (Fig. 1). Una vez que se almacena el sobrenadante de BSM, se procedió a determinar la  $C_e$  utilizando HPLC-DAD bajo las condiciones analíticas descrita previamente en sección 3.4.1.

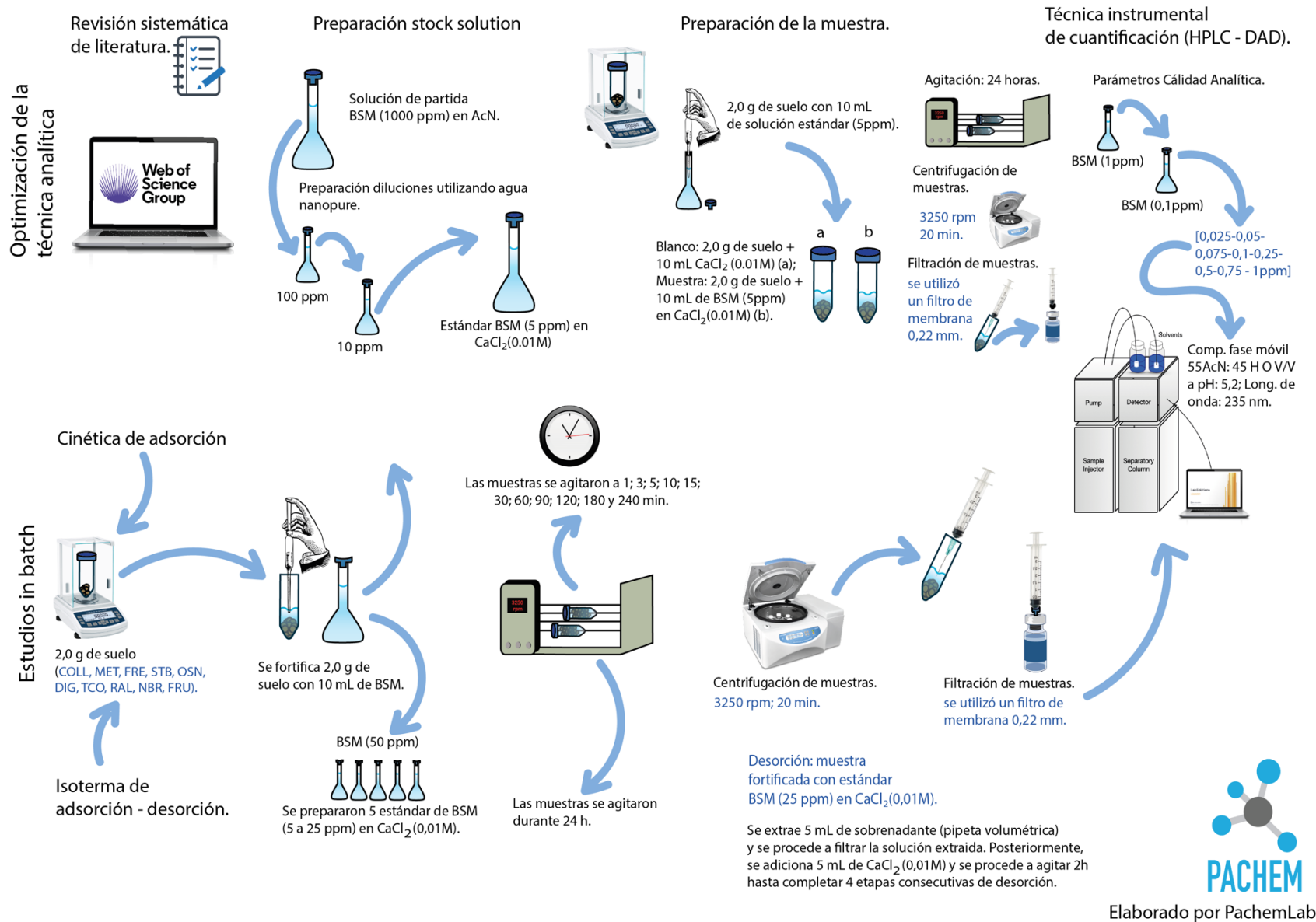
#### 2.4.5 MODELACIÓN DE LOS PROCESOS DE CINÉTICA DE ADSORCIÓN Y ADSORCIÓN – DESORCIÓN.

A partir de la obtención de los datos experimentales de acuerdo con lo señalado en la sección 3.4.2 se procedió a generar la modelación de los datos obtenidos para el estudio de cinética de adsorción utilizando i) modelo HIP, ii) modelos (lineales) cinéticos de adsorción (PPO y PSO), iii) modelos mecanísticos de transporte del soluto (modelo de Elovich; DIP; NEDS y modelo de Boyd).

Adicionalmente, a partir del procedimiento experimental descrito en la sección 3.4.3, se procedió a modelar la isotermas de adsorción de BSM en SDCVs utilizando el modelo lineal y modelo de Freundlich para los procesos de adsorción – desorción.

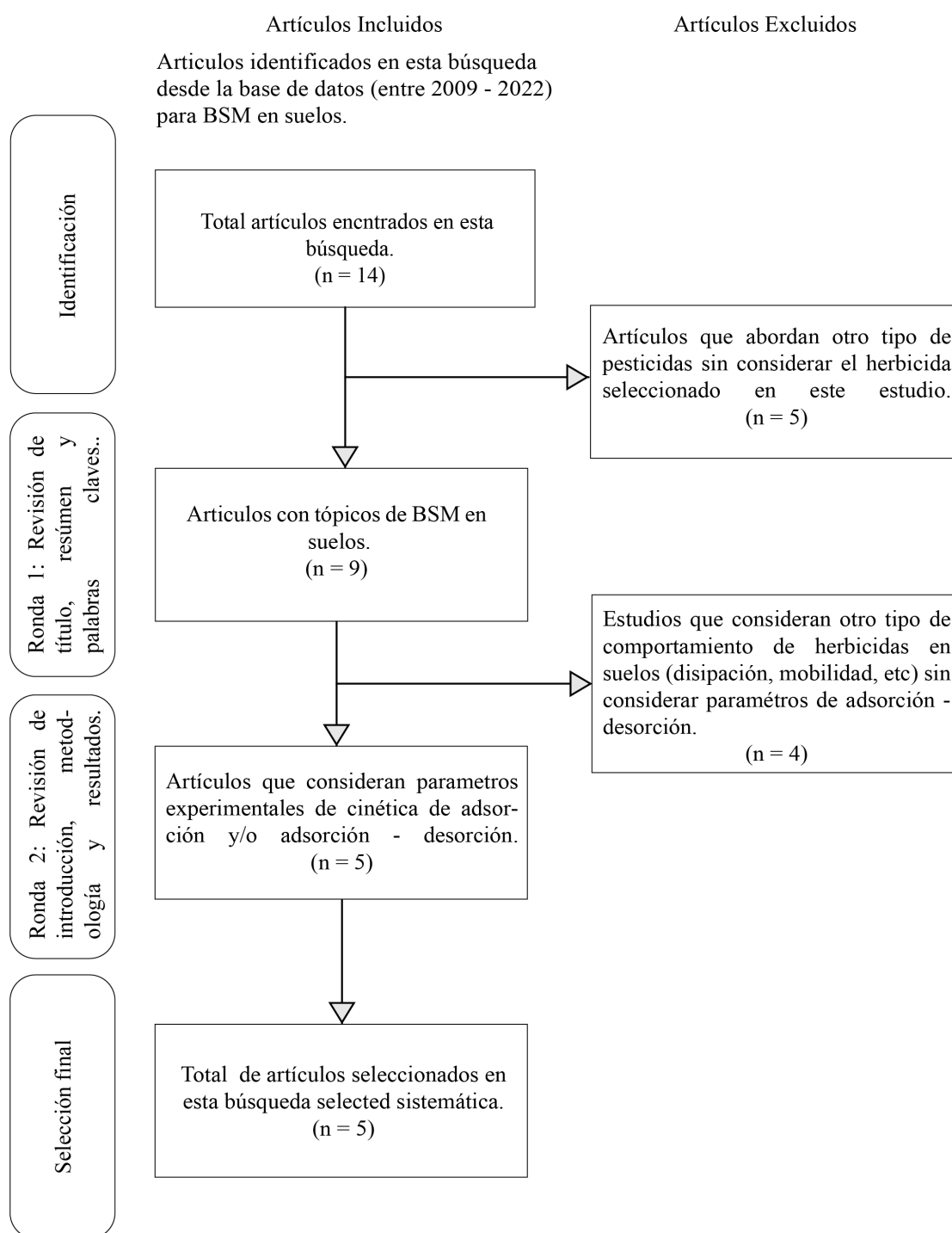
#### 2.4.6 REVISIÓN SISTEMÁTICA DE LITERATURA.

Se realizó una revisión sistemática de literatura mediante Web of Science (WoS) considerando los artículos de estudios experimentales publicados hasta el año 2022 asociados a los tópicos de cinética de adsorción y proceso de adsorción – desorción de BSM usando los términos de bensulfuron-methyl (tópicos) and \*sorption or kinetic\* or Freundlich or constant\* (tópicos) and soil\* (Todos los campos). Los resultados iniciales de la búsqueda entregaron un total de 14 artículos. A continuación se aplicó la pauta de elementos de informes preferidos para revisiones sistemáticas y metaanálisis (PRISMA) (Page et al., 2021) aplicando criterios de inclusión/exclusión (Fig. 3). Para los procesos de selección de artículos se realizaron dos rondas, en donde el primer criterio de exclusión se basa en aquellos artículos abordan otros pesticidas sin considerar estudios de BSM. Este procedimiento permitió excluir 5 artículos en la primera ronda, considerando la revisión del título, palabras claves y resumen. A continuación, se procedió a excluir aquellos estudios que abordaban comportamiento de los herbicidas tales como disipación, movilidad, degradación, etc. sin considerar parámetros empíricos de adsorción – desorción. Con base en lo anterior, fueron identificados 4 artículos que cumplían con las características para ser excluidos de la revisión sistemática durante la ronda 2. Finalmente, un total de 5 artículos de estudios empíricos fueron sometidos a un proceso de análisis cualitativo en donde se caracterizó el sistema adsorbato – adsorbente de acuerdo con sus propiedades fisicoquímicas, condiciones experimentales y los parámetros de adsorción – desorción (Fig. 3).



**Fig 2. I.** Esquema del diseño experimental analítico para la obtención y cuantificación de datos experimentales obtenidos para los estudios de cinética de adsorción y proceso de adsorción – desorción de BSM.

Revisión sistemática en Web of Science (WOS) para estudios de cinética de adsorción y adsorción - desorción de BSM en suelos.



**Fig 3.** Diagrama PRISMA de una revisión sistemática para estudios de cinética de adsorción y procesos de adsorción – desorción de BSM en suelos.

#### 3.1 PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE SDCVS.

Los SDCVs que fueron- estudiados en esta investigación presentaron  $pH$  ácido y los valores de  $PIE$  fueron inferiores con respecto a los valores de  $pH$ , en donde los suelos de tipo AND presentaron valores de  $PIE$  mayores que los suelos ULT (Tabla 2). En cuanto al contenido de  $CO$ , los suelos de tipo ULT presentaron menor  $\%CO$  con respecto a los AND. Sin embargo, los suelos ULT poseen un mayor porcentaje de minerales arcillosos destacándose la presente de CAL y HAL (Tabla 2). Adicionalmente se observó la presencia de los óxidos de Al y Fe y otro tipo de minerales tales como GOE, GIB en donde según (Mella & Kühne, 1985), estos minerales se encuentran como óxidos de Al y Fe extraíbles.

#### 3.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

##### 3.2.1 MODELO HIPERBÓLICO (HIP).

De acuerdo con el modelo HIP los valores de  $q_t$  aumentó rápidamente durante los primeros 15 minutos para luego alcanzar el equilibrio del sistema excepto para RAL el cual presentó un proceso de adsorción notoriamente dependiente del tiempo alcanzando el equilibrio a los 120 min de interacción (Fig. I.a.).

Con respecto a los valores de  $q_{max}$  que presentaron los suelos en estudio, el suelo de TCO (baja  $CIC$  (Tabla 2), alto  $\%$  adsorción lenta (Tabla 3) presentó el valor más bajo de  $q_{max}$ , mientras que los suelos de NBR y FRU (alto  $\%CO$  y alofán) presentaron los valores más altos de  $q_{max}$ , en donde FRU presentó el valor más alto de  $\%$  adsorción rápida (Tabla 3).

##### 3.2.2 MODELO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN (PPO).

Los valores de  $q_{max}$  obtenidos a partir del modelo PPO no registraron concordancia con respecto a los valores de  $q_{max}$  obtenidos de forma experimental mediante el modelo HIP (Tabla 4). Sin embargo, en cuanto a  $k_1$  obtenida mediante el modelo PPO, se obtuvieron valores similares con respecto al modelo PSO, en donde el modelo PPO registró además un elevado  $R^2$  (entre 0,8435 y 0,9805).

### 3.2.3 MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN (PSO).

En relación con el modelo PSO se obtuvieron los parámetros cinéticos en donde se describe correctamente los valores de  $q_{max}$  para todos los suelos (Tabla 3) presentando una correcta linealidad del modelo (Fig. II.b.) con valores de  $R^2$  entre 0,9925 y 1,00. En relación con lo anterior, los suelos NBR y FRU presentaron los valores más altos de  $q_{max}$ , equivalente a 39,68 y 39,22 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), respectivamente. Por otro lado, los suelos de TCO y OSN presentaron los valores más bajos de  $q_{max}$  (20,45 y 21,98  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente) (Tabla 3).

Adicionalmente, el modelo PSO permitió determinar los parámetros asociados a la velocidad de adsorción inicial y global ( $h$  y  $k_2$ ), en donde FRU y MET presentaron los más altos valores de  $h$ , mientras que, para el proceso global, los suelos que presentaron la más baja velocidad de adsorción ( $k_2$ ) fueron RAL y NBR, seguidos por TCO y FRE, con valores que oscilan entre 0,01 y 0,02  $\mu\text{g min}^{-1}$ .

Finalmente, los valores determinados para  $t_{1/2}$  registraron que el tiempo de vida media del herbicida fue mayor en RAL (7,73 min) (Tabla 3).

### 3.2.4 MODELO DE ELOVICH.

Este modelo no describe el comportamiento de BSM en suelos como OSN, DIG y NBR (Tabla 3), debido a que el modelo de Elovich es solo para superficies de adsorción heterogénea. En relación con lo anterior, el alto contenido de CO en los suelos AND o inceptisol (como es el caso de DIG) puede otorgar características superficiales homogéneas. Sin embargo, la constante de Freundlich fue similar en los suelos de COLL, FRE, TCO y FRU ( $\beta \approx 8,40 \times 10^{-1}$ ) y los valores de  $R^2 > 0,9717$ .

A partir de la ecuación lineal de Elovich, el intercepto es considerado para la cantidad adsorbida durante la etapa inicial. De acuerdo con el gráfico obtenido (Fig. III.a.) se observa un intercepto alto para cada suelo lo que indica que existe un equilibrio casi instantáneo para la adsorción de BSM durante la primera etapa de adsorción, proceso por el cual se encuentra dominado por la TME.

Por otro lado, de acuerdo con el ajuste adimensional del modelo, se determinó el parámetro  $R_E$  el cual permitió clasificar el comportamiento de BSM en los suelos de acuerdo a la zona II ( $0,1 > R_E > 0,02$ ) excepto para RAL en donde este suelo obtuvo un  $R_E = 1,2$ .

Sin embargo, de acuerdo al parámetro  $\alpha$ , no se observó relación de acuerdo con el parámetro de velocidad de adsorción inicial descrita por el modelo PSO.

### 3.2.5 MODELO DE DIFUSIÓN INTRAPARTÍCULA (DIP).

De acuerdo con los gráficos obtenidos (mediante la relación entre  $q_t$  vs  $t^{1/2}$ ) se evidencia una multilinearidad para todos los SDCVs (Fig. III.b.) en donde se observó que el proceso de adsorción global de BSM en los SDCVs ocurrió en dos etapas para los suelos COLL, MET, FRE, DIG, NBR y FRU, mientras que para los suelos STB, OSN, TCO y RAL, el proceso de adsorción contempló tres etapas (Fig. III.b.).

En relación con la primera sección lineal,  $C_1$  presentó el valor más bajo para la adsorción de BSM en RAL (Tabla 3), por lo que no se presentó una resistencia a la TME. Por lo tanto, la tasa de adsorción está controlada solo por el proceso de DIP (considerando el período inicial (15 min) además que el valor de  $k_{int\ 1}$  para la adsorción de BSM en RAL fue el valor más alto con respecto a los otros SDCVs (Tabla- 3).

Con respecto a los otros suelos en estudio,  $C_1 \neq 0$ , presentando un  $R^2 > 0,9737$ , en donde el segundo valor más bajo para  $C_1$  se presentó para la adsorción de BSM en TCO ( $12,86 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Tabla 3). En relación con lo anterior, se presentó un efecto notoriamente importante de la capa límite en el proceso de difusión de la fase acuosa del adsorbato. Por lo tanto, en primera instancia se generó un proceso de difusión de la fase acuosa dentro de la capa límite que presentan los suelos en donde el adsorbato migra de  $C_e$  hasta la superficie del poro, para luego dar paso a la TME de BSM hacia el interior de los poros.

### 3.2.6 MODELO DE NO EQUILIBRIO DE DOS SITIOS.

El modelo de NEDS permitió describir los datos los datos de cinética de adsorción de BSM en todos los suelos estudiados (Fig. III.c.) con valores de  $R^2$  entre 0,9717 y 0,9965 (Tabla 3).

De acuerdo con el gráfico, la curva obtenida en relación con la disminución de la concentración de BSM constató que se produjo un paso inicial donde la adsorción de BSM fue rápida en el suelo

de RAL (alto contenido de arena y alto contenido de  $Fe_{DCB}$ ) (Tabla 2). Incluso, el parámetro de  $k_s$  presentó el valor más alto en RAL (alto % de adsorción rápida) (Table 3).

Además, el proceso continuó con una segunda fase en donde se evidencia un aumento de adsorción de forma constante hasta que el sistema alcanzó el equilibrio. Sin embargo, en relación con el parámetro ( $k_{des}$ ) este presentó el mayor valor para el suelo de TCO (alto % de adsorción lenta y baja  $k_2$ ) (Tabla 3).

La textura del suelo presenta un rol importante en la adsorción de herbicidas ionizables, donde los óxidos de Al/Fe promueven la presencia de agregados en el suelo (Cáceres-Jensen et al., 2021). En este sentido la porosidad resultante tendrá un gran impacto mediante la interacción del sistema adsorbato, adsorbente. Sin embargo, no se encontraron resultados a través de la revisión sistemática de literatura para valores de  $k_2$  de BSM en SDCV y SDCP (Tabla 4). En este sentido, otros estudios de adsorción de herbicidas ionizables aplicados en suelos de tipo franco arenoso han indicado que el mecanismo de adsorción de glifosato se lleva a cabo mediante un proceso de no equilibrio físico en donde los agregados del suelo propician este mecanismo.

### 3.2.7 MODELO DE BOYD.

Este modelo fue utilizado para identificar si la tasa de adsorción del proceso de adsorción se encuentra controlado por el transporte externo o interno de BSM. En relación con lo anterior, tal como se observa en la (Fig. III.d.), todos los gráficos fueron lineales pasando por el origen obteniendo valores  $D_1$  entre 0,00 y 0,03 (Tabla 3).

Por lo tanto, el proceso que controla la adsorción de BSM en todos los SDCVs corresponde a un proceso de difusión intraporo (DIP) la cual es una etapa limitante del proceso de adsorción durante intervalo de tiempo en estudio. Adicionalmente, de acuerdo con la Fig. III.d., el suelo de RAL (alto % de adsorción rápida, alto contenido de arena,  $C_1 \approx 0$ ) presentó una mayor pendiente con respecto a los otros suelos.

### 3.3 MODELOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.

El modelo de Freundlich describió todos los valores para la adsorción de BSM en todos los SDCVs (Fig. IV.b.) obtenidos valores de  $R^2$  entre 0,9840 y 0,9988 (Tabla 3). En este sentido los valores de  $K_{f(ads)}$  obtenidos para el proceso de adsorción de BSM fueron entre 27,19 y 67,04 ( $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{mL}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) destacándose los valores más bajo y más alto para MET y RAL, respectivamente.

Con respecto al gráfico obtenido para la isoterma de adsorción de BSM en los suelos en estudio, se observó un solo tipo de isoterma (isoterma favorable, también llamada isoterma tipo L) (Fig. IV.b.) y sus valores de  $1/n_{fads}$  fueron entre 0,33 y 0,94, presentando coherencia con respecto a los suelos que presentaron el valor más bajo y más alto, respectivamente (MET y RAL).

Además, la tabla 3, presentó un amplio intervalo para los valores de  $K_{f(OC)}$ , presentando valores que oscilan entre 292 y 1841. En este sentido, la adsorción no solo se efectuó mediante la interacción de enlaces lipofílicos y el CO presente en los suelos de COLL y RAL, sino que además se encuentran constituyentes inorgánicos que influyen en el proceso de adsorción (Tabla 3) (Maqueda et al., 2017).

Con base en lo anterior, se ha reportado que otros pesticidas con valores  $K_{OC} \geq 1000$  han sido detectados en aguas subterráneas, según (Vereecken, 2005) debido a su débil adsorción en la matriz del suelo). En este sentido, si bien se ha reportado el valor de  $K_{OC}$  en esta investigación, no es apropiado describir la potencial lixiviación de SUs en los SDCVs ya la variabilidad del proceso de adsorción no se encuentra asociada solo a la MO del suelo ya que se ha constatado que los óxidos de Al/Fe han manifestado adsorción de SUs (Cáceres-Jensen et al., 2009; Vereecken, 2005).

La presencia dominante del contenido de arcilla, bajo %CO y mineralogía de tipo cristalina contribuyó al proceso de adsorción global de BSM en su forma aniónica en los suelos de COLL y MET (del orden ULT).

Por lo demás, la adsorción fue de carácter irreversible para todos los suelos SDCVs (Fig IV.b.1-10) obteniendo valores de  $H \approx 0$ , donde BSM presentó el valor de  $K_{des}$  más bajo en suelo COLL (alto contenido de arcilla, bajo %CO y mineralogía CAL). En este sentido, la reincorporación de BSM a la solución del suelo es insignificante debido a la retención de las moléculas de BSM en superficies con mineralogía microporosas, como también de la heterogeneidad de la estructura que posee los poros de este suelo.

Las SUs puede ser adsorbidas tanto por minerales inorgánicos como también por compuestos orgánicos. En este sentido, los ácidos orgánicos generarán un mecanismo de interacción dependiendo si el proceso es de carácter lipofílico o hidrofílico del proceso (Hyun & Lee, 2004, 2005) donde el carácter dominante será influenciado por la cantidad y calidad de componentes del suelo. Adicionalmente, la calidad de la MO del suelo presenta un rol importante en este proceso ya que su fracción de AHs puede ser un factor crítico dentro del proceso de adsorción de especies con carácter lipofílico debido a su alta reactividad (Alister et al., 2020), mientras que los HFs incidirán en la biodisponibilidad y transporte de los contaminantes debido a su gran movilidad en la fase acuosa de la matriz del suelo (Cáceres-Jensen et al., 2018; Liu et al., 2017; Worrall, 1999).

### 3.4 REVISIÓN SISTEMÁTICA DE LITERATURA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE BSM EN SUELOS.

Los resultados obtenidos de acuerdo con la revisión sistemática de literatura para el proceso de adsorción – desorción presentaron coherencia con los parámetros experimentales obtenidos en esta investigación. Si bien, en los artículos seleccionados no se registraron parámetros asociados al estudio de cinética de adsorción, si se encontraron parámetros tales como:  $K_d$ ,  $K_{(OC)}$ ,  $K_{(OM)}$ ,  $K_{f(OC)}$ ,  $K_{f(OC)}$ ,  $K_{des}$ ,  $n_{f(ads)}$ ,  $n_{f(des)}$ , %des.

Tal como se observa en la Tabla 4, los componentes que conforman los suelos tanto en SDCV como en SDCP inciden en el proceso de SUs, en donde, por una parte, los grupos *OH* presentes en la CAL ( $PIE = 4,0$ ) podrían presentar cargas positivas según el pH de la solución, generando una interacción con el BSM que se encuentra mayoritariamente en su forma aniónica debido al pH del sistema (Tabla 4).

Por otra parte, a  $pH < 5,2$  la solubilidad en agua de BSM disminuye predominando un comportamiento lipofílico de la especie lo que genera el fenómeno de adsorción con suelos con alto contenido de MO, en donde los AHs y AFs presentarán interacción con el BSM siendo retenido por los poros de la matriz sólida.

Otros estudios han indicado que la adsorción de la forma aniónica de BSM en los SDCVs (a  $pH$  cercano a 5) fue atribuida a las cargas positivas de los óxidos de Fe/Al amorfos (Tabla 4). Continuando con lo anterior, según (Espinoza et al., 2009), existe una correlación multifactorial significativa con la MO del suelo, SE de los minerales tales como HAL o CAL, describiendo el proceso global de adsorción de BSM .

**Tabla 2.** Principales propiedades fisicoquímicas y composición mineralógica de 10 suelos derivados de cenizas volcánicas (SDCVs) usados en este estudio.

Ultisol	Andisol									
	COLL*	MET	FRE	STB	OSN	DIG	TCO	RAL	NBR	FRU
<b>Clasificación</b>	Fine, Mesic, Xeric, Paleumult	Fine, Mesic, Paleumult	Medial, Mesic, Xeric, Placandept	Ashy, Medial, Mesic, Typic, Dystrandept	Medial, Mesic, Typic, Dystrandept	Medial, Thermic, Typic, Dytrandept	Medial, Mesic, Entic Dystrandep	Mesic, Umbric, Vitrandept	Ashy, Mesic, Hydric, Dystrandept	Medial, Isomesic, Typic, Placandept
<b>Coordenadas de localización</b>	36°58'S; 72°09'W	38°34'S; 72°22'W	38°57'S; 72°36'W	36°50'S; 71°55'W	40°32'S; 73°05'W	36°53'S; 72°10'W	38°56'S; 72°36'W	41°32'S; 73°05'W	41°19'S; 73°06'W	41°06'S; 73°07'W
<i>CO</i> (%)	2,1	3,2	9,8	6,0	13,0	4,3	9,4	0,4	14,6	16,5
<i>pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub></i> (1:2.5)	5,2	4,7	4,4	5,7	4,6	6,2	5,4	4,4	4,1	4,1
** $\Delta pH$	-0,3	-0,2	-0,4	-0,4	-0,6	-0,3	-0,2	-0,3	-0,2	-0,2
<i>CIC</i> (cmol <sup>+</sup> kg <sup>-1</sup> )	6,3	7,6	21,2	5,8	20,8	16,4	5,1	1,1	13,1	11,9
Arena (%)	13,7	8,0	21,3	7,2	10,1	35,5	16,1	47,3	6,2	16,3
Limo (%)	40,7	56,7	54,2	66,5	50,9	45,1	58,2	38,5	66,2	63,9
Arcilla (%)	45,7	35,3	24,5	26,3	39,1	19,4	25,7	12,9	27,6	19,7
<i>Fe<sub>PYRO</sub></i> (%)	0,7	0,8	2,2	0,3	1,4	0,4	0,7	1,8	1,8	1,0
<i>Fe<sub>OX</sub></i> (%)	0,9	1,8	2,5	1,9	2,0	1,9	2,2	1,4	3,3	0,6
<i>Fe<sub>DCB</sub></i> (%)	6,2	7,1	4,3	5,3	3,0	3,5	3,9	1,4	5,1	0,6
PIE	2,0	2,5	3,1	3,8	2,1	2,6	2,9	3,3	3,3	2,9
<b>Minerales</b>										
<b>Alofán</b>			+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++
<b><math>\alpha</math>-Cristobalita</b>	+		+		+		++	+	+	+
<b>Chlorita-AL</b>				+				++		
<b>Feldspars</b>					+		+		+	
<b>Ferrihidrita</b>			+			+	+		+	
<b>Gibbsita</b>			++	+			++		++	
<b>Goetita</b>		+								
<b>Halloysita</b>	+	+++++		++	+++	++				+
<b>Caolinita</b>	+++++									
<b>Montmorillonita</b>								+		
<b>Organo-alofánico</b>			++	+	++	+	++		++	+
<b>Plagioclase</b>					+	++		++		+
<b>Cuarzo</b>		+	+							
<b>Vermiculita</b>	+			++	+	+				++

\* COLL (Collipulli), MET (Metrengo), FRE (Freire), STB (Santa Barbara), OSN (Osorno), DIG (Diguillin), TCO (Temuco), RAL (Ralún), NBR (Nueva Braunau) and FRU (Frutillar). *Fe<sub>PYRO</sub>*, *Fe<sub>OX</sub>* y *Fe<sub>DCB</sub>* representa óxidos de Fe extraídos por soluciones de fosfato, oxalato de amonio ácido y bicarbonato de citrato de ditionita, respectivamente. +++++ Representa dominante (> 50 %), ++++ representa abundante (20 – 50 %), +++ representa común (5 – 20 %), ++ representa presente (1 – 5 %) y + representa fracción traza (< 1 %). \*\*  $\Delta pH = pH_{KCl(1:5)} - pH_{H_2O(1:2.5)}$ .

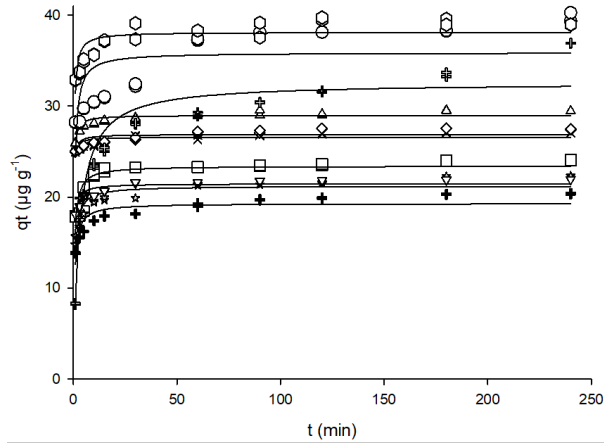
---

---

**I. Modelo hiperbólico**

---

I. a.



---

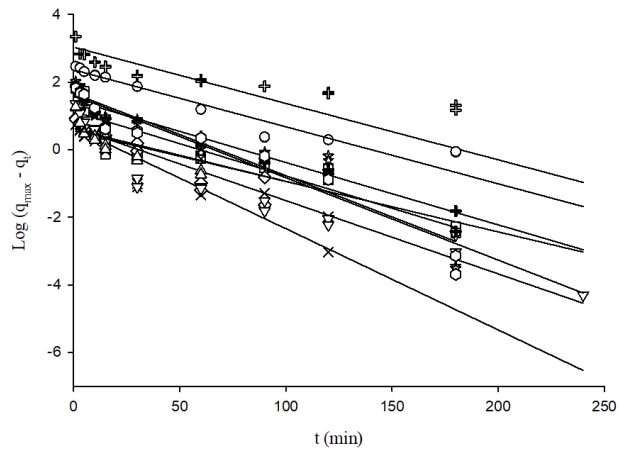
---

**II. Modelos de cinética de adsorción**

---

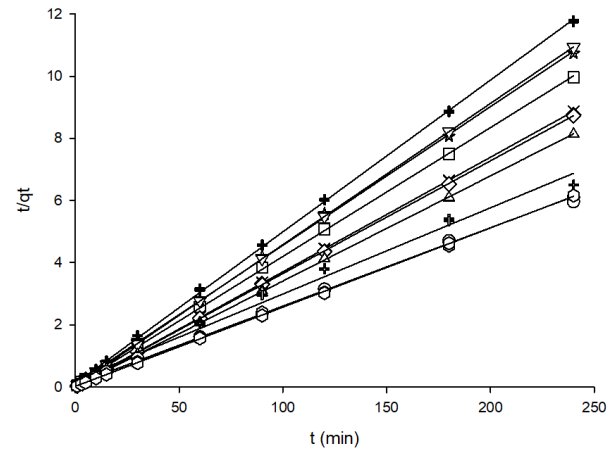
*Modelo pseudo-primer orden (PPO)*

II. a.



*Modelo pseudo-segundo orden (PSO)*

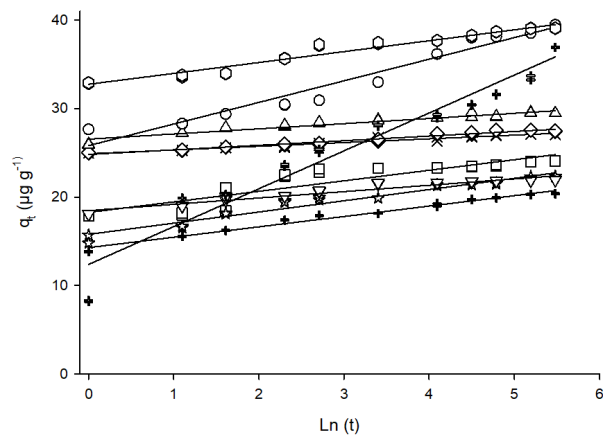
II. b.



### III. Modelos de mecanismo de transporte del soluto

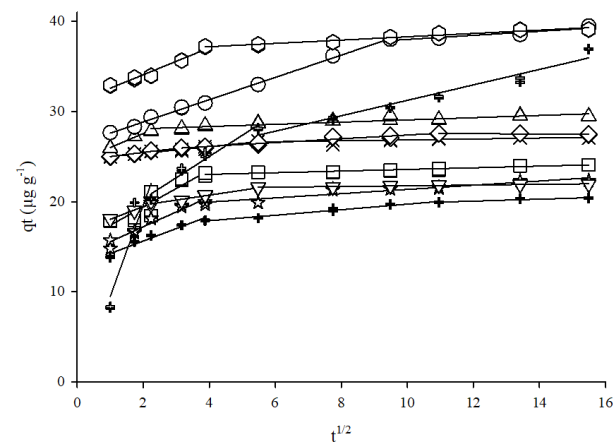
Modelo de Elovich

III. a.



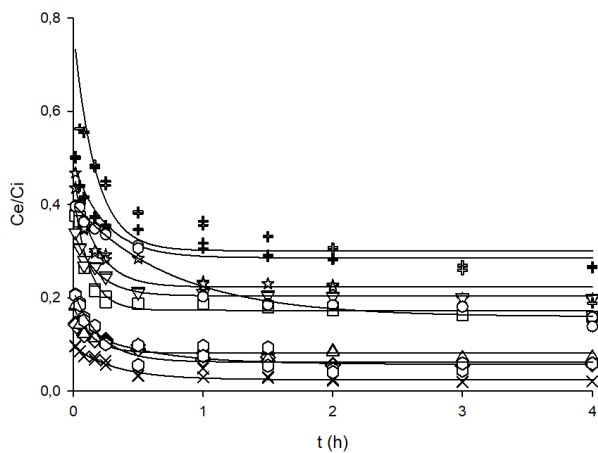
Modelo de difusión intrapartícula (DIP)

III. b.



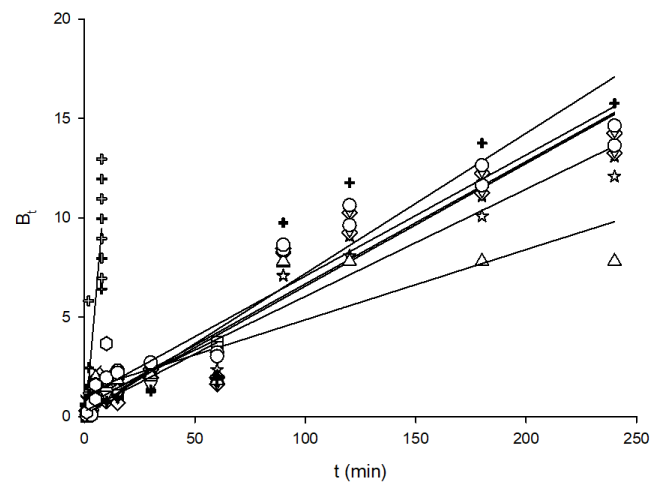
Modelo de no equilibrio de dos sitios (NEDS)

III. c.



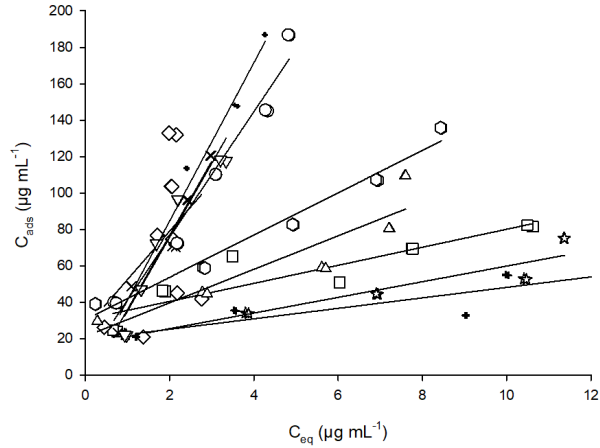
Modelo de Boyd

III. d.

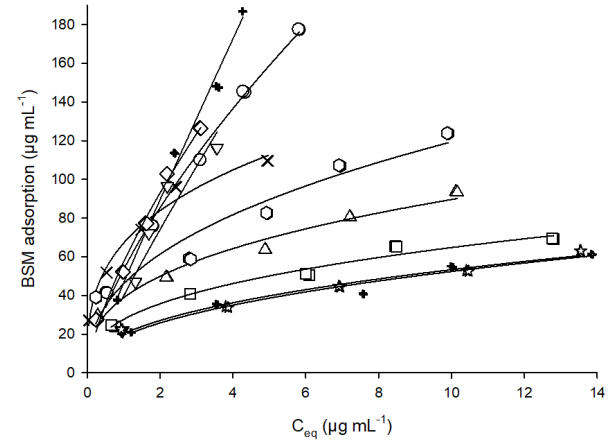


IV. Modelos de procesos de adsorción - desorción.

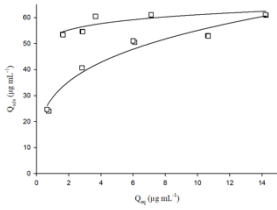
Modelo lineal  
IV. a.



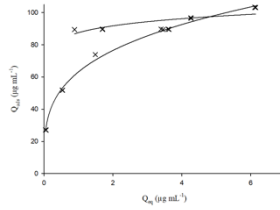
Modelo de Freundlich  
IV. b.



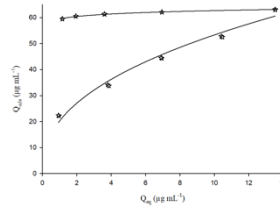
IV. b.1



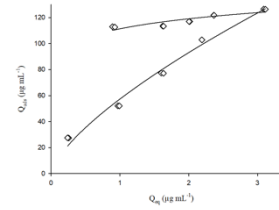
IV. b.2



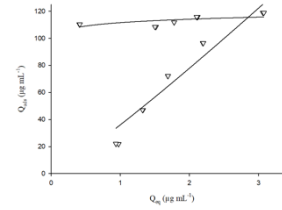
IV. b.3



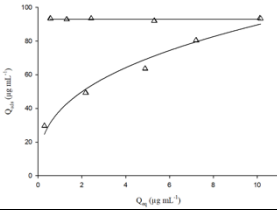
IV. b.4



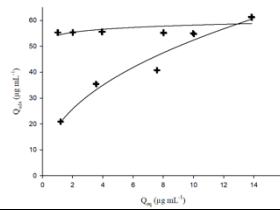
IV. b.5



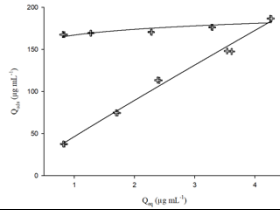
IV. b.6



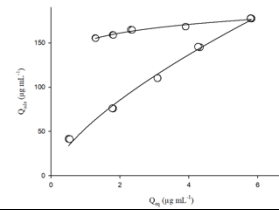
IV. b.7



IV. b.8



IV. b.9



IV. b.10

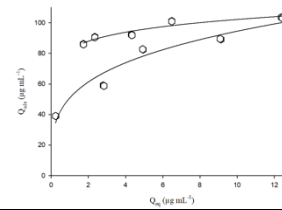


Fig. 3. I. Modelo hiperbólico; II. Modelos de cinética de adsorción: II.a. Modelo pseudo-primer orden (PPO) - II.b. Modelo pseudo-segundo orden (PSO); III. Modelos de mecanismo de transporte del soluto: III.a. Modelo de Elovich - III.b. Modelo de difusión intrapartícula (DIP) - III.c. Modelo de no equilibrio de dos sitios (NEDS) - III.d. Modelo de Boyd; VI. Modelos de procesos de adsorción - desorción: IV.a. Modelo lineal - IV.b. Modelo de Freundlich; IV.b.(1-10). Proceso de adsorción - desorción en SDCVs: COLL (□); MET (×); FRE (☆); STB (◇); OSN (▽); DIG (Δ); TCO (⊕); RAL (+); NBR (○) and FRU (◊).

**Table 3.** Parámetros para estudios de cinética de adsorción y modelos de adsorción-desorción de bensulfuron – metil (BSM).

Parámetros	COLL	MET	FRE	STB	OSN	DIG	TCO	RAL	NBR	FRU
<i>Modelo hiperbólico</i>										
$q_t = q_{max}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	24,07	27,11	22,13	27,32	21,74	29,41	20,22	36,57	39,87	39,14
<i>Modelo de cinética de adsorción</i>										
<i>Modelo de pseudo-primero orden (PPO)</i>										
$q_{max}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3,11±0,2	1,93±0,2	5,30±0,2	1,74±0,1	1,94±0,2	1,84±0,1	4,34±0,8	20,88±0,2	10,65±0,1	5,00±0,1
$k_1$ ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	0,04±0,0	0,07±0,0	0,06±0,0	0,03±0,0	0,05±0,0	0,04±0,0	0,04±0,0	0,04±0,0	0,04±0,0	0,06±0,0
$R^2$	0,8947	0,9644	0,9462	0,9039	0,9497	0,8704	0,9805	0,8435	0,9750	0,9755
<i>Modelo de pseudo-segundo orden (PSO)</i>										
$q_{max}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	24,1±0,4	27,10±0,0	22,42±0,1	27,55±0,0	21,98±0,1	29,50±0,1	20,45±0,1	35,97±0,8	39,68±0,4	39,22±0,2
$k_2$ ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	0,04±0,0	0,07±0,0	0,02±0,0	0,06±0,0	0,07±0,0	0,06±0,0	0,02±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0	0,03±0,0
$R^2$	0,9999	1,00	0,9996	1,00	1,00	0,9999	0,9999	0,9925	0,9998	0,9997
$h$ ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	20,41±0,9	52,91±2,0	10,59±0,4	45,45±1,5	31,95±1,8	49,75±1,9	9,36±0,2	4,65±0,1	12,30±1,1	51,55±1,2
$t_{1/2}$ (min)	1,18±0,2	0,51±0,1	2,12±0,1	0,61±0,1	0,69±0,0	0,59±0,1	2,18±0,1	7,73±0,1	3,23±0,3	0,76±0,0
<i>Mecanismo de transporte del soluto</i>										
<i>Modelo de Elovich</i>										
$\alpha$ ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	(5,51±0,0)10 <sup>6</sup>	(2,1±0,0)10 <sup>25</sup>	(3,2±0,1)10 <sup>5</sup>	(3,0±0,0)10 <sup>20</sup>	(1,1±0,0)10 <sup>11</sup>	(3,2±0,1)10 <sup>19</sup>	(2,2±0,0)10 <sup>5</sup>	(7,7±0,2)10 <sup>1</sup>	(1,2±0,1)10 <sup>5</sup>	(4,2±0,1)10 <sup>11</sup>
$\beta$ ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1}$ )	(8,40±0,0)10 <sup>-1</sup>	2,38±0,0	(7,88±0,0)10 <sup>-1</sup>	1,93±0,2	1,39±0,0	1,71±0,0	(8,49±0,1)10 <sup>-1</sup>	(2,34±0,0)10 <sup>-1</sup>	(4,15±0,2)10 <sup>-1</sup>	(8,05±0,1)10 <sup>-1</sup>

$R_E$	0,05	0,02	0,06	0,02	0,03	0,02	0,06	0,12	0,06	0,03
$R^2$	0,9717	0,9736	0,9776	0,9833	0,9963	0,9831	0,9917	0,9804	0,9848	0,9960
<i>Modelo de difusion intrapartícula (DIP)</i>										
$k_{int1}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2,05±0,0	0,37±0,0	1,66±0,0	0,45±0,0	1,43±0,1	1,54±0,1	1,38±0,0	10,15±0,1	1,24±0,1	1,49±0,1
$C_1$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	15,32±0,1	24,62±0,1	13,89±0,0	24,55±0,1	16,60±0,2	24,47±0,2	12,86±0,3	0,66±0,2	26,36±0,4	31,10±0,0
$R^2$	0,9737	0,9895	0,9859	0,9885	0,9861	0,9926	0,9789	0,9778	0,9748	0,9838
$k_{int2}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,09±0,0	0,05±0,0	0,23±0,0	0,21±0,0	0,55±0,0	0,12±0,0	0,31±0,0	2,35±0,0	0,23±0,0	0,18±0,0
$C_2$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	22,66±0,1	26,35±0,2	19,02±0,2	25,29±0,1	18,53±0,0	27,84±0,1	16,64±0,0	15,61±0,0	35,73±0,0	36,44±0,0
$R^2$	0,9978	0,9737	0,9599	0,9740	0,9791	0,9855	0,9828	0,9821	0,9882	0,9796
$k_{int3}$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	-	-	-	0,01±0,0	0,03±0,0	-	0,11±0,0	0,86±0,0	-	-
$C_3$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	-	-	-	27,75±0,0	21,36±0,0	-	18,79±0,0	22,68±0,1	-	-
$R^2$	-	-	-	0,9909	0,9756	-	0,9979	0,9763	-	-
<i>Modelo de no equilibrio de dos sitios (NEDS)</i>										
R	5,78	41,15	4,48	17,42	4,91	12,26	3,50	3,32	6,28	16,12
$\beta$	0,4	0,3	0,5	0,4	0,6	0,5	0,6	0,4	0,4	0,3

$k_{des}$ ( $h^{-1}$ )	3,38±0,0	0,77±0,0	2,76±0,2	0,78±0,0	3,27±0,0	3,25±0,1	2,38±0,0	2,29±0,0	0,52±0,0	1,39±0,0
K ( $mL \mu g^{-1}$ )	23,92±0,0	200,76±0,7	17,43±0,2	82,11±1,2	19,53±0,8	56,35±1,0	12,51±0,8	11,62±0,6	26,42±0,1	75,65±0,4
F	0,01±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0	0,02±0,0	0,02±0,0	0,02±0,0	0,02±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0
$k_S$ ( $h^{-1}$ )	0,26±0,0	0,07±0,0	0,24±0,0	0,08±0,0	0,14±0,0	0,10±0,0	0,20±0,0	0,48±0,0	0,24±0,0	0,15±0,0
R <sup>2</sup>	0,9965	0,9737	0,9734	0,9876	0,9728	0,9756	0,9986	0,9717	0,9895	0,9825
<i>Modelo de Boyd</i>										
$D_1$ ( $cm^2 min^{-1}$ )	0,03±0,0	0,02±0,0	0,02±0,0	0,01±0,0	0,02±0,0	0,02±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0	0,01±0,0	0,00±0,0
R <sup>2</sup>	0,8612	0,7944	0,9546	0,9122	0,9510	0,8452	0,8910	0,8265	0,9147	0,9373
<b><i>Proceso de adsorción-desorción</i></b>										
%ads	84	98	80	94	80	93	73	81	86	94
%fast ads	58	52	62	91	62	83	61	64	63	80
%slow ads	42	48	38	9	38	17	39	36	37	20
pH	4,71	5,25	5,23	5,30	4,86	5,47	5,34	3,99	3,87	3,90
<i>Modelo lineal</i>										
$K_d$ ( $mL \mu g^{-1}$ )	3,70±0,1	15,79±0,3	3,14±0,2	35,73±0,1	34,85±0,1	6,36±0,1	3,09±0,0	42,18±0,1	26,09±0,6	9,22±0,7
$K_{oc}$ ( $mL \mu g^{-1}$ )	246,66	686,52	69,77	700,58	683,33	109,65	48,28	611,30	274,63	83,81

R <sup>2</sup>	0,9152	0,8468	0,9919	0,9924	0,8735	0,9824	0,9482	0,9904	0,9974	0,9842
<i>Modelo de Freundlich</i>										
$K_{f(ads)}$ ( $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{mL}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )	27,62±0,1	67,04±0,1	20,19±0,3	57,32±0,0	39,73±0,7	38,78±0,0	19,00±0,5	46,41±0,1	53,45±0,0	46,01±0,3
1/n <sub>f(ads)</sub>	0,37	0,33	0,42	0,69	0,89	0,36	0,44	0,94	0,67	0,41
R <sup>2</sup>	0,9840	0,9860	0,9883	0,9876	0,9890	0,9918	0,9988	0,9907	0,9926	0,9942
$K_{f(oc)}$ ( $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{mL}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )	1841	292	449	1124	779	669	297	673	563	418
<i>Desorción</i>										
$K_{f(des)}$ ( $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{mL}^{1/n} \text{g}^{-1}$ )	52,9±0,0	87,6±0,0	59,5±0,0	111,4±0,0	111,6±0,0	93,0±0,1	54,2±0,0	167,2±0,1	151,8±0,1	82,4±0,5
1/n <sub>f(des)</sub>	0,06	0,07	0,02	0,09	0,03	0,00	0,03	0,06	0,09	0,09
%des	0	6	2	4	3	2	10	6	5	2
<i>Histeresis</i>										
H	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2

**Tabla 4.** Revisión sistemática para estudios de adsorción – desorción de BSM en suelos.

Bensulfuron – metil (BSM)																					
Muestra <sup>a</sup>	pH	Tipo de minerales <sup>b</sup>	Fe/Al (%) <sup>c</sup>	Tipo de MO <sup>d</sup>	Arena (%)	/	Limo (%)	/	Arcilla (%)	Condiciones experimentales <sup>e</sup>	Parametros <sup>f</sup>							Conclusiones <sup>g</sup>	Referencia <sup>h</sup>		
											$K_d$	$K_{OC}$	$K_{OM}$	$K_f$	$K_{foc}$	$K_{des}$	$n_{fads}$			$n_{fdes}$	%des
PN	4,81	ALF/CAL/HAL (%) = 6,1/-/-	2,3/3,4	%CO = 14,8	15	/	-	/	-	Adsorción: 2g de suelo seco/10 mL solución acuosa (0,5 – 5 µg mL <sup>-1</sup> ) en CaCl <sub>2</sub> (0,01 M); Tiempo de agitación: 6h.	-	139	-	21±0,3	-	-	1,6	-	-	La adsorción de la forma aniónica de BSM en los SDCVs (a pH cercano a 5) fue atribuida a las cargas positivas de los óxidos de Fe/Al amorfos. Una correlación multifactorial significativa fue establecida en donde el contenido de MO, área superficial específica y minerales tales como HAL o CAL afectaron positivamente a la adsorción de BSM describiendo el proceso global de adsorción.	(Espinoza et al., 2009)
TEM	5,49	ALF/CAL/HAL (%) = 6,7/-/-	3,1/2,9	%CO = 5,6	6	/	-	/	-		-	201	-	11±0,1	-	-	1,6	-	-		
PEM	5,23	ALF/CAL/HAL (%) = 4,8/-/-	2,1/2,0	%CO = 3,9	4	/	-	/	-		-	216	-	8±0,1	-	-	1,5	-	-		
CUD	5,17	ALF/CAL/HAL (%) = 0,7/>50/>50	0,9/1,0	%CO = 7,4	-	/	-	/	>50		-	269	-	20±0,2	-	-	1,4	-	-		
MET	5,39	ALF/CAL/HAL (%) = 1,0/>50/>50	1,9/0,5	%CO = 3,6	-	/	-	/	>50		-	284	-	10±0,1	-	-	1,8	-	-		
COLL	5,03	ALF/CAL/HAL (%) = 0,5/>50/>50	1,2/0,5	%CO = 2,5	-	/	-	/	>50		-	492	-	12±0,1	-	-	1,4	-	-		
PQR	5,0	CAL/ILLT/VMC	-/-	MOS = 13,6 (g kg <sup>-1</sup> )	25	/	50	/	26	Adsorción: 0,3 g de suelo seco/15 mL solución acuosa (en CaCl <sub>2</sub> (0,01 M) con NaN <sub>3</sub> (0,05%); Tiempo de agitación: 24h.	-	-	2429	33,1	-	-	1,3	-	-	La adsorción de BSM en el suelo decreció al incrementarse los valores de pH. Una disminución del pH promovería la existencia de BSM en su forma neutral generando un aumento del carácter hidrofóbico de la molécula, lo que podría generar un fácil acceso a los sitios de adsorción disponibles en la superficie del suelo. La movilidad de BSM aumentó con el incremento del pH del suelo y la disminución de MOS.	(Weihong et al., 2009)
BCP	6,1	CAL/ILLT/VMC	-/-	MOS = 39,8 (g kg <sup>-1</sup> )	2	/	42	/	47		-	-	494,4	19,7	-	-	1,0	-	-		
DMP	7,4	ILLT	-/-	MOS = 35,2 (g kg <sup>-1</sup> )	8	/	63	/	29		-	-	396,1	13,6	-	-	1,0	-	-		
CAL	3	-	-/-	-	-	/	-	/	-	Adsorción: 0,2 g adsorbente/4 mL solución acuosa (en CaCl <sub>2</sub> (0,1 M) a pH 5,0 con NaN <sub>3</sub> (0,05%); Tiempo de agitación: 24h a 25 ± 1 ° (con un pH ajustado a 3, 4 and 5 usando HCl (0,01 M)).	-	-	-	4,2	-	-	1,0	-	-	Los grupos OH presentes en la CAL (PIE = 4,0) podrían presentar cargas positivas o según el pH de la solución. Es por ello que a pH < 4,0 predominan las cargas positivas de la CAL mientras que a pH > 4,0 la superficie del mineral presenta cargas negativas. Por otra parte, BSM en fase acuosa a valores de pH > 5,2 se presenta en su forma aniónica. En este sentido la adsorción de BSM fue decreciendo a medida que aumentó el pH del sistema ya que tanto el adsorbato como el adsorbente se encuentran cargados negativamente lo que genera una repulsión electrostática.	(Wu et al., 2009)
CAL	4	-	-/-	-	-	/	-	/	-		-	-	-	3,2	-	-	1,0	-	-		
CAL	5	-	-/-	-	-	/	-	/	-		-	-	-	2,2	-	-	1,0	-	-		
CAL	7,2	-	-/-	-	-	/	-	/	-		-	-	-	2,0	-	-	2,4	-	-		
PPLS	5,2	-	-/-	%CO = 1,8	47	/	19	/	34	Adsorción: 10 g suelo seco/50 mL solución acuosa (0,01; 0,04; 0,1 and 0,2 – 5 mg L <sup>-1</sup> ) en CaCl <sub>2</sub> (0,01 M); Tiempo de agitación: 12h. Desorción: 12,5 g suelo seco/50 mL solución acuosa (0,12 mg L <sup>-1</sup> ) en CaCl <sub>2</sub> (0,01 M); Tiempo de agitación: 12h.	16	874	-	-	-	0,04/0,01	-	-	-	La adsorción de BSM en PPLS (pH = 5,2) fue más alta que los valores de $K_d$ reportados en previos. Cabe destacar que a pH < 5,2 la solubilidad en agua de BSM disminuye con la disminución del pH predominando un comportamiento lipofílico, es por ello que una variación en capacidad de adsorción del suelo se puede originar por la variación de la solubilidad de BSM afectando la movilidad en solución. Por otra parte, BSM mostró bajos valores para la constante de velocidad de degradación indicando que la	(Takagi et al., 2012)

degradación del HB fue por hidrólisis química.

SNTLT	5,84	AH(g kg <sup>-1</sup> )/AF(g kg <sup>-1</sup> )/%HI = 1,76/0,998/10,8	-/-	COD/COT = 0,2/16,2(g kg <sup>-1</sup> )	- / - / -	Adsorción: 5 g suelo/10 mL solución acuosa (2,5 - 20 µM) en CaCl <sub>2</sub> (0,01 M); Tiempo de agitación: 24h	11	-	-	-	-	-	0,6	0,0	6,4	A pesar de que el proceso de adsorción ha sido reportado que es dependiente del contenido de MO del suelo, en este estudio se observó una significativa correlación entre los valores de $K_d$ y CO.	(López-Piñeiro et al., 2019)
SNT	5,22	AH(g kg <sup>-1</sup> )/AF(g kg <sup>-1</sup> )/%HI = 1,13/0,764/14,8	-/-	COD/COT = 0,1/7,7(g kg <sup>-1</sup> )	- / - / -	Adsorción: 5 g suelo/10 mL solución acuosa (20 µM) en CaCl <sub>2</sub> (0,01 M); Tiempo de agitación: 24h	9,8	-	-	-	-	-	0,7	0,1	10,6	Sin embargo, los resultados muestran que la adsorción de BSM fue negativamente correlacionada con el pH del suelo.	
ST	6,24	AH(g kg <sup>-1</sup> )/AF(g kg <sup>-1</sup> )/%HI = 0,908/0,586/12,9	-/-	COD/COT = 0,6/8,6(g kg <sup>-1</sup> )	- / - / -	Desorción: 5 g suelo/10 mL solución acuosa (20 µM) en CaCl <sub>2</sub> (0,01 M); Tiempo de agitación: 24h. Post-filtrado, 5 ml de sobrenadante es extraído y se procede a filtrar la solución. A continuación, 5 mL of CaCl <sub>2</sub> (0,01M) es añadido al tubo centrífuga y se procede a agitar por 2 h hasta completar 4 fases de desorción consecutivas.	3,6	-	-	-	-	-	0,7	0,1	17	Para los estudios de desorción de BSM, se observó que el compuesto puede retenerse más débilmente en condiciones aeróbicas que en condiciones anaeróbicas. El proceso de adsorción-desorción de BSM se vio afectado por el pH y la MO del suelo, particularmente por la fracción de polaridad más fuerte de este último.	
FT	5,33	AH(g kg <sup>-1</sup> )/AF(g kg <sup>-1</sup> )/%HI = 0,984/0,639/11,4	-/-	COD/COT = 0,6/8,6(g kg <sup>-1</sup> )	- / - / -	Desorción: 5 g suelo/10 mL solución acuosa (20 µM) en CaCl <sub>2</sub> (0,01 M); Tiempo de agitación: 24h. Post-filtrado, 5 ml de sobrenadante es extraído y se procede a filtrar la solución. A continuación, 5 mL of CaCl <sub>2</sub> (0,01M) es añadido al tubo centrífuga y se procede a agitar por 2 h hasta completar 4 fases de desorción consecutivas.	14	-	-	-	-	-	0,7	0,1	7,8		

<sup>a</sup>Nombre del adsorbente = PN: Piedras Negras; TEM: Temuco; PEM: Pemehue; CUD: Cudico; MET: Metrenco; COLL: Collipulli (PN; TEM; CUD; MET; COLL: soils from Chile); PQR: Paddy field on quaternary red soil; BCP: Blue clayey paddy soil; DMP: Desalting muddy polder; CAL: Caolinita; PPLS: Paddy plow layer soil; SNTLT: Long-term sprinkler irrigation and no-tillage in fields; SNT: Sprinkler irrigation and no-tillage; ST: Aerobic with sprinkler irrigation and tillage; FT: Anaerobic with flooding and tillage.

<sup>b</sup>Tipo de mineral= ALF: A lofán; CAL: Caolinita; HAL: Haloisita; ILLT: Illita; VMC: Vermiculita; AH: Ácido húmico; AF: Ácido fúlvico; HI: Humic Index.

<sup>c</sup>Tipo de Fe/Al.

<sup>d</sup>Tipo de materia orgánica (MO) = %OM; SOM: Soil Organic Matter (humic acids/ fulvic acids and lipids); DOC: Dissolved Organic Carbon; TOC: Total Organic Carbon.

<sup>e</sup>Condiciones Experimentales para adsorción/desorción.

<sup>f</sup>Resultados (Modelos y parametros de adsorción) =  $K_d$ ,  $K_{OC}$ ,  $K_{OM}$ : modelo lineal;  $K_f$ ,  $K_{fOC}$ ,  $K_{des}$ ,  $n_{fads}$ ,  $n_{fdes}$ : modelo de Freundlich; %des: Porcentaje de desorción.

<sup>g</sup>Conclusión.

<sup>h</sup>Referencias.

#### 4 CONCLUSIONES Y PROYECCIÓN

---

Finalmente, el modelo PSO presentó el mejor ajuste describir el proceso de cinética de adsorción ( $R^2 \geq 0,9925$ ) permitiendo predecir el valor de  $q_{max}$  en todos los suelos estudiados. Adicionalmente se observaron diferencias en el grado de adsorción de BSM tanto en las etapas rápidas y lentas mediante el modelo DIP.

Considerando las propiedades fisicoquímicas de los suelos, la mineralogía dominante en estos suelos tales como CAL, HAL y óxidos de Al/Fe controlan el proceso de difusión del BSM en solución para los suelos de orden ULT, mientras que los componentes que inciden en el proceso de DIP en los suelos AND son CO y alofán. En relación con lo anterior, la TME que se lleva a cabo en la capa límite de los suelos genera el primer mecanismo de adsorción para el proceso de cinética de adsorción ya que se efectúa el paso del BSM desde la región de macroporo a microporo, para luego comenzar con el proceso de difusión hasta alcanzar el equilibrio del sistema en donde  $C_e$  permaneció constante, excepto para el proceso de adsorción en RAL donde se obtuvo  $C_1 \approx 0$ . Finalmente, este estudio permitió constatar que el proceso de adsorción fue dependiente del tiempo.

Por otra parte, el modelo de Freundlich describió el comportamiento de adsorción de BSM ( $R^2 \geq 0,9840$ ) obteniendo valores de  $K_{fads}$  entre 19,00 y 67,04 ( $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{mL}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ), obteniendo gráficos de isothermas favorable dando cuenta que el proceso de adsorción se genera en monocapa entre el adsorbato y el adsorbente, lo que permite concluir que se genera un proceso de quimisorción en el sistema BSM-suelo. Lo anterior tiene concordancia con los valores de histéresis obtenidos ( $H \approx 0$ ), en donde se generó una fuerte interacción entre el BSM y los suelos lo que produjo un proceso irreversible.

Por lo tanto, los estudios experimentales que se llevaron a cabo en esta investigación permitieron concluir que las propiedades fisicoquímicas tanto de la matriz del suelo como de los contaminantes que ingresan al medio ambiente inciden potencialmente en el proceso de adsorción y como consecuencia en la disponibilidad del contaminante en el medio ambiente, es por ello que es necesario generar estudios que permitan identificar los potenciales descriptores moleculares del sistema adsorbato-adsorbente que participen en el mecanismo de interacción, Es por ello que la generación de una generación de una base de datos contribuirá a una futura generación de modelos Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) que permitan predecir la constante de adsorción de otros tipos contaminantes orgánicos con propiedades fisicoquímicas similares.

- AL-Ahmadi, M. S. (2019). Pesticides, anthropogenic activities, and the health of our environment safety. In *Pesticides-use and misuse and their impact in the environment*. IntechOpen.
- Alister, C., Araya, M., Cordova, A., Saavedra, J., & Kogan, M. (2020). Humic Substances and their Relation to Pesticide Sorption in Eight Volcanic Soils. *Planta Daninha*, 38. [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-83582020000100221&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-83582020000100221&nrm=iso)
- Cáceres, L., Escudey, M., Fuentes, E., & Báez, M. E. (2010). Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 795-803.
- Cáceres-Jensen, L., Gan, J., Báez, M., Fuentes, R., & Escudey, M. (2009). Adsorption of Glyphosate on Variable-Charge, Volcanic Ash-Derived Soils. *Journal of Environmental Quality*, 38(4), 1449-1457. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0146>
- Cáceres-Jensen, L., Rodríguez-Becerra, J., & Escudey, M. (2018). Impact of physical/chemical properties of volcanic ash-derived soils on mechanisms involved during sorption of ionisable and non-ionisable herbicides. In D. S. Edebali (Ed.), *Advanced Sorption Process Applications* (pp. 95-149). Intech. <https://doi.org/10.5772/intechopen.81155>
- Caceres-Jensen, L., Rodriguez-Becerra, J., Escudey, M., Joo-Nagata, J., Villagra, C. A., Dominguez-Vera, V., Neira-Albornoz, A., & Cornejo-Huentemilla, M. (2020). Nicosulfuron sorption kinetics and sorption/desorption on volcanic ash-derived soils: Proposal of sorption and transport mechanisms. *Journal of hazardous materials*, 385, 121576.
- Cáceres-Jensen, L., Rodríguez-Becerra, J., Garrido, C., Escudey, M., Barrientos, L., Parra-Rivero, J., Domínguez-Vera, V., & Loch-Arellano, B. (2021). Study of Sorption Kinetics and Sorption–Desorption Models to Assess the Transport Mechanisms of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid on Volcanic Soils. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(12), 6264.
- Canales, C. P., Delgado, S., Cáceres-Jensen, L., Buason, A., Kristofersson, D., Urdiales, C., & Antilén, M. (2023). Adsorption kinetics studies of ciprofloxacin in soils derived from volcanic materials by electrochemical approaches and assessment of socio-economic impact on human health. *Chemosphere*, 321, 138144.
- Casanova, M., Salazar, O., Seguel, O., & Luzio, W. (2013). *The soils of Chile* (Vol. 10). Springer.
- Espinoza, J., Fuentes, E., & Báez, M. E. (2009). Sorption behavior of bensulfuron-methyl on andisols and ultisols volcanic ash-derived soils: Contribution of humic fractions and mineral–organic complexes. *Environmental Pollution*, 157(12), 3387-3395.
- Fassbender, H. W., & Bornemisza, E. (1987). *Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina*. Iica.
- Grey, T. L., & McCullough, P. E. (2012). Sulfonylurea herbicides' fate in soil: dissipation, mobility, and other processes. *Weed Technology*, 26(3), 579-581.
- Hay, J. V. (1990). Chemistry of sulfonylurea herbicides. *Pesticide Science*, 29(3), 247-261.
- Hyun, S., & Lee, L. S. (2004). Factors Controlling Sorption of Prosulfuron by Variable-Charge Soils and Model Sorbents. *Journal of Environmental Quality*, 33(4), 1354-1361. <http://jeq.scijournals.org/cgi/content/abstract/joenq;33/4/1354>

- Hyun, S., & Lee, L. S. (2005). Quantifying the Contribution of Different Sorption Mechanisms for 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Sorption by Several Variable-Charge Soils. *Environmental Science and Technology*, 39(8), 2522-2528. <https://doi.org/doi:10.1021/es048820p>
- Imfeld, G., & Vuilleumier, S. (2012). Measuring the effects of pesticides on bacterial communities in soil: a critical review. *European journal of soil biology*, 49, 22-30.
- Jaramillo, D. F. (2002). Introducción a la ciencia del suelo. In: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias.
- Jensen, L. C., Becerra, J. R., & Escudey, M. (2018). Impact of physical/chemical properties of volcanic ash-derived soils on mechanisms involved during sorption of ionisable and non-ionisable herbicides. In *Advanced Sorption Process Applications*. IntechOpen.
- Jensen, L. C., Neira-Albornoz, A., & Escudey, M. (2019). Herbicides mechanisms involved in the sorption kinetic of ionisable and non ionisable herbicides: impact of physical/chemical properties of soils and experimental conditions. In *Kinetic Modeling for Environmental Systems*. IntechOpen.
- Kortekamp, A. (2011). *Herbicides and environment*. BoD–Books on Demand.
- Kraemer, F. B., Castiglioni, M., Chagas, C., De Paula, R., Sainz, D., De Gerónimo, E., Aparicio, V., & Ferraro, D. (2022). Pesticide dynamics in agroecosystems: Assessing climatic and hydro-physical effects in a soybean cycle under no-tillage. *Soil and Tillage Research*, 223, 105489.
- Liu, H., Yang, X., Liu, G., Liang, C., Xue, S., Chen, H., Ritsema, C. J., & Geissen, V. (2017). Response of soil dissolved organic matter to microplastic addition in Chinese loess soil. *Chemosphere*, 185, 907-917.
- López-Piñeiro, A., Peña, D., Albarrán, Á., Sánchez-Llerena, J., Becerra, D., Fernández, D., & Gómez, S. (2019). Environmental fate of bensulfuron-methyl and MCPA in aerobic and anaerobic rice-cropping systems. *Journal of environmental management*, 237, 44-53.
- Maqueda, C., Undabeytia, T., Villaverde, J., & Morillo, E. (2017). Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils. *Science of the Total Environment*, 593, 787-795. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.202>
- Medo, J., Hricáková, N., Maková, J., Medová, J., Omelka, R., & Javoreková, S. (2020). Effects of sulfonylurea herbicides chlorsulfuron and sulfosulfuron on enzymatic activities and microbial communities in two agricultural soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 41265-41278.
- Mella, A., & Kühne, A. (1985). *Mapa de ubicación de los suelos derivados de materiales volcánicos, I: 1.000. 000*. Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA).
- Mesnage, R., & Zaller, J. G. (2021). *Herbicides: Chemistry, Efficacy, Toxicology, and Environmental Impacts*. Elsevier.
- Nascimento, R. F. d., Lima, A. C. A. d., Vidal, C. B., Melo, D. d. Q., & Raulino, G. S. C. (2020). Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.
- Page, A., Miller, R., & Keeney, D. (1982). Methods of Soil Analysis (Part 2) Chemical and Microbiological Properties (2nd Edn), Agronomy Monographs, 9. *ASA-SSA, Madison, WI, USA*, 1159.
- Pérez-Lucas, G., Vela, N., El Aatik, A., & Navarro, S. (2019). Environmental risk of groundwater pollution by pesticide leaching through the soil profile. *Pesticides-use and misuse and their impact in the environment*, 1-28.

- Powles, S. B., & Yu, Q. (2010). Evolution in action: plants resistant to herbicides. *Annual review of plant biology*, 61, 317-347.
- Russell, M. H., Saladini, J. L., & Lichtner, F. (2002). Sulfonylurea herbicides. *Pesticide Outlook*, 13(4), 166-173.
- Sabater, C., Cuesta, A., & Carrasco, R. (2002). Effects of bensulfuron-methyl and cinosulfuron on growth of four freshwater species of phytoplankton. *Chemosphere*, 46(7), 953-960.
- Sarmah, A. K., & Sabadie, J. (2002). Hydrolysis of sulfonylurea herbicides in soils and aqueous solutions: a review. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(22), 6253-6265.
- Souza, M. C. O., Rocha, B. A., Adeyemi, J. A., Nadal, M., Domingo, J. L., & Barbosa Jr, F. (2022). Legacy and emerging pollutants in Latin America: A critical review of occurrence and levels in environmental and food samples. *Science of the Total Environment*, 848, 157774.
- Takagi, K., Fajardo, F. F., Ishizaka, M., Phong, T. K., Watanabe, H., & Boulange, J. (2012). Fate and transport of bensulfuron-methyl and imazosulfuron in paddy fields: experiments and model simulation. *Paddy and water environment*, 10, 139-151.
- Tosso, J. (1985). *Suelos volcánicos de Chile*. Instituto de Investigaciones Agropecuarias.
- Tudi, M., Daniel Ruan, H., Wang, L., Lyu, J., Sadler, R., Connell, D., Chu, C., & Phung, D. T. (2021). Agriculture development, pesticide application and its impact on the environment. *International journal of environmental research and public health*, 18(3), 1112.
- Vereecken, H. (2005). Mobility and leaching of glyphosate: a review [Review]. *Pest Management Science*, 61(12), 1139-1151. <https://doi.org/10.1002/ps.1122>
- Weihong, W., Haizhen, W., Jianming, X., & Zhengmiao, X. (2009). Adsorption characteristic of bensulfuron-methyl at variable added Pb<sup>2+</sup> concentrations on paddy soils. *Journal of Environmental Sciences*, 21(8), 1129-1134.
- Worrall, F. (1999). A study of suspended and colloidal matter in the leachate from lysimeters and its role in pesticide transport. *Journal of Environmental Quality*, v. 28(no. 2), pp. 595-604-1999 v.1928 no.1992. <https://doi.org/10.2134/jeq1999.00472425002800020025x>
- Wu, W.-H., Xu, J.-M., Feng, Z.-S., & Xie, Z.-M. (2009). Adsorption of bensulfuron-methyl on kaolinite as influenced by Pb contamination. *Journal of Soils and Sediments*, 9, 476-481.