



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORA EN QUIMICA

Interacción de plaguicidas utilizados en la región semiárida pampeana con
minerales constituyentes del suelo

Carolina V. Waiman

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2014

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre el 30 de junio de 2009 y el 12 de diciembre de 2013, bajo la dirección de la Dra. Graciela P. Zanini.

Bioq. Carolina Waiman



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/..../..... , mereciendo la calificación de..... (.....)

Agradecimientos

Ésta es la página que primero se lee pero es la última que se escribe [Avena, 2013]. Motivos me sobran para agradecer, realmente son muchas las personas que hicieron posible la realización de esta tesis. En primer lugar agradezco a mi directora, la Dra. Graciela Zanini, por su apoyo, paciencia, buena predisposición, por todo lo que me enseñó y fundamentalmente, por creer en mí. También agradezco al Dr. Marcelo Avena, por compartir sus conocimientos (académicos y no tan académicos; ej. sungutrule), discutir resultados, por ayudarme con mis proyectos. Fue un placer haber trabajado con ustedes dos.

A mi mejor amigo, Felipe (mi perro). A mi esposo y compañero Andrés, por su incondicionalidad y cariño. A mi mamá (Larry) por hacerme el aguante en todas las cosas que hago, por sus consejos y por escuchar todas las clases que preparé para los concursos docentes. A mi papá por ayudarme en todo lo que le pido. A mis hermanos y hermanas: Sergio, Javi, Mariana y la Pame. A mis abuelas Neli, Cornelia y Titina, a mis suegros (Susi y Silvito), a Diego, Simoncito, y Betu.

A mis compañeros del Departamento de Química y de INQUISUR, con los que compartí muchos momentos. A Mariana E., Nanci, Maxi, Fortu, Eli, Nacho, Silvi, Manuel, Cris, Pilar, Lidia. En especial a Ro, Cari y Vir que me han ayudado mucho y porque las quiero mucho. Muchas gracias a Olga Pieroni y a la gente de orgánica que me han tratado muy bien cada vez que iba a medir en el IR, a Valeria Springer por su solidaridad (y por darme asilo en Estocolmo), al grupo de investigación de agronomía y a la cátedra de Química General para Ingeniería de la Dra. Verónica Lassalle por dejarme unos días libres para terminar de escribir esta tesis.

Muchos profesores son los que me ayudaron, ya sea en docencia como en investigación; entre ellos la Dra. Elsa Rueda, las Dras. Mariana Álvarez y Mariana Dennehy con quienes compartí una de las cátedras más lindas del área; la Dra. Silvia Acebal por compartir sus conocimientos de química inorgánica en los sistemas naturales, también agradezco al Dr. Alberto Regazzoni quien me dedicó mucho

tiempo para explicarme adsorción y ATR-FTIR (yo le expliqué qué era hacer pogo), al Dr. Mariano Garrido por ayudarme con el análisis quimiométrico de mis resultados, al Dr. Per Persson y su grupo en la ciudad de Umeå por hacerme sentir como en casa estando muy lejos de casa. To Janice Kenney, thank you for all the fun times we have had together. Your hospitality, support and help (and your homemade brewed beer) have been of great worth during my stay in Sweden!

Agradezco también a CONICET y UNS por financiar el trabajo de investigación de esta tesis.

Referencias:

Avena M. J. Comunicación personal. Marzo 2013.

Diseño de tapa: Andrés Simioni

Nota de tapa: la estructura cristalina de la goethita fue extraída de Kaur, N., Gräfe, M., Singh, B., Kennedy, B., Clays and Clay Minerals 57 (2) (2009) 234.

RESUMEN

Los beneficios que los herbicidas han brindado a la producción de cultivos son incuestionables, pero es importante resaltar que solamente una parte de lo que se aplica ejerce su función, el resto es distribuido en el ambiente. Surge entonces la preocupación de los efectos sobre la salud de humanos y animales ya que cierta cantidad permanece retenida a los componentes del suelo y de los sedimentos, y desde allí puede migrar hacia aguas de recreación y consumo, deteriorando de esta manera la calidad del agua.

Luego de una introducción general en los capítulos 1 y 2, en el capítulo 3 se propone y utiliza un método simple y económico para cuantificar por UV-Vis al herbicida glifosato a través de la derivatización con FMOC-Cl (9-fluorenilmetil cloroformato). Se aplica este método para realizar isotermas de adsorción en muestras de suelo de la región semiárida pampeana y una muestra de goethita sintética.

En el capítulo 4 se presenta un estudio por medio de espectroscopia ATR-FTIR de la adsorción competitiva entre glifosato y fosfato sobre goethita a pH constante. Puesto que ambas sustancias forman complejos superficiales de esfera interna con los mismos grupos de la goethita, se propone un mecanismo de intercambio de ligando para esta reacción.

En el capítulo 5 se presenta un estudio por medio de isotermas de adsorción, movilidades electroforéticas y XPS de la adsorción competitiva entre glifosato y fosfato sobre goethita. Se evaluó el efecto de pH y de la concentración de fosfato. Los resultados obtenidos pueden ser interpretados teniendo en cuenta la competencia entre glifosato y fosfato y la presencia de sitios superficiales libres disponibles para la adsorción. Cuando hay muchos sitios libres disponibles las dos sustancias se adsorben de manera prácticamente independiente. En cambio, cuando quedan pocos sitios libres la competencia se hace más evidente. Los datos de XPS corroboran también la adsorción competitiva.

En el capítulo 6 se presenta un estudio por medio de espectroscopia ATR-FTIR y de experimentos tipo "batch" de la cinética de adsorción de glifosato en ferrihidrita y de la competencia glifosato-citrato. Los resultados muestran que las dos sustancias compiten por los mismos sitios de adsorción y que el citrato es capaz de desplazar al glifosato de la superficie. La invariabilidad en la forma de los espectros indica que no se modifica la identidad de las especies involucradas en la competencia.

En el capítulo 7 se presenta un estudio de adsorción del herbicida metsulfurón metil en 30 suelos de la región Semiárida Pampeana. Se determinó que los factores más importantes que controlan esta adsorción son el contenido de materia orgánica y el pH. La estimación de la movilidad a través del índice GUS mostró que este herbicida puede lixiviar en todos los suelos estudiados.

ABSTRACT

Herbicides seem to be absolutely necessary for crop production. However, only a small fraction of the applied dose acts as a weed killer, and the rest is dispersed in the environment. Significant amounts may eventually reach the soil and remain in the soil or be transported to other areas like underground water, lakes and streams. Herbicide pollution is becoming an important issue because they can affect non-target organisms.

Chapters 1 and 2 are introductory and background information is given.

In chapter 3, a novel, simple and inexpensive method for glyphosate quantification is proposed. This method allows quantifying glyphosate by UV-Vis spectroscopy with a previous derivatization step with FMOC-Cl (9-fluorenyl methoxycarbonyl chloride). This method has been successfully used in adsorption isotherms experiments with soils of the semiarid pampean region and with a synthetic goethite sample.

Chapter 4 presents an ATR-FTIR study of the competitive adsorption between glyphosate and phosphate onto goethite at constant pH. Both substances adsorb to the surface by forming inner-sphere complexes. A ligand exchange mechanism for this competitive adsorption is proposed.

Chapter 5 presents a study of the competitive adsorption between glyphosate and phosphate onto goethite performed by adsorption isotherms, electrophoretic mobilities and XPS. The effects caused by pH and phosphate concentration were evaluated. The obtained results can be explained considering glyphosate-phosphate competition and the availability of surface sites on goethite. When many surface sites are available, adsorption of both ligands takes place rather independently. On the contrary, when there are few available surface sites, competition becomes more evident. XPS data confirm competitive adsorption.

Chapter 6 presents a combined batch/ATR-FTIR kinetic study on the competitive adsorption between glyphosate and citrate onto ferrihydrite particles. Results show that both ligands compete for the same surface sites and that citrate can desorb glyphosate. Spectra-shape invariability indicates that the identity of the species involved in competition does not change during the process.

Chapter 7 presents an adsorption study of metsulfuron methyl on 30 soils from semiarid pampean region of Argentina. Both, pH and organic matter content affect significantly the adsorption. The groundwater ubiquity score (GUS) evaluated for these systems indicates that this herbicide is that metsulfuron methyl can be ranked as leacher in all studied soils.

INDICE

Capítulo 1: Introducción General	1
1.1 Antecedentes	2
1.1.1 Modernización de la agricultura en la región semiárida pampeana	3
1.2 Plaguicidas utilizados en Argentina	4
1.3 Importancia ambiental del uso de plaguicidas	5
1.4 Interacciones entre plaguicidas y componentes del suelo	7
1.4.1 Procesos de retención: adsorción	8
1.5 Objetivo de la tesis	14
1.6 Diagramación de la tesis	14
1.7 Bibliografía	15
Capítulo 2: Descripción general de los sistemas estudiados: adsorbatos y adsorbentes	18
2.1 Introducción	19
2.2 Óxidos de hierro	19
2.2.1 Goethita: descripción general, síntesis y caracteriz.	20
2.2.2 Ferrihidrita: descripción general, síntesis y caracteriz.	24
2.3 Herbicidas: glifosato y metsulfurón metil	28
2.3.1 Glifosato	28
2.3.2 Metsulfurón metil (MM)	31
2.4 Bibliografía	33
Capítulo 3: Un método rápido y simple para cuantificar el herbicida glifosato	38
3.1 Introducción	39
3.2 Materiales y métodos	42
3.2.1 Procedimiento	42
3.2.2 Análisis por UPLC-MS/MS	44
3.2.3 Isotermas de adsorción	44
3.3 Resultados y discusión	45
3.3.1 Aplicación de la metodología propuesta en la realización de isotermas de adsorción	48
3.3.2 Validación de los resultados	50

3.3.3 Isotermas de adsorción y otras posibles aplicaciones del método propuesto	51
3.4 Conclusiones	53
3.5 Bibliografía	53
Capítulo 4: Estudio por espectroscopia ATR-FTIR a tiempo real de la desorción de glifosato sobre la superficie de goethita inducida por fosfato. Evaluación del grado de cubrimiento superficial	56
4.1 Introducción	57
4.2 Sección experimental	60
4.2.1 Isotermas de adsorción	60
4.2.2 Espectroscopia ATR-FTIR	61
4.3 Resultados y discusión	63
4.4 Conclusiones	80
4.5 Bibliografía	81
Capítulo 5: Estudio de la competencia entre glifosato y fosfato por los sitios superficiales de goethita sintética. Un enfoque macroscópico mediante isotermas de adsorción, complementado con movilidades electroforéticas y medidas de XPS	83
5.1 Introducción	84
5.2 Sección experimental	84
5.2.1 Experimentos de movilidad electroforética	84
5.2.2 Estudio de adsorción en “batch”	85
5.2.2.i Sistemas simples con un solo ligando	86
5.2.2.ii Sistemas binarios (adsorción competitiva)	87
5.2.3 XPS	87
5.3 Resultados y discusión	89
5.3.1 Movilidades electroforéticas	89
5.3.2 Estudios de adsorción en “batch”: isotermas de adsorción de sistemas simples y binarios	91
5.3.3 XPS	95
5.4 Conclusiones	99
5.5 Bibliografía	100

Capítulo 6: Adsorción de glifosato sobre ferrihidrita. Efecto de pH y de la presencia de citrato. Estudio por “batch” y por ATR-FTIR_____	102
6.1 Introducción_____	103
6.2 Sección experimental_____	106
6.2.1 Movilidades Electroforéticas_____	106
6.2.2 Isotermas de adsorción_____	107
6.2.3 Espectroscopia ATR-FTIR en simultáneo con titulaciones potenciométricas (SIPT, simultaneous infrared and potentiometric titration)_____	107
6.2.4 Estudio por “batch”_____	109
6.3 Resultados_____	110
6.3.1 Isotermas de adsorción de glifosato en ferrihidrita_____	110
6.3.2 Movilidades electroforéticas_____	111
6.3.3 Cinética de adsorción de glifosato en ferrihidrita_____	113
6.3.4 Efecto de la presencia de citato_____	115
6.3.4.i Estudio por experimentos “batch”_____	115
6.3.4.ii ATR-FTIR_____	116
6.4 Conclusiones_____	120
6.5 Bibliografía_____	120
Capítulo 7: Estudio de la interacción del herbicida metsulfurón metil con suelos de la región semiárida pampeana con diferente contenido de materia orgánica_____	122
7.1 Introducción_____	123
7.2 Sección experimental_____	125
7.2.1 Metsulfurón metil_____	125
7.2.2 Suelos_____	125
7.2.3 Isotermas de adsorción_____	128
7.3 Resultados y discusión_____	130
7.3.1 Efectos del pH_____	130
7.3.2 Adsorción en suelos a pH constante_____	131
7.3.3 Evaluación de la movilidad_____	136
7.4 Conclusiones_____	137
7.5 Bibliografía_____	138
Capítulo 8: Conclusiones finales_____	140

CAPÍTULO 1

Introducción General

1.1 Antecedentes

La producción agropecuaria es una actividad clave para el desarrollo argentino. De acuerdo con el Banco Mundial, la mayor parte de las divisas que obtiene el comercio exterior de la Argentina proceden de la venta de productos agrarios. Los principales productos exportados son trigo, harina y pellets de soja, maíz, porotos de soja, y carne bovina.

¿Qué factores hacen que la Argentina tenga una producción agropecuaria tan importante? Sin duda, el clima es el regulador fundamental del desarrollo de los cultivos, y en segundo lugar, el suelo.

El suelo es considerado un recurso natural no renovable y es afectado diariamente por las actividades del hombre, principalmente por la agricultura. Sin embargo, la actividad agropecuaria podrá afectar en menor o en mayor medida la calidad de los suelos dependiendo de cómo sean realizadas (sistema de labranza, empleo de plaguicidas, tipo de cultivo, etc.) y del tipo de suelo donde se practique. Por supuesto que existe, para cada situación, una posibilidad de utilizar los recursos disponibles sin alterar profundamente el medio y sin provocar procesos de destrucción.

En líneas generales, se puede decir que la Argentina se divide en grandes regiones agropecuarias naturales de acuerdo con la disponibilidad de agua para un desarrollo adecuado de los cultivos (Prego, 1957, 1961). De este modo se diferencian en el país tres regiones: húmeda, semiárida y árida (figura 1.1), aunque en la actualidad se han propuesto subregiones con el fin de clasificar algunas áreas difíciles de definir.

Esta tesis doctoral se ha desarrollado en torno al área de influencia de la Universidad Nacional del Sur, la cual se encuentra en la región semiárida pampeana.

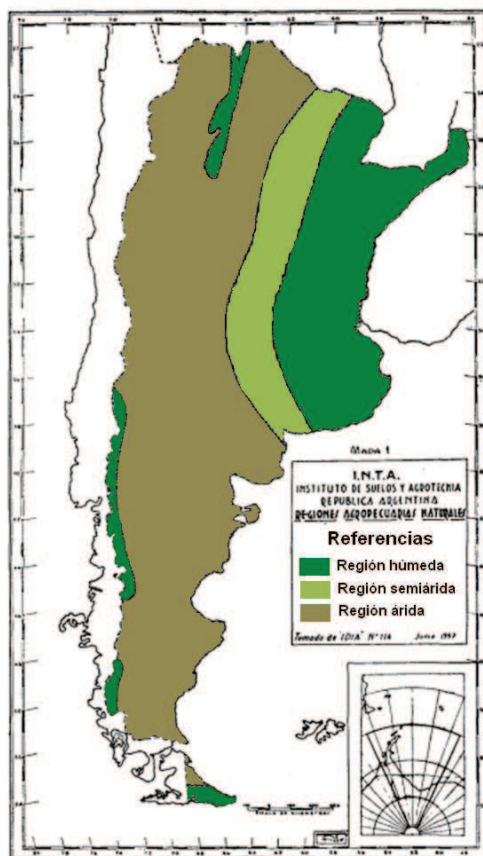


Figura 1.1. Regiones agropecuarias naturales de la Argentina (Prego, 1961).

En la región semiárida, los suelos, principalmente aquellos bajo uso agrícola tienen mayor susceptibilidad a sufrir erosión eólica dada sus características; generalmente son poco desarrollados, de textura gruesa y poco estructurados. Además, el clima en esta región se caracteriza por precipitaciones concentradas en períodos cortos de tiempo, vientos de gran intensidad coincidentes con períodos secos, altas temperaturas y elevadas tasas de evapotranspiración. Esto sumado a la escasa cobertura vegetal y el uso de una tecnología no adecuada para la zona, aumentan la peligrosidad a la erosión (Aimar et al., 2011).

El buen manejo de suelos y las distintas prácticas de labranza pueden producir efectos benéficos sobre la cobertura vegetal, y otros factores que influyen sobre la erosión eólica, tales como el contenido de humedad, la estabilidad de agregados, entre otros (Black y Siddoway, 1979).

1.1.1 Modernización de la agricultura en la región semiárida pampeana

Las regiones áridas y semiáridas representan el 31% de la superficie terrestre mundial (FAO, 1961), correspondiendo a América del Sur 283 millones de

hectáreas (Fryrear, 1990), de las cuales más del 50 % se ubican en Argentina. Sólo la región semiárida abarca una superficie de 700.000 km². En estos ambientes, es imprescindible practicar una agricultura racional, en cierto sentido científica, para utilizar al máximo el agua disponible y minimizar la erosión causada por el viento. Esto ha promocionado prácticas tales como la siembra directa. Esto ha promocionado nuevas prácticas agrícolas que intentan realizar un uso más eficiente del agua, reducir el riesgo de la erosión eólica y aumentar el contenido de materia orgánica (MO) del suelo, pero el control de malezas sigue siendo exclusivamente químico. No hay aún nuevas tecnologías de producción agrícola a gran escala que sean totalmente ecológicas e intenten racionalizar el uso de plaguicidas. Estos plaguicidas aplicados pueden ser considerados potenciales contaminantes.

1.2 Plaguicidas utilizados en Argentina

Se denomina plaguicida a aquella sustancia capaz de controlar, eliminar o repeler especies no deseadas. Dentro de este grupo se pueden mencionar a los herbicidas, fungicidas, acaricidas, entre otros. De todas las actividades realizadas por el hombre, la agricultura es la que mayor cantidad de plaguicidas requiere (Sparks, 2003).

Al igual que en el resto del mundo, en la Argentina el cambio hacia una agricultura más intensiva y modernizada ha incrementado, sin duda, el uso de plaguicidas (Cheng, 1990; Pengue, 2005). El empleo de nuevas prácticas agrícolas sumado a la incorporación de variedades de cultivos genéticamente modificados, son responsables del aumento en el consumo de dichas sustancias (Vitta et al., 2004; Qaim et al., 2005; Binimelis et al., 2009; Aparicio et al., 2013). El primer cultivo transgénico introducido en el país fue la soja RR resistente al herbicida glifosato. Actualmente, los cultivos genéticamente modificados resistentes a herbicidas (soja, maíz y algodón) ocupan 23 millones de hectáreas sembradas, siendo la soja transgénica el cultivo de mayor importancia en nuestro país (Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca, abril 2013). Un estudio reciente realizado por el CONICET reveló que los cultivos o tecnologías que más cantidad de plaguicidas insumen son, en primer lugar el barbecho químico (35%), en segundo lugar el cultivo de soja (31%), en tercero el

cultivo de maíz (9%) y en cuarto lugar la actividad de producción de frutales de pepita (4,3%) (CONICET, 2009).

En cuanto al mercado de plaguicidas en Argentina, los herbicidas constituyen el segmento de mayor consumo. Las cifras correspondientes al año 2012 muestran que para un mercado total de 317,17 millones de Kg o litros, los herbicidas implicaron un 64% del total, seguido por el segmento de insecticidas con casi el 16% (CASAFE, 2013). Dentro del grupo de herbicidas, el metsulfurón metil es uno de los más utilizados en nuestro país, mientras que el glifosato es el que encabeza la lista de ventas desde hace varios años.

1.3 Importancia ambiental del uso de plaguicidas

Los beneficios que los plaguicidas han brindado a la producción de cultivos son incuestionables, pero debido a su amplio uso y, en algunos casos a los abusos en las dosis aplicadas, la contaminación por este tipo de sustancias es un tema que preocupa tanto desde el punto de vista productivo como desde el ambiental (Doménech, 1995).

La utilización de plaguicidas en producciones a gran escala es un hecho prácticamente irreversible, por ello se debe tener presente que de lo que se aplica sólo una parte ejerce su función y el resto es distribuido en el ambiente pudiendo migrar a sitios lejanos con respecto al lugar donde fue aplicado (McEwen y Stephenson, 1979). La movilidad que tienen los plaguicidas en el ambiente genera preocupación ya que pueden alcanzar aguas subterráneas o cuerpos de aguas superficiales como lagos y ríos, deteriorando de esta manera la calidad del agua potable (Lagaly, 2001; Sparks, 2003).

El destino de los plaguicidas en el medio natural está gobernado por procesos de retención (adsorción-desorción sobre componentes del suelo, absorción por parte de las plantas y microorganismos), transformación (degradación: química, fotoquímica o biológica) y transporte (escurrimiento, lixiviación, y volatilización) (Cheng, 1990). En la figura 1.2 se pueden ver los diferentes destinos que puede tomar un plaguicida cuando es diseminado en el ambiente.

Los procesos mencionados pueden clasificarse en aquellos que afectan la persistencia, como la transformación (degradación: química, fotoquímica o

biológica) y aquellos que afectan la movilidad, tales como la retención y el transporte.



Figura 1.2 Posibles destinos de los plaguicidas en el ambiente.

Los problemas de contaminación con plaguicidas comenzaron a estudiarse desde hace varias décadas. El tema incrementó su importancia en los últimos años y es objeto de publicación en revistas de altísimo impacto (Lubick, 2010; Kaiser, 2004; Netting, 2000). La comunidad toda está al tanto de este problema, como puede deducirse de las numerosas publicaciones que aparecen en periódicos nacionales e internacionales (La Nación, Buenos Aires 07/03/2011; Página 12, Buenos Aires 18/03/2011, 14/11/2011; Clarín, Buenos Aires 11/05/2009; The Copenhagen post, 24/07/2008, New York Times, Estados Unidos, 17/05/2011, 20/09/2013; Telegraph Herald, Estados Unidos, 22/01/2012; Süddeutsche, Alemania, 13/06/2013; Die Welt, Alemania, 08/11/2013).

Estudios recientes han demostrado la presencia de plaguicidas en la región pampeana, e incluso, en algunos casos se han encontrado niveles elevados de dichas sustancias ya sea en muestras de suelos (Miglioranza et al., 2003;

Gonzalez et al., 2010), como en cuencas hídricas y aguas subterráneas (Rovedatti et al., 2001; Aparicio et al., 2013).

1.4 Interacciones entre plaguicidas y componentes del suelo

Los suelos y sedimentos están constituidos por partículas minerales, agua, gases y materia orgánica. En la figura 1.3 se muestra la composición porcentual de un suelo típico franco limoso ideal para el crecimiento vegetal. Dichos porcentajes pueden presentar leves variaciones en función del clima y de la vegetación. En general, las partículas de minerales (silicatos, óxidos metálicos, arcillas, etc.) constituyen la mayor parte de la materia inorgánica en estos sistemas, mientras que las sustancias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, etc.) conforman la mayor parte de la materia orgánica refractaria. Las sustancias húmicas, a su vez, pueden encontrarse en fase sólida, adsorbidas a minerales o disueltas en la fase acuosa (Davies et al., 2001).

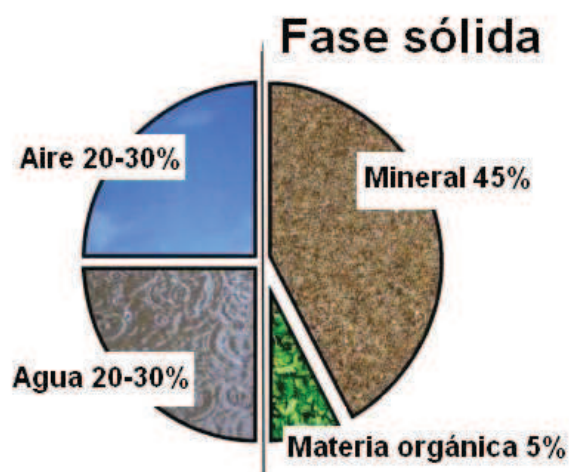


Figura 1.3 Composición porcentual del suelo

La movilidad de un plaguicida en el ambiente es altamente dependiente de su capacidad para interactuar con los componentes orgánicos e inorgánicos del medio natural. Los principales factores que regulan esta interacción son las características fisicoquímicas del plaguicida y las propiedades reactivas de los componentes del suelo. Así, interacciones débiles favorecen la movilidad del plaguicida mientras que interacciones fuertes conducen a una considerable adsorción, a una gran retención y por lo tanto a una menor movilidad.

Otro aspecto importante a tener en cuenta en la movilidad ambiental de un plaguicida es la presencia de otras sustancias capaces de afectar la interacción plaguicida – componente del suelo. De hecho, hay una alta probabilidad de que en un medio natural existan especies químicas capaces de competir con los plaguicidas por la superficie de los componentes del suelo. Esas sustancias pueden ser: iones que existen naturalmente en el suelo, fertilizantes, sustancias húmicas, coadyuvantes de las formulaciones comerciales (por ejemplo surfactantes) y otros plaguicidas, ya sea remanentes en los suelos o producto de la aplicación combinada de los mismos.

1.4.1 Procesos de retención: adsorción

Se entiende por adsorción al proceso a través del cual se acumula una sustancia química (adsorbato) en la interfaz entre la superficie de un sólido (adsorbente) y la solución que rodea al mismo ([Sparks, 2003](#)). En sistemas naturales, la adsorción de plaguicidas sobre los componentes de la fase sólida del suelo es el proceso que más afecta la movilidad de dichas sustancias.

En lugar de utilizar el término adsorción, se puede referir a este tipo de mecanismo como procesos de adsorción-desorción ya que lo que está ocurriendo en realidad son procesos dinámicos donde las moléculas de adsorbato se movilizan continuamente entre la superficie del sólido y la solución circundante ([Cheng, 1990](#)).

Para comprender el proceso de adsorción, es necesario conocer las propiedades físicas y químicas del adsorbato, del adsorbente y del solvente ([Westall, 1987](#)). Los tipos de interacciones que resultan en la adsorción de un adsorbato sobre una superficie sólida pueden ser fuerzas de van der Waals, interacciones electrostáticas, enlaces de coordinación, puente de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas ([Stumm, 1992](#)).

La reactividad superficial de los componentes de la fase sólida del suelo depende del número y del tipo de grupos funcionales expuestos en la superficie ([Cheng, 1990](#)). Los grupos funcionales pueden ser orgánicos (por ejemplo: carboxilo, carbonilo, fenólico) o inorgánicos. Los grupos inorgánicos más reactivos son los grupos siloxano asociados al plano de átomos de oxígeno de la lámina tetraédrica de los filosilicatos y los grupos hidroxilo ubicados en los sitios de

borde de los minerales inorgánicos como caolinita, materiales amorfos y óxidos metálicos, oxohidróxidos e hidróxidos (Sparks, 2003).

De los componentes de la fase sólida del suelo, los óxidos y oxohidróxidos metálicos son los minerales más reactivos ya que presentan áreas superficiales grandes, exponen muchos grupos superficiales y muchos de ellos son termodinámicamente estables (Sposito, 1984). En este tipo de materiales, los iones metálicos se comportan como ácidos de Lewis con un número de coordinación determinado dependiendo del metal en cuestión (Al, Fe, Mn, Ti), mientras que los aniones (O^{2-} ; OH^-) se comportan como bases de Lewis.

Varios investigadores han sugerido mecanismos por el cual los óxidos metálicos exponen grupos OH^- superficiales. La teoría más comúnmente encontrada en bibliografía es aplicable a óxidos completamente deshidratados que se ponen en contacto con agua, mientras que estudios más recientes han propuesto mecanismos para óxidos u oxohidróxidos sintetizados en medios acuosos.

En el caso de óxidos deshidratados que entran en contacto con agua, los iones metálicos de la superficie muestran un número de coordinación reducido (ver figura 1.4a), esto genera sitios superficiales con acidez de Lewis, por tal motivo tienden a coordinar moléculas de agua del medio que los rodea (ver figura 1.4b). Las moléculas de agua que se coordinan a estos iones metálicos superficiales lo hacen mediante un mecanismo de quimisorción disociativa dando lugar a una superficie hidroxilada (ver figura 1.4c) (Stumm, 1987, 1992).

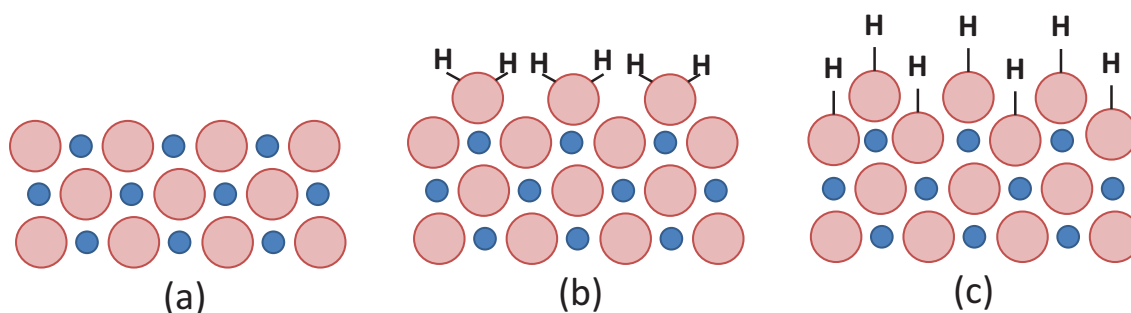


Figura 1.4. Sección transversal de un óxido metálico (●) iones metálicos, (○) iones óxido. (a) Los iones metálicos de la superficie tienen su esfera de coordinación incompleta por tal motivo se comportan como ácidos de Lewis. (b) ante la presencia de agua, los iones metálicos superficiales coordinan moléculas de agua, (c) La quimisorción disociativa da lugar a la exposición de grupos OH en la superficie (Schlinder y Stumm, 1987).

En cambio, si el óxido, hidróxido u oxohidróxido es sintetizado en medio acuoso, los OH^- superficiales no necesitan ser generados porque ya son parte de la esfera de coordinación del metal y son los responsables de las reacciones de condensación que dan lugar a la formación del sólido. Jolivet (2000) propuso un mecanismo de hidroxilación y condensación en solución acuosa para óxidos de metales de transición, principalmente en óxidos de hierro. En general, los cationes de metales de transición (M) en medios acuosos forman hexaacuocomplejos, $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{z+}$. En estos complejos, la polarización de las moléculas de agua coordinada depende fundamentalmente de la carga formal (estado de oxidación) y del tamaño del catión observándose una mayor polarización en aquellos sistemas cuyos cationes metálicos son pequeños y con gran carga formal.

Sin embargo, estos complejos hidroxilados no son estables como especies monoméricas en medios acuosos, sino que tienden a condensar mediante dos mecanismos posibles dependiendo de la esfera de coordinación. En todos los casos, la condensación involucra un mecanismo de sustitución inducida por el carácter nucleofílico del hidroxilo ligando. Para los acuohidroxo complejos, $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(z-h)+}$, la condensación ocurre por la eliminación de una molécula de agua y la formación de puentes hidroxilo (mecanismo de olación). Esta reacción puede observarse en la figura 1.5. Debido a que las moléculas de agua coordinadas son lábiles, el mecanismo de olación ocurre muy rápidamente (Jolivet et al., 2006).

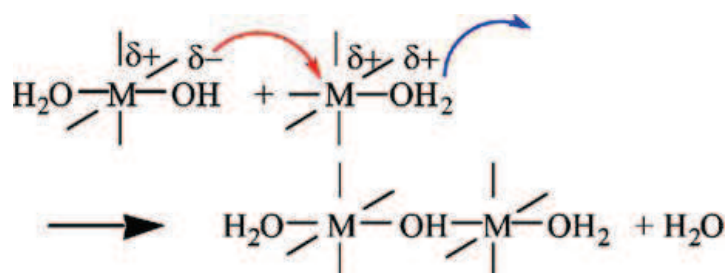


Figura 1.5. Condensación de acuohidroxo complejos: mecanismo de olación (Jolivet et al., 2006).

En cambio, en los oxohidroxo complejos $[\text{MO}_a(\text{OH})_b]^{(z-2a-b)+}$ no existen moléculas de agua en la esfera de coordinación del catión, por lo que la condensación ocurre mediante un mecanismo asociativo en dos etapas (figura 1.6). En este caso se forman puentes oxo en una primer etapa (mecanismo de

oxolación) y en una segunda etapa se formará una molécula de agua que se eliminará de la estructura que se está formando. Tanto el mecanismo de oxolación como el de oxolación conducen a la formación de especies polinucleares y posteriormente a partículas sólidas con superficies hidroxiladas.

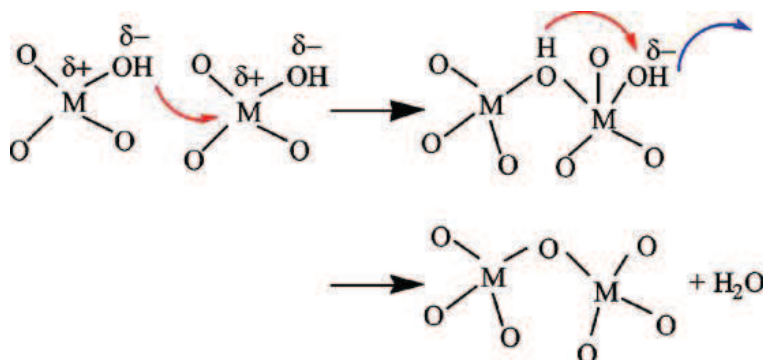


Figura 1.6. Condensación de oxihidroxo complejos en medios acuosos: mecanismo de oxolación (Jolivet et al., 2006).

De acuerdo con Stumm (1992), los grupos OH superficiales tienen la capacidad de protonarse y deprotonarse por la adsorción de H^+ y de OH^- respectivamente de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Donde se denota al ácido de Lewis con la letra S (S representa a un metal en la superficie). En estas ecuaciones se ve claramente cómo un sitio superficial adquiere carga eléctrica cuando se protona o deprotona.

La molécula de agua adsorbida (ecuación 1.1) es inestable y puede ser intercambiada por algún anión (base de Lewis o ligando) que se encuentre en la solución. Este proceso se lo conoce como intercambio de ligando (Stumm, 1992).

Cuando la interacción entre un grupo funcional superficial con un ion o molécula presente en la solución del suelo es fuerte, se genera una entidad estable conocida como complejo superficial. Existen dos tipos de complejos

superficiales que se pueden formar: de esfera externa y de esfera interna. Un esquema de estos complejos se observa en la figura 1.7.

En los complejos superficiales de esfera externa existe al menos una molécula de agua o solvente interpuesta entre las especies del adsorbato y el grupo superficial del adsorbente (Sposito, 1984). En cambio, los complejos superficiales de esfera interna no contienen moléculas de agua interpuestas entre las especies del adsorbato y el sitio del adsorbente. Por lo tanto la formación de este tipo de complejos implica una especie de adsorbato desolvatada, aunque puede ser parcialmente solvatada por moléculas de agua que no intervienen en la unión al sitio adsorbente (Sposito, 2004). Los complejos de esfera interna pueden ser monodentados (el adsorbato se une a través de un oxígeno) o bidentados (el adsorbato se une a través de dos oxígenos), a su vez, estos últimos pueden ser mononucleares o binucleares dependiendo de si el adsorbato se enlaza a uno o a dos iones metálicos respectivamente (Sparks, 2003).

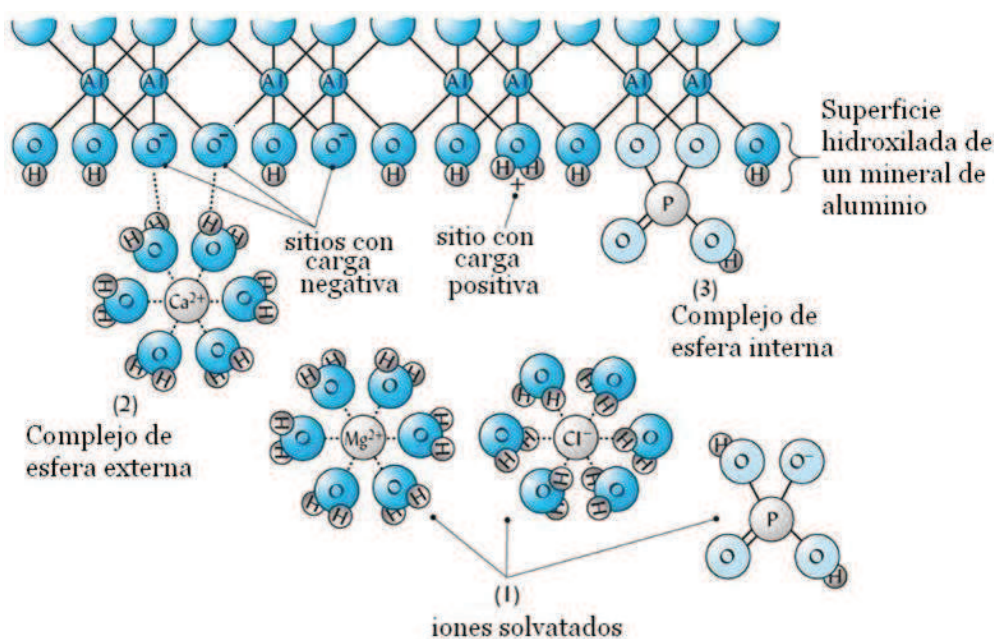


Figura 1.7 Representación esquemática de la adsorción de iones sobre la superficie de un mineral de Al. (1) Iones solvatados en solución. (2) Complejo de esfera externa, en este caso las moléculas de agua forman un puente entre el catión Ca^{2+} adsorbido y la superficie mineral cargada negativamente. (3) Complejo de esfera interna, en este caso el ligando forma un enlace de coordinación con el ion metálico de la superficie (Yavapai College, página web de la Cátedra de suelos, 2008)

Los complejos de esfera externa implican interacciones electrostáticas y son débiles comparados a los complejos de esfera interna en los cuales la unión es a través de la formación de enlaces de coordinación. En general, la formación de complejos de esfera externa es un proceso rápido, reversible, y la adsorción sólo se produce cuando el adsorbato y el adsorbente tienen cargas opuestas (Sposito, 1984; Sparks, 2003). En cambio, la complejación de esfera interna es generalmente más lenta que la de esfera externa, a menudo poco reversible y puede incrementar, reducir, neutralizar o revertir la carga del adsorbente. Además, se pueden formar complejos superficiales de esfera interna sin importar la carga superficial del adsorbato y del adsorbente. Asimismo, es importante resaltar que la complejación de esfera externa e interna son procesos que pueden ocurrir simultáneamente (Sparks, 2003).

El estudio de los procesos de adsorción se puede llevar a cabo mediante técnicas químicas y espectroscópicas. Los estudios químicos dan información macroscópica que permiten conocer los equilibrios de las especies entre la fase acuosa y las fases sólidas y cuantificar la cinética de los procesos. Estos estudios pueden ser interpretados con modelos conceptuales de complejación superficial, que permiten simular la adsorción en sistemas geoquímicos complejos. En cambio, las técnicas espectroscópicas pueden dar información a nivel molecular de los procesos que están ocurriendo sobre las superficies de sólidos. De acuerdo con Cheng (1990), las espectroscopias más utilizadas para estudiar estos mecanismos son la infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) fundamentalmente en su modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y la espectroscopia de absorción de rayos X, principalmente cuando se analiza la estructura fina de absorción de rayos X (XAFS).

Si bien, los estudios de interacción entre plaguicidas y componentes de suelos y sedimentos están bastante documentados en la literatura (Khoury et al., 2010; Torres Sánchez et al., 2011; Rytwo, 2002; Li et al., 2003, Kah y Brown, 2006), casi únicamente los aspectos termodinámicos (isotermas de adsorción) han sido tenidos en cuenta. La cinética de adsorción, y principalmente la cinética de desorción han sido muy poco estudiadas y están lejos de ser comprendidas en detalle (Celis et al., 1999), siendo en muchos casos este tipo de procesos los que realmente regulan la distribución de contaminantes en el ambiente (Lasaga,

1998). De la misma manera, hay muy poca información acerca de los efectos producidos por la presencia de otras especies existentes en los medios naturales sobre la interacción de plaguicidas con componentes de la fase sólida del suelo (Gimsing et al., 2004).

1.5 Objetivo de la tesis

El objetivo de este trabajo de tesis es comprender cómo y en qué magnitud la superficie de los minerales afecta los procesos fisicoquímicos que determinan la movilidad y disponibilidad de plaguicidas en el ambiente, fundamentalmente de aquellos de mayor uso en la región semiárida pampeana.

Se hace énfasis en los procesos de adsorción y desorción sobre diferentes sólidos tales como suelos agrícolas y minerales sintéticos. En algunos casos se evaluó cómo esas interacciones eran afectadas por la presencia de otras especies existentes en el medio natural tales como nutrientes de plantas (iones fosfato) y metabolitos liberados por plantas y microorganismos (iones citrato). En estos últimos casos se evaluó por técnicas espectroscópicas los complejos superficiales formados por las especies en estudio y la cinética y mecanismo de reacción.

1.6 Diagramación de la tesis

En esta tesis se estudió la interacción de herbicidas utilizados en la región semiárida pampeana sobre diferentes sólidos aplicando técnicas macroscópicas como isotermas de adsorción y técnicas que brindan información a nivel molecular como la espectroscopia infrarroja.

Capítulo 2: Descripción general de los sistemas estudiados: descripción de la estructura y reactividad de los componentes del suelo utilizados y detalle de los plaguicidas empleados.

Capítulo 3: Desarrollo de una metodología sencilla para la cuantificación del herbicida glifosato. Ésta metodología fue aplicada para realizar isotermas de adsorción de este herbicida sobre suelo entero y sobre un oxohidróxido de Fe sintético. Este capítulo dio lugar a un artículo publicado en *Geoderma*. 170, 154-158, 2012.

Capítulo 4: Estudio de la interacción del herbicida glifosato con un oxohidróxido de Fe sintético. Este estudio se realizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier utilizando el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), esta técnica permite hacer un seguimiento “in situ” y a tiempo real de las reacciones superficiales estudiadas. Posteriormente se evaluó la adsorción competitiva de glifosato e iones fosfato por los sitios superficiales del sólido. Este capítulo fue publicado en *Journal of Colloid and Interface Science*. 394 (1), 485-489, 2013.

Capítulo 5: Estudio de la competencia entre el herbicida glifosato y el anión fosfato por los sitios superficiales de un oxohidróxido de Fe sintético. En este caso se realizó un estudio a nivel macroscópico mediante isotermas de adsorción. Como técnicas complementarias se realizaron medidas de potencial zeta y XPS.

Capítulo 6: Estudio de la interacción del herbicida glifosato con un oxohidróxido amorfo de Fe sintético. Este estudio se realizó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier utilizando el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) acoplado a un titulador potenciométrico. Posteriormente se evaluó el efecto de la presencia de los iones citrato en esa interacción. La mayor parte del trabajo experimental presentado en este capítulo fue realizado en el Departamento de Química, área de química Inorgánica de la Universidad de Umeå, Suecia.

Capítulo 7: Estudio de la interacción del herbicida metsulfurón metil con treinta suelos de la región semiárida pampeana bajo el sistema de siembra directa. Se evaluó el efecto del contenido de MO, y contenido de las fracciones limo, arena y arcilla. Este capítulo dio lugar a un artículo publicado en *Geoderma*. 149 (1-2), 110-115, 2009.

Capítulo 8: Conclusiones finales.

1.7 Bibliografía

Aimar, S.B., Daniel E. Buschiazzo, D.E., Peinemann, N., *Ciencia del suelo*, 29 (2) Ciudad Autónoma de Buenos Aires jul. /dic. 2011.

Aparicio, V.C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., *Chemosphere* 93 (9) (2013) 1866.

Binimelis, R., Pengue, W., Monterroso, I., *Geoforum* 40 (2009) 623.

- Black, A.L., Siddoway, F.H. *Can. J. Soil Sci.* 69 (1979) 835.
- Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE) 2013
<http://www.casafe.org/biblioteca/>
- Celis, R., Koskinen, W.C., *J. Agric. Food. Chem.* 47 (1999) 782.
- Cheng, H.H. Pesticides in the soil environment - An Overview. Chapter 1: 1-5. In: *Pesticides in the soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Ed. Cheng, H.H. SSSA, Inc. Madison, USA, 1990.
- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Comisión nacional de investigación sobre agroquímicos decreto 21/2009. Evaluación de la información científica vinculada al glifosato en su incidencia sobre la salud humana y el ambiente. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. 2009.
- Davies, G., Ghabbour, E.A., Steelink, C., *J. Chem. Education* 78 (12) (2001) 1609.
- Doménech, X. *Química del suelo. El impacto de los contaminantes*. Ed. Miraguano. Madrid, 1995.
- FAO. La erosión eólica y medidas para combatirlas en tierras agrícolas. Cuadernos de fomento agropecuario N° 71. 1961.
- Fryrear, D.W. *Adv. Soil Sci.* 13 (1990) 187.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Sestoft, P., *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004) 1718.
- Gonzalez, M., Karina S.B. Miglioranza, K.S.B., Aizpún, J.E., Isla, F.I., Peña, A., *Chemosphere* 81, Issue 3, (2010) 351.
- Jolivet, J-P, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State*, Wiley, Chichester, 2000.
- Jolivet, J-P, Tronc, E., Chanéac, C., *C. R. Geoscience* 338 (2006) 488.
- Kah, M., Brown C.D., *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 188 (2006) 149.
- Kaiser, J., *Science* 303 (2004) 1272.
- Khoury, G.A., Gehris, T.C., Tribe, L., Torres Sanchez, R.M., dos Santos Afonso, M., *App. Clay Sci.*, 50 (2010) 167.
- Lagaly, G., *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 205.
- Lasaga, A., *Kinetic theory in the earth sciences*. Ed. Princeton University Press, New Jersey, 1998.
- Li, H; Sheng, G., Teppen, B.J., Johnston, C.T., Boyd, S.A., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67 (2003) 122.
- Lubick, N., *Science*, 328 (2010) 1466.

- McEwen, F.L., Stephenson, G.R. The use and significance of pesticides in the environment. John Wiley and Sons, Inc. 1979.
- Miglioranza, K.S., de Moreno, J.E.A., Moreno, V.J., Environ. Toxicol. Chem. 22 (2003) 712.
- Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Subsecretaría de agricultura. Dirección nacional de información y mercados. Estimaciones agrícolas Abril 2013.
- Netting, J., Nature 408 (2000) 760.
- Pengue, W.A., Transgenic crops in Argentina: The ecological and social debt 2005 Bulletin of Science, Technology and Society 25 (4) (2005) 314.
- Prego, A. J., La erosión eólica en la República Argentina. Ciencia e investigación 17 (9) (1961) 307.
- Prego, A. J., Utilización y conservación del suelo en Argentina. IDIA X (114): 1-46 Dir. Gen. Inv. Agr. M. A. G. y Publ. N° 56 del Inst. Suelos y Agrot. M. A. G. Buenos Aires. 1957.
- Qaim, M., Traxler, G., Agric. Econ., 32 (2005) 73.
- Rovedatti, M.G., Castañé, P.M., Topalián, M.L., Salibián, A., Water Res. 35 (2001) 3457.
- Rytwo, G., Tropp, D., Serban, C., Appl. Clay Sci., 20 (2002) (6) 273.
- Schindler, P.W., Stumm, W. The surface Chemistry of Oxides, Hydroxides and Oxide Minerals: en W. Stumm, Ed., Aquatic Surface Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- Sparks, D.L., Environmental soil chemistry, Second edition. Elsevier Science, San Diego, California. 2003.
- Sposito G., The surface chemistry of soils. New York: Oxford University Pr. 1984.
- Sposito G. The Surface Chemistry of Natural Particles. Oxford University Press. New York, 2004.
- Stumm W., Aquatic Surface Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- Stumm W. Chemistry of the Solid-Water Interface. John Wiley and Sons, USA.1992.
- Torres Sánchez, R.M., Genet, M.J., Gaigneaux, E.M., dos Santos Afonso, M., Yunes, S. Applied Clay Science 53 (3) (2011) 366.
- Vitta, J.I., Tuesca, D., Puricelli, E., Agric. Ecosyst. Environ. 103 (2004) 621.
- Westall J. Adsorption mechanism in Aquatic Surface Chemistry, en W. Stumm, Ed., Aquatic Surface Chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1987.
- Yavapai College, página web de la Cátedra de suelos, 2008.
http://faculty.yc.edu/ycfaculty/ags105/week08/soil_colloids/soil_colloids3.html

CAPÍTULO 2

Descripción general de los sistemas estudiados:
adsorbatos y adsorbentes

2.1 Introducción

En este capítulo se describirán los componentes inorgánicos del suelo y los herbicidas utilizados.

En cuanto a los sólidos, se trabajó con goethita y ferrihidrita sintéticas como modelo de dichos minerales. Ambos son oxohidróxidos de Fe muy reactivos que se encuentran en innumerables tipos de ambientes geoquímicos.

Con respecto a los plaguicidas estudiados, se trabajó con glifosato y metsulfurón metil, ambos son herbicidas muy utilizados en Argentina y en el mundo entero (CASAFA, 2013).

2.2 Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro juegan un rol importante en la química de suelos y sedimentos. A pesar de que no se encuentran en grandes cantidades, tienen un efecto significativo en los procesos químicos que ocurren en suelos debido a sus elevadas áreas superficiales y reactividad (Sparks, 2003).

En general se los denomina óxidos de hierro aunque en realidad este grupo está compuesto por óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos. En la mayoría de estos materiales, la unidad estructural básica es un octaedro en donde cada átomo de hierro (generalmente trivalente) se rodea de 6 iones O^{2-} , OH^- o ambos. La diferencia entre estos tipos de óxidos radica en el arreglo de estos octaedros (Jolivet et al., 2006; Cornell y Schwertmann, 1996).

Las estructuras de los óxidos de hierro pueden ser consideradas como empaquetamientos compactos de aniones (O^{2-} u OH^-) que pueden ser hexagonales (hcp) o cúbicos (ccp), donde los espacios intersticiales están ocupados por cationes Fe^{3+} . Para reconocer el tipo de empaquetamiento en estos óxidos se los llama con la letra griega alfa (α) a las estructuras hcp y con la letra gamma (γ) a las ccp (Cornell y Schwertmann, 1996). Por lo general, las estructuras hcp son más estables que las ccp (Sparks, 2003).

2.2.1 Goethita: descripción general, síntesis y caracterización

La goethita, α -FeOOH, es el oxohidróxido de hierro más comúnmente encontrado en suelos y sedimentos, es color marrón amarillento, y se caracteriza por ser antiferromagnético y por poseer una gran estabilidad termodinámica a temperatura ambiente (Ali y Dzombak, 1996). La celda unitaria de la goethita tiene simetría ortorrómbica y está formada por 16 átomos (cuatro unidades FeOOH), los parámetros de red de esta celda unidad son $a = 9,950 \text{ \AA}$, $b = 3,010 \text{ \AA}$ y $c = 4,620 \text{ \AA}$ (Kaur et al., 2009).

La estructura de la goethita puede ser considerada como un arreglo de iones O^{2-} y OH^- en un empaquetamiento hexagonal compacto levemente distorsionado con iones Fe^{3+} ocupando la mitad de los sitios intersticiales octaédricos (Yang et al., 2006). Como se observa en la figura 2.1, los iones Fe^{3+} están ubicados en cadenas dobles de octaedros separadas por una cadena doble de espacios vacíos. Los octaedros en la goethita son del tipo $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, donde el ion Fe^{3+} se encuentra rodeado por tres O^{2-} y tres OH^- . A su vez, cada octaedro comparte una arista con un octaedro vecino formando una cadena doble que crece en dirección $[001]$, estas cadenas dobles se encuentran unidas a través de los vértices conformando la red cristalina tridimensional con simetría ortorrómbica (Cornell y Schwertmann, 1996; Sposito, 2004).

La estructura de la goethita contiene dos tipos de oxígenos denominados O1 y O2, el O1 está compartido entre dos octaedros de dos cadenas dobles diferentes, mientras que el O2 es compartido entre octaedros de la misma cadena. Hay presencia de puentes de hidrogeno dentro de la estructura de la goethita, los que ayudan a unir las cadenas de los octaedros (Venema et al., 1996). Estos puentes de hidrógeno intramoleculares se forman entre un O2 de un octaedro y un O1 de un octaedro adyacente (ver figura 2.1).

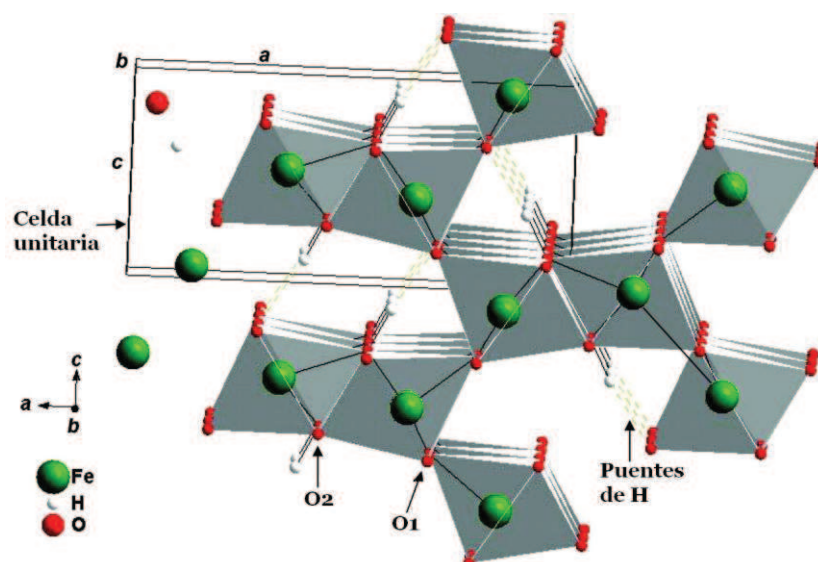


Figura 2.1. Estructura de la celda unitaria de la goethita, grupo espacial $pnma$ (Kaur et al., 2009).

Los cristales de goethita generalmente tienen forma acicular y son alargados en dirección al eje cristalográfico a . Estudios de microscopía electrónica mostraron que el plano cristalográfico dominante es el (110) el cual representa el 90% del área superficial total, mientras que el plano (021) representa el 10% restante correspondiéndose con las terminaciones de los cristales (Boily et al., 2001). Esto puede observarse en la figura 2.2.

La reactividad química de la superficie de los sólidos está determinada por el tipo y número de grupos superficiales que contiene, que a su vez se encuentra relacionado con el tipo de planos cristalográficos que el sólido expone a la fase acuosa (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996).

Los grupos superficiales de la goethita están constituidos por oxígenos unidos a uno, dos o tres Fe^{3+} formando respectivamente los grupos superficiales simple, doble y triplemente coordinados. Estos grupos se representan como $\equiv FeOH^{1/2-}$, $\equiv Fe_2OH^0$ y $\equiv Fe_3O^{1/2-}$ respectivamente, donde la carga eléctrica de cada grupo se determina siguiendo las reglas de Pauling para los átomos de Fe y O (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996). En la figura 2.2 se pueden observar los grupos superficiales mencionados. A su vez, en medios acuosos y dependiendo del pH, los oxígenos de los grupos superficiales pueden estar protonados o desprotonados.

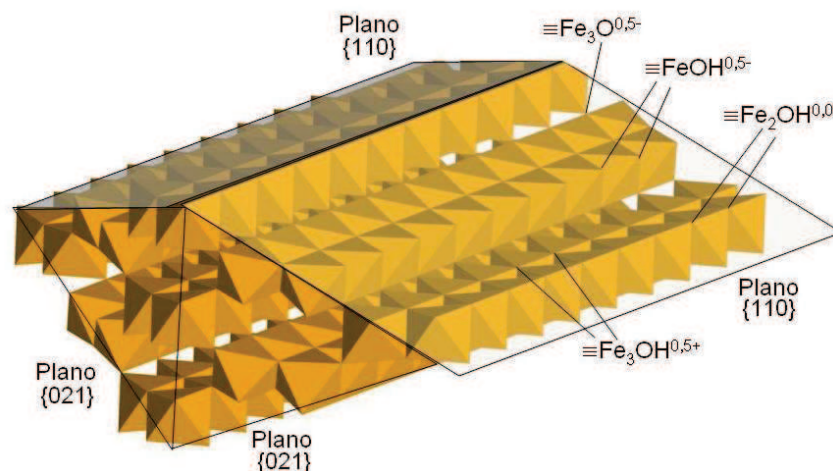


Figura 2.2. Una partícula de goethita con sus sitios activos y planos cristalinos (Lindgren, 2009).

Tanto los grupos $\equiv\text{FeOH}^{1/2-}$ como los $\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{1/2-}$ pueden protonarse y modificar su carga eléctrica, este hecho hace que sean los grupos más reactivos. Las reacciones respectivas de protonación de los dos grupos son las siguientes (Gaboriaud y Ehrhardt, 2003):



Estos dos equilibrios indican que a pH suficientemente bajos los grupos superficiales adquieren carga positiva por protonación, y que a pH suficientemente altos adquieren cargas negativas por deprotonación. Estas reacciones hacen que la superficie de la goethita, como la de la mayoría de los minerales, posea una carga variable dependiente del pH, siendo positiva a pH bajos y negativa a pH altos.

Los grupos superficiales doblemente coordinados ($\equiv\text{Fe}_2\text{OH}^0$) no se protonan o deprotonan apreciablemente en un intervalo de pH amplio, por lo que no contribuyen al desarrollo de cargas eléctricas en la superficie de la goethita (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996).

Por otra parte, se conoce que la reactividad de diferentes muestras de goethita frente a cationes y aniones depende del área superficial del óxido. Esto se debe a que estos óxidos exhiben caras preferenciales diferentes dependiendo del valor de área superficial. Cuando el área superficial es elevada, se expone

principalmente la cara 110 (Hiemstra y van Riemsdijk, 1996), mientras que cuando el área superficial es baja, la cara más expuesta es la 021, la cual contiene una alta densidad de los grupos superficiales más reactivos ($\equiv\text{FeOH}^{1/2}$, $\equiv\text{Fe}_3\text{O}^{1/2-}$), esto explica la gran reactividad de goethitas con áreas superficiales menores a $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Villalobos y Pérez-Gallego, 2008; Villalobos et al., 2009)

Síntesis y caracterización

La goethita se preparó usando un procedimiento similar al descrito por Atkinson et al. (1967). Brevemente, una solución de NaOH 5 M fue añadida gota a gota ($10 \text{ mL}/\text{min}$) a una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M hasta alcanzar pH 12. La suspensión de ferrihidrita resultante se dejó envejecer durante 3 días a una temperatura de 60°C y luego se lavó con agua bidestilada hasta que la conductividad fue menor que $10 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Finalmente una porción de la suspensión obtenida fue liofilizada para poder caracterizar el sólido, mientras que el resto de la suspensión fue almacenada a pH 5.

Se utilizaron recipientes de Teflón para la síntesis porque a pH 12, alta temperatura y largos tiempos de envejecimiento puede haber contaminación con los silicatos provenientes de la disolución de los recipientes de vidrio. Todas las soluciones se prepararon con agua purificada, hervida y burbujeada con N_2 para tratar de minimizar la contaminación con carbonato. El burbujeo con N_2 también se realizó durante la mezcla de las soluciones de NaOH y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Las caracterizaciones realizadas fueron: difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja (FTIR), y determinación de área superficial específica. El difractograma de rayos X fue obtenido con un difractómetro Philips PW 1710. Los datos fueron recolectados entre $2\theta = 5-70^\circ$ usando radiación $\text{CuK}\alpha$. El área superficial específica se midió por el método BET de adsorción/desorción de N_2 a 77 K con un instrumento Quantachrome Nova 1200e, degasificando previamente las muestras en vacío durante una hora a 30°C . El área BET obtenida fue $68,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrómetro FTIR Nicolet Nexus 470 equipado con un detector DTGS, con una resolución de 4 cm^{-1} y 32 barridos.

Esta muestra de goethita es la que se utilizó en los experimentos descritos en los capítulos 3, 4 y 5.

2.2.2 Ferrihidrita: descripción general, síntesis y caracterización

La ferrihidrita es un oxohidróxido férrico hidratado y poco cristalino. El grado de ordenamiento es variable y puede observarse en los patrones de difracción de rayos X, ya que a mayor grado de cristalinidad, se registra un mayor número de líneas en el difractograma del sólido. Los dos casos más extremos son la ferrihidrita de 2 líneas, la cual es la estructura más amorfa; y la de 6 líneas la cual se corresponde a la forma más cristalina que puede presentar este sólido (Cornell y Schwertmann, 1996).

La composición de una ferrihidrita sin agua fisisorbida puede escribirse como $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ donde $n \approx 0,74$ y $n \approx 0,27$ para una ferrihidrita de 2 líneas y de 6 líneas respectivamente (Hiemstra, 2013).

La ferrihidrita es considerada un nanomineral constituido por partículas esféricas cuyo diámetro oscila entre 1,5 y 5 nm (Murphy et al., 1975; Janney et al., 2000), estos tamaños dan lugar a la exposición de una gran área superficial específica en la interfaz mineral/agua, y por consiguiente, a una alta reactividad frente a la adsorción de iones en ambientes biogeoquímicos (Villalobos y Antelo, 2011).

Si bien la ferrihidrita ha sido reportada en innumerables trabajos, la estructura de la misma sigue siendo un enigma (Hiemstra, 2013). Se han propuesto varios modelos, pero ninguno parece dilucidar la verdadera estructura de este mineral (Drits et al., 1993; Jansen et al., 2002; Michel et al., 2007; Rancourt y Meunier, 2008; Hiemstra y van Riemsdijk, 2009; Pinney et al., 2009; Manceau, 2010; Manceau, 2011; Michel et al., 2010; Harrington et al., 2011; Maillot et al., 2011; Mikutta, 2011; Xu et al., 2011; Peak y Regier, 2012; Hiemstra, 2013).

El modelo tradicional postulado por Drits et al. (1993) y Manceau y Gates (1997) establece que el Fe^{3+} se encuentra coordinado octaédricamente con oxígeno con una unidad fundamental de $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$. Este modelo propone que la estructura de la ferrihidrita es similar a la de la goethita. Por otra parte, Michel et al. (2007) propusieron un modelo estructural que consiste en un centro de Fe^{3+} tetraédricamente coordinado conectado a varios átomos de Fe^{3+} octaédricamente coordinados (tres octaedros de Fe^{3+} compartiendo bordes por

oxígeno en la estructura tetraédrica). La estructura ideal propuesta por estos autores está compuesta por subestructuras del tipo δ -Keggin donde coexisten tetraedros FeO_4 con octaedros FeO_6 . Este modelo fue cuestionado por Manceau (2010) por ser un modelo periódico libre de defectos y por tener algunas distancias Fe-O que no cumplen con las reglas de Pauling.

Posteriormente, y siguiendo con el modelo propuesto en el año 2007, Michel et al. (2010), propusieron que en la estructura de la ferrihidrita existen tres tipos de sitios donde pueden alojarse los cationes hierro (Fe_1 , Fe_2 , Fe_3). Los tipos Fe_1 y Fe_2 representan el 60 y el 20% de los sitios totales respectivamente y ambos son hexacoordinados (octaedros FeO_6), mientras que los tipo Fe_3 (el 20% restante) se encuentran formando tetraedros FeO_4 . Las subestructuras δ -Keggin en la ferrihidrita pueden reconocerse por tener un sitio tetraédrico Fe_3 en el centro (figura 2.3). Por otra parte, estos autores reportaron que los octaedros Fe_2 son poco estables en la superficie, probablemente por la gran asimetría que presenta su esfera de coordinación. Estos octaedros están muy distorsionados ya que presentan 3 enlaces Fe-O demasiado cortos (191 pm) y 3 enlaces Fe-O demasiado largos (217 pm). Esto último puede observarse en la figura 2.3 donde las distancias de enlace Fe-O de un sitio Fe_2 (octaedro azul) se encuentran señaladas con flechas blancas.

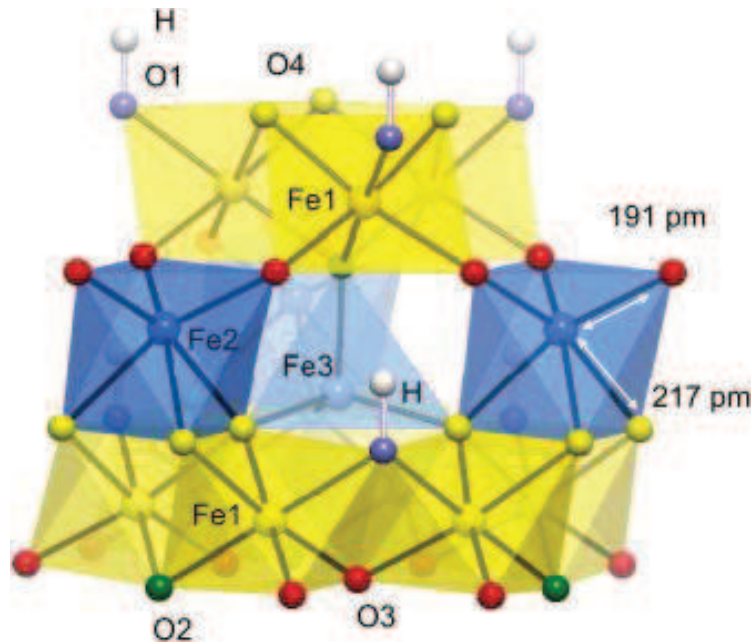


Figura 2.3 Subestructuras δ -Keggin. Dos láminas de sitios octaédricos Fe1 que comparten bordes (octaedros amarillos) se unen a través de tres sitios octaédricos Fe2 (octaedros azules) y de un sitio tetraédrico Fe3 central (tetraedro celeste). En este tipo de estructuras se distinguen 4 tipos de oxígenos (O1, O2, O3, y O4). O1 se une a un protón. En la estructura de la ferrihidrita, los octaedros Fe2 están muy distorsionados pudiendo afectar la estabilidad de la partícula del mineral (Hiemstra, 2013).

La estructura de la ferrihidrita podría construirse a partir de láminas horizontales de octaedros Fe1 intercaladas por octaedros Fe2 y tetraedros Fe3 (figura 2.4). Dado que los iones Fe^{3+} no caben bien en un tetraedro, Hiemstra (2013) propuso que el poliedro Fe3 sólo es estable en el seno del sólido de partículas grandes de ferrihidrita.

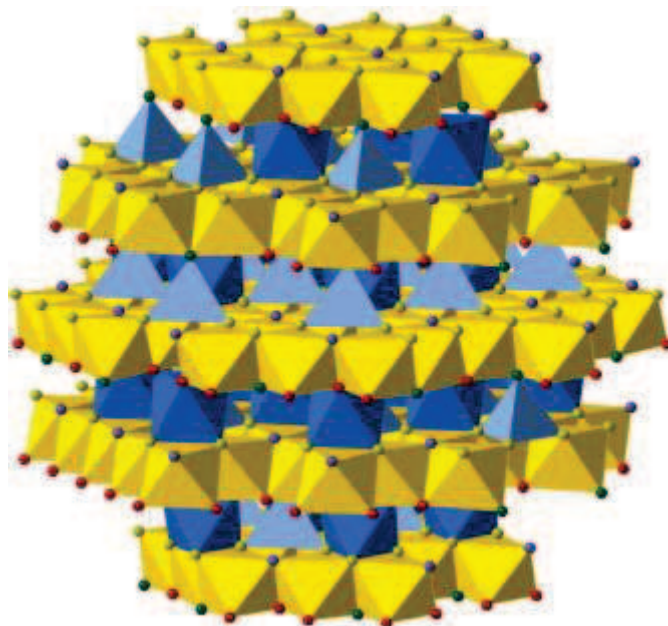


Figura 2.4 Estructura del seno de una partícula de ferrihidrita a la que se le han removido los sitios Fe2 (octaedro azul) y Fe3 (octaedro celeste) de la superficie (Hiemstra, 2013).

Síntesis y caracterización

Se sintetizó una ferrihidrita de 6 líneas siguiendo el procedimiento propuesto por Schwertmann y Cornell (2000). En esta síntesis, se adicionaron muy rápidamente 20 gramos de cristales de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 2 litros de agua milli Q a 75°C y se agitó vigorosamente. A la solución se la dejó en estufa a 75°C durante 11 minutos. Durante ese tiempo la suspensión cambia de color amarillo a marrón rojizo indicando la formación de hidróxidos de hierro. Luego, la suspensión fue enfriada rápidamente en un baño de agua helada y posteriormente se la dializó durante 4 días con el fin de eliminar iones nitrato. Finalmente se liofilizó una porción de la muestra para posteriores caracterizaciones.

La caracterización general de la muestra se realizó por medidas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja (IR) y micrografías electrónicas de transmisión (TEM).

El área superficial específica (ASE) se calculó a partir del diámetro (d) observado en las micrografías electrónicas (Villalobos y Antelo, 2011). La relación entre el área superficial específica y el diámetro de las partículas es inversa y responde a la ecuación 2.3:

$$ASE = (6/\rho)/d \quad (2.3)$$

Donde $\rho=3,8 \text{ g/cm}^3$ es la densidad para una ferrihidrita de 6 líneas (Murphy et al., 1975). La ferrihidrita sintetizada expone un área superficial de $207 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta muestra de ferrihidrita es la que se utilizó en los experimentos descriptos en el capítulo 6.

2.3 Herbicidas: glifosato y metsulfurón metil

2.3.1 Glifosato

Glifosato es el nombre por el cual se conoce al herbicida N-fosfonometil glicina (IUPAC). En la figura 2.5 se muestra la estructura de la molécula de glifosato. Fue desarrollado por Monsanto en la década del '70 y por tratarse de un herbicida de amplio espectro, puede combatir malezas muy diferentes. Es utilizado en diversos ámbitos: en áreas cultivadas (incluyendo huertos, plantaciones, y bosques); y en usos residenciales (jardines, parques, banquetas) (Williams et al., 2000). En áreas agrícolas, está especialmente indicado para el control de malezas en el rastrojo del cultivo antecesor al que va a sembrarse por la técnica de siembra directa (Roberts, 1998), esta práctica agropecuaria se la conoce bajo el nombre de barbecho químico, y probablemente sea la más utilizada en la región donde se encuentra la ciudad de Bahía Blanca.

Este herbicida actúa sobre la vía del ácido shikímico, inhibiendo una enzima responsable en la síntesis de los aminoácidos aromáticos tirosina, triptófano y fenilalanina. La inhibición de la biosíntesis de aminoácidos aromáticos ofrece un blanco de acción atractivo, dado que esta ruta biosintética sólo está presente en plantas y microorganismos. Esta característica lo hace potencialmente no tóxico para animales y personas (van Eerd et al., 2003; Vreeken et al., 1998).

De acuerdo con un informe realizado por el CONICET (2009), los estudios de laboratorio sobre el glifosato demuestran efectos tóxicos en mamíferos no humanos a dosis relativamente altas y por consiguiente difícilmente alcanzables en ambientes rurales en los que se aplique el producto en forma apropiada. Por tal motivo, podría decirse que bajo condiciones controladas y aplicación responsable basada en buenas prácticas, el glifosato y sus formulados comerciales son sustancias de bajo riesgo para mamíferos no humanos. Sin embargo, durante estos últimos años han aparecido publicaciones donde

sugieren efectos nocivos del glifosato en humanos y animales (Dallegrave et al., 2003; Dinehart et al., 2009; Gasnier et al., 2009; Le Couteur et al., 1999).

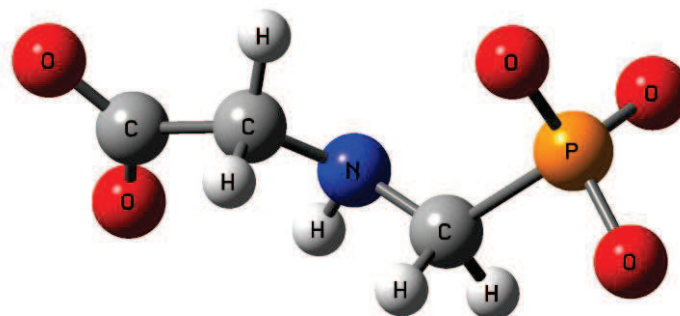
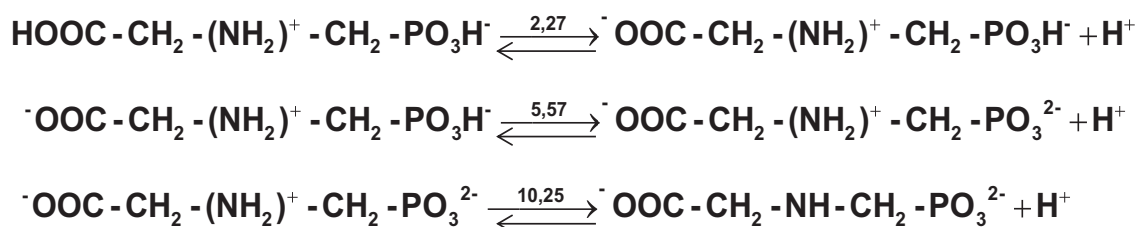


Figura 2.5 Estructura molecular esquemática de glifosato

El glifosato es un ácido débil que pertenece a la familia de los organofosforados y debido a sus grupos carboxilato, amino y fosfonato tiene tres valores de pK_a . La deprotonación sucesiva comienza por el grupo carboxilo a pH 2,27; le sigue el fosfonato a pH 5,57 y por último el grupo amino a pH 10,25 (Barja y dos Santos Afonso, 2005); estos grados de protonación se muestran en el esquema 2.1 y el diagrama de distribución de especies en la figura 2.6.



Esquema 2.1. Especies de glifosato a distintos pH.

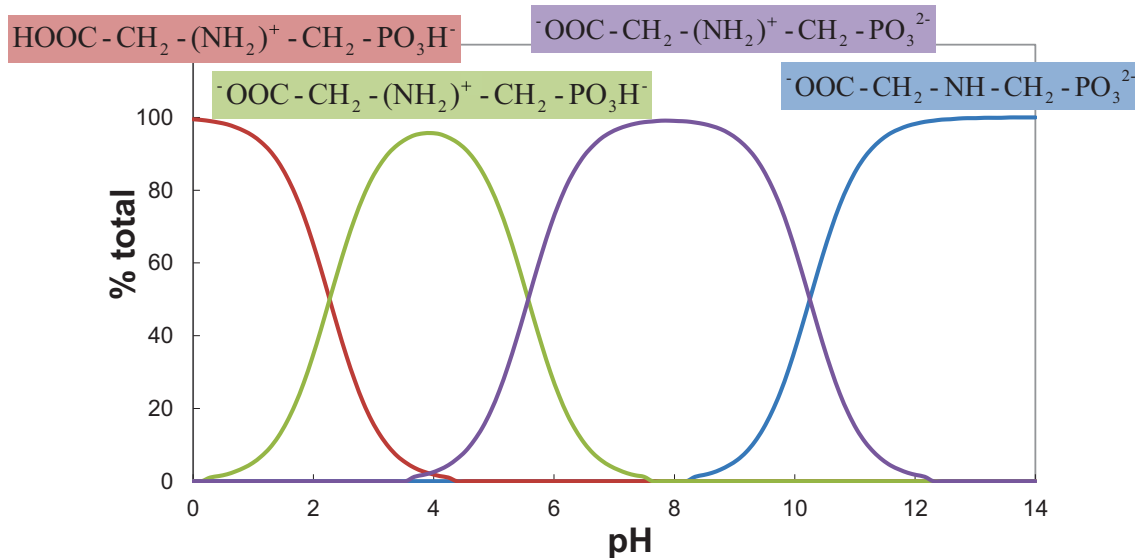


Figura 2.6 Diagrama de distribución de especies de glifosato.

El herbicida es degradado en el suelo por acción principalmente bacteriana a su principal metabolito, el ácido aminometil-fosfónico (AMPA) y a dióxido de carbono (Sprankle et al., 1975; Rueppel et al., 1977; Mueller et al., 1981).

Con respecto a la persistencia de glifosato en el medio natural, Sprankle et al. (1975) afirmaron que este herbicida se inactiva y degrada rápidamente en el suelo, esta afirmación fue tenida en cuenta durante muchos años, sin embargo hay estudios recientes que indican lo contrario. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos ha reportado que la vida media del glifosato en el suelo puede ser de hasta 60 días (USEPA, 1999). Esta agencia añade que en estudios de campo los residuos se encuentran a menudo al año siguiente.

A continuación se presentan algunos datos sobre la persistencia del glifosato en distintos ambientes, recopilados por Cox (1995):

- 249 días en suelos agrícolas de Finlandia
- Entre 259 y 296 días en 8 sitios forestales en Finlandia
- Entre 1 y 3 días en 11 sitios forestales en Suecia
- 335 días en un sitio forestal en Canadá
- 360 días en 3 sitios forestales de Canadá

Dos estudios canadienses encontraron que el glifosato puede persistir entre 12 y 60 días en un cuerpo de agua luego de una aplicación directa. En Estados Unidos se encontraron residuos de glifosato en los sedimentos de una laguna un

año después de su aplicación directa. Estudios hechos en bosques de Canadá sobre la persistencia del glifosato en el suelo, encontraron que en suelos de bosques canadienses, éstos pueden persistir entre 45 y 60 días. Luego de 360 días se encontró una presencia del 6 al 18% de los niveles iniciales, tanto en el suelo como en los residuos vegetales (Bell et al., 1997). En Argentina se han detectado residuos de glifosato con una persistencia que supera los 5 meses en lugares como áreas cultivables, aguas superficiales, sedimentos de arroyos, e incluso en suelos donde no se había aplicado glifosato (Aparicio et al., 2013).

Tal como puede apreciarse en el esquema 2.1 y en la figura 2.6, el glifosato es un herbicida aniónico a pHs naturales (4,0 - 8,5). Esto le otorga una gran afinidad por aquellos componentes del suelo que exponen cargas positivas en sus superficies. De todos los componentes del suelo, se conoce que los óxidos y oxohidróxidos de hierro y de aluminio son los que interactúan con mayor afinidad con este herbicida dando lugar a procesos de adsorción que disminuyen la movilidad de este herbicida en medios naturales (de Jonge et al., 2001).

2.3.2 Metsulfurón metil (MM)

Metsulfurón metil es el nombre por el cual se conoce al herbicida (metil 2-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-yl)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato) (IUPAC). Es un herbicida selectivo que pertenece al grupo de las sulfonilureas. Fue desarrollado por DuPont y es utilizado para el control pre- y post-emergente de malezas de hoja ancha en cultivos de arroz, caña de azúcar, trigo, cebada, avena, maíz, y soja; y también utilizado para uso residencial (Beyer et al., 1988).

Como la mayoría de las sulfonilureas, el blanco de acción es la enzima acetolactato sintasa, que cataliza la reacción entre el piruvato y el 2-oxobutirato para dar acetohidroxibutirato, interviniente en la síntesis de los aminoácidos ramificados valina, leucina e isoleucina. La efectividad de las sulfonilureas a muy bajas dosis (unos pocos gramos por hectárea) y su acción sobre enzimas específicas de las plantas han despertado gran interés por la compatibilidad ambiental de estos compuestos y la reducción de costos por las pequeñas cantidades requeridas en el campo (Roberts, 1998).

El MM es un ácido débil con $pK_a=3,5$ (Berglöf et al., 2003). A $pH<3,5$ predomina la forma protonada, la cual es un molécula neutra (figura 2.7). A medida que el pH aumenta, el nitrógeno del grupo sulfonilurea (SO_2NHCO^-) se deprotona generando una especie con una carga negativa.

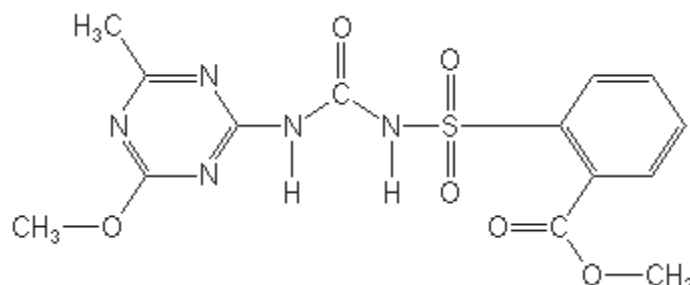


Figura 2.7. Estructura molecular esquemática de la especie protonada del MM. Esta especie predomina a $pH<3,5$. A pHs superiores se deprotona el N del grupo sulfonilurea quedando con carga negativa (Zanini et al., 2009).

En cuanto a la persistencia del MM en suelos, se estima que la vida media de este herbicida oscila entre 38 y 84 días (Bedmar et al., 2006). Diversos autores indicaron diferentes valores de vida media del MM en función del tipo de suelo:

- 178 días en suelos arcillosos (Smith, 1986)
- 102 días en suelos franco arenoso (Smith, 1986)
- 70 días en suelos franco arcilloso (Wauchope et al., 1992)
- 120-180 días en suelos franco limosos (Thompson et al., 1992).

De esta manera se puede ver la dependencia de la degradación del MM con respecto a la composición del suelo.

Al igual que otras sulfonilureas, el MM es degradado por procesos químicos y por microorganismos. De acuerdo con Sarmah y Sabadie (2002), la degradación química se ve favorecida a $pH<6$ mientras que a $pH>6$ prevalece la degradación microbiana. Sin embargo esta observación es válida sólo en la porción superficial del suelo, donde la población bacteriana es mayor. Por otra parte, los herbicidas sulfonilureas tienden a movilizarse a través del perfil del suelo pudiendo alcanzar napas subterráneas y sedimentos, por lo que se espera que los procesos químicos de degradación sean los más importantes en sistemas naturales. La degradación química puede involucrar reacciones de fotólisis,

hidrólisis, oxidación y reducción y dan lugar a la formación de metabolitos (Caselli, 2005; Saha y Kulshrestha, 2002; Sarmah y Sabadie, 2002).

Cabe destacar que el proceso de degradación no es tan sencillo ya que los herbicidas sulfonilurea interactúan con los componentes del suelo. Algunas de estas interacciones favorecen el proceso de degradación disminuyendo la persistencia del herbicida, mientras que otras interacciones con componentes edáficos pueden proteger al herbicida (Gaynor et al., 1997; Pinna et al., 2004). Esta protección incrementará la persistencia del plaguicida en suelos favoreciendo su diseminación en el ambiente.

En cuanto al MM, se sabe que este herbicida interacciona con arcillas del tipo montmorillonita, adsorbiéndose sobre la superficie y ésta interacción desfavorece la hidrólisis del herbicida (Sabadie, 1990). Sin embargo, estudios más recientes reportaron que la adsorción de MM sobre arcilla montmorillonita ocurre a pH cercano a 3, observando que la montmorillonita no tiene efectos en la degradación de MM a pH naturales (Brigante et al., 2013).

Es de suma importancia tener en cuenta que el MM que persiste en el ambiente tiene efectos fitotóxicos ya sea sobre los cultivos posteriores (Bedmar et al., 2006; Wang et al., 2010) como sobre organismos que no son blanco de acción (Fletcher et al., 1993; Ismail et al., 1998; Ye et al., 2003; Li et al., 2005). Por este motivo, conocer el comportamiento del MM con los componentes del suelo es fundamental para la protección de sistemas agronómicos y ambientales (Wang et al., 2007).

2.4 Bibliografía

- Ali, M.A., Dzombak, D.A., Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 1061.
- Aparicio, V.C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., Chemosphere 93 (9) (2013) 1866.
- Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., J. Phys. Chem. 71 (1967) 550.
- Barja, B.C., dos Santos Afonso, M., Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 585.
- Bedmar, F., Perdigón, J.A., Monterubbianesi, M.G., J. Environ. Biology, 27 (2006) 175.
- Bell, F. W., R. A. Lautenschlager, R. G. Wagner, D. G. Pitt, J. W. Hawkins, and K. R. Ride. "Motor-manual, mechanical, and herbicide release affect early successional vegetation in northwestern Ontario". Forestry Chronicle 1997; 73.

Beyer, E.M., Duffy, M.J., Hay, J.V., Schlueter, D.D., Sulfonylurea herbicides, en *Herbicides: Chemistry, degradation and mode of action*; Kearney, P. C.; Kaufmann, D. D. (eds.), Marcel Dekker, New York, pp 117-189, (1988).

Boily J.F., Lüzenkirchen J., Balmes, O., Beattie, J., Sjöberg, S., *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects* 179 (2001) 11.

Brigante, M., Zanini, G., Avena, M., *Applied Clay Science* 80–81 (2013) 211.

Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes (CASAFE) 2013
<http://www.casafe.org/biblioteca/>

Caselli, M., *Chemosphere*, 59 (2005) 1137.

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Comisión nacional de investigación sobre agroquímicos decreto 21/2009. Evaluación de la información científica vinculada al glifosato en su incidencia sobre la salud humana y el ambiente. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. 2009.

Cornell R.M., Schwertmann U., *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, New York, 1996.

Cox, C. “Glyphosate, Part 2: Human Exposure and Ecological Effects”. *Journal of Pesticide Reform* 1995; 15 (4): 14-20.

de Jonge, H., de Jonge, L.W., Jacobsen, O.H., Yamaguchi, T., Moldrup, P., *Soil Sci.* 166 (2001) 230.

Dallegrave, E., DiGiorgio Mantese, F., Soares Coelho, R., Drawans Pereira, J., Dalsenter, P.R., Langeloh, A., *Toxicol. Lett.* 142 (2003) 45.

Dinehart, S.K.; Smith, L.M.; McMury, S.T.; Anderson, T.A.; Smith, P.N.; Haukos, D.A. *Sci. Total Environ.*, 407 (2009), 1065.

Drits, V.A., Sakharov, B.A., Salyn, A.L., Manceau, A., *Clay Mineral.*, 28 (1993) 185.

Fletcher, J.S., Pflieger, T.G., Ratsch, H.C., *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 2250.

Gaboriaud, F., Ehrhardt, J-J., *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, No. 5, (2003) 967.

Gasnier, C., Dumont, C., Benachour, N., Clair, E., Chagnon, M.-C., Séralini, G.-E., *Toxicology* 262 (2009) 184.

Gaynor, J.D., MacTavish, D.C., Edwards, E., Rhodes, B.C., Huston, F., *J. Agric. Food Chem.*, 45 (1997) 3308.

Harrington R., Hausner D.B., Xu W.Q., Bhandari N., Michel F. M., Brown G.E., Strongin D.R., Parise J. B., *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 9883.

Hiemstra, T., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 105 (2013) 316.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., *J. Colloid Interface Sci.* 79 (1996) 488.

Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73 (2009) 4423.

- Ismail, B.S., Yapp, K.F., Omar, O., *Aust. J. Soil Res.* 36 (1998), 449.
- Janney, D.E., Cowley, J.M., Buseck, P.R., *Clay Clay Mineral.*, 48 (2000) 111.
- Jansen, E., Kyek, A., Schafer, W., Schwertmann, U., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 74 (2002) S1004.
- Kaur, N., Gräfe, M., Singh, B., Kennedy, B., *Clays and Clay Minerals* 57 (2) (2009) 234.
- Le Couteur, D.G., McLean, A.J., Taylor, M.C., Woodham, B.L., Board, R.G., *Biomed & Pharmacother* 53 (1999) 122.
- Li, Z.J., Xu, J.M., Muhammad, A., Ma, G.R., *Chemosphere*, 58 (2005) 1177.
- Lindgren, M. Aqueous surface chemistry of Goethite -adsorption and desorption reactions Involving phosphate and carboxylic Acids. Tesis doctoral. Department of chemistry. Umeå University. Sweden, 2009.
- Maillot, F., Morin, G., Wang, Y.H., Bonnin, D., Ildefonse, P., Chaneac, C., Calas, G., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75 (2011) 2708.
- Manceau, A., *Am. Mineral.* 96 (2011) 521.
- Manceau, A., *Clay Mineral.*, 45 (2010) 225.
- Manceau, A., Gates, W.P., *Clay Clay Mineral.*, 45 (1997) 448.
- Michel, F.M., Barron, V., Torrent, J., Morales, Serna, M.P., Boily, J.F., Liu, Q.S., Ambrosini, A., Cismasu, A.C., Brown, G.E., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 107 (2010) 2787.
- Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J. Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., Phillips, B.L., Parise, J.B., *Science*, 316 (2007) 1726.
- Mikutta, C., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75 (2011) 5122.
- Mueller, T.C., Massey, JH, Hayes RM, Main CL, Stewart CN. "Shikimate accumulates in both glyphosate-sensitive and glyphosate-resistant horseweed (*Conyza canadensis* L. Cronq.)". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2003; 51: 680-684.
- Murphy, P.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., *Aust. J. Soil Res.*, 13 (1975) 189.
- Peak, D. Regier, T., *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) 3163.
- Pinna, M.V., Pusino, A., Gessa, C., *J. Agric. Food Chem.*, 52 (2004) 8081.
- Pinney, N., Kubicki, J.D., Middlemiss, D.S., Grey, C.P., Morgan D., *Chem. Mater.*, 21 (2009) 5727.
- Rancourt, D.G., Meunier, J.F., *Am. Mineral.*, 93 (2008) 1412.
- Roberts, T.R., *Metabolic Pathways of Agrochemicals: Part 1. Herbicides and Plant Regulators*. Royal Society of Chemistry. 1998.

- Rueppel, M.L., Brightwell, B.B., Schaefer, J., Marvel, J.T., *J. Agric. Food Chem.* 25 (1977) 517.
- Sabadie, J., *Weed Research*, 30 (1990) 413.
- Saha, S., Kulshrestha, G., *J. Agric. Food Chem.*, 50 (2002) 4572.
- Sarmah, A. Sabadie, J., *J. Agric. Food Chem.*, 50 (2002) 6253.
- Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000. *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*. Ed. Wiley-VCH. Weinheim, Germany. 2000.
- Sparks, D.L., *Environmental soil chemistry*, Second edition. Elsevier Science, San Diego, California. 2003.
- Sposito G. *The Surface Chemistry of Natural Particles*. Oxford University Press. New York, 2004.
- Sprankle, P., Meggitt, W.F., Penner, D., *Weed Sci.* 23 (1975) 229.
- Thompson, D.G., MacDonald, L.M., Staznik, B., *J. Agric. Food Chem.* 40 (1992) 1444.
- van Eerd, L.L., Hoagland, R.E., Zablotowicz, R.M., Hall, J.C., *Weed Sci.*, 51 (2003) 472.
- Venema, P., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., *J. Colloid Interface Sci.* 183 (1996) 515.
- Villalobos, M., Antelo, J., *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27 (2) (2011) 139.
- Villalobos, M., Pérez-Gallego, A., *J. Colloid Interface Sci.* 326 (2008) 307.
- Villalobos, M.; Cheney, M. A.; Alcaraz-Cienfuegos, J., *J. Colloid Interface Sci.* 336 (2009) 412.
- Vreeken, R.J., Speksnijder, P., Bobeldijk-Pastorova, I., Noij, Th.H.M., *J. Chromatogr., A* 794 (1998) 187.
- Wang, H., Liu, X., Wu, J., Huang, P., Xu, J., Tang, C. *Geoderma* 142, 3-4 (2007) 325.
- Wang, H., Xu, J., Yates, S.R., Zhang, J., Gan, J., Ma, J., Wu, J., Xuan, R., *Chemosphere*, 78 (2010) 335.
- Wauchope, R.D., Butler, T.M., Hornsby, A.G., Augustijn-Beckers, P.W.M., Burt, J.P., *The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision-Making*. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer-Verlag Publishers. NY. 1992.
- Williams, G.M., Kroes, R., Munro, I.C., *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 31 (2000) 117.
- Xu, W.Q., Hausner, D.B., Harrington, R., Lee, P.L., Strongin, D.R., Parise, J.B., *Am. Mineral.*, 96 (2011) 513.
- Yang, H., Lu, R, Downs, R.T., Costin G., *Acta Crystallographica E*, 62 (2006) i250.
- Ye, Q.F., Sun, J.H., Wu, J.M., *Environ. Pollut.*, 126 (2003) 417.

Zanini, G.P., Maneiro, C., Waiman, C., Galantini, J.A., Rosell, R.A., *Geoderma*, 149 (2009) 110.

CAPÍTULO 3

Un método rápido y simple para cuantificar glifosato

“Misura ciò che è misurabile, e rendi
misurabile ciò che non lo è.”

Galileo Galilei

3.1 Introducción

El glifosato es un herbicida cuya molécula es muy pequeña y presenta elevada polaridad, además, no contiene cromóforos ni fluoróforos; estas características afectan de modo importante a su determinación analítica. Debido a las controversias existentes respecto a su toxicidad y a su amplio uso en el planeta, resulta necesario estudiar su presencia en el medio ambiente (Hernández, 2010).

El empleo difundido del glifosato sumado a su dificultosa cuantificación ha despertado gran interés por el desarrollo de estrategias analíticas para cuantificarlo. Durante este último tiempo se han propuesto diferentes metodologías (Byer et al., 2008; Kodama et al., 2008; Qian et al., 2009; Sánchez-Bayo et al., 2010; Songa et al., 2009), sin embargo, buena parte de ellas no está al alcance económico de muchos laboratorios.

Se ha cuantificado glifosato en muestras de agua, suelo, frutas, verduras, entre otros, por métodos cromatográficos acoplados a diferentes sistemas de detección; Stalikas y Konidari (2001) publicaron una recopilación donde describen la mayoría de ellos. Cabe destacar que en todos esos métodos se debe realizar un paso previo de derivatización el cual depende del tipo de cromatografía y del sistema de detección. Por ejemplo, si se desea utilizar un cromatógrafo gaseoso, es necesario reducir la polaridad y aumentar la volatilidad del glifosato (Kataoka et al., 1996; Tseng et al., 2004). En el caso de trabajar con cromatógrafos o con equipos de electroforesis capilar cuyo detector sea UV-Vis o fluorescencia también es necesario un paso previo de derivatización ya que la molécula de glifosato no contiene grupos cromóforos ni fluoróforos (Durán Merás et al., 2005; Freuze et al., 2007; Qian et al., 2009). Inclusive, si se quiere cuantificar glifosato a través de cromatografía líquida con detector de masas (LC-MS) es necesario derivatizar la molécula de este analito para mejorar su separación (Ibáñez et al., 2005, 2006; Vreeken et al., 1998). Una buena opción es la cromatografía iónica con detector de conductividad eléctrica (Zhu et al., 1999), este tipo de metodología es muy sensible pero poco específica y requiere de un cierto cuidado con los tiempos de retención ya que a veces hay aniones en la matriz de la muestra que pueden eluir al mismo tiempo que el glifosato causando interferencias.

Otra manera de cuantificar glifosato es utilizando un contador de centelleo líquido (Albers et al., 2009). Sin embargo, este tipo de detección sólo puede utilizarse en experimentos de laboratorio donde se trabaja con glifosato marcado. Esta metodología detecta concentraciones de glifosato muy bajas y ha sido de gran utilidad en estudios de adsorción de glifosato sobre diferentes componentes del suelo. La principal desventaja de esta técnica es el costo elevado tanto en equipamiento como en reactivos marcados con isótopos.

Las metodologías mencionadas anteriormente permiten cuantificar glifosato en concentraciones traza y muchas de ellas pueden emplearse para trabajar con muestras donde los niveles de glifosato son del orden de los ppb. Pero la realidad es que muchas veces no es necesario trabajar con un equipamiento sofisticado y costoso, es más, muchos experimentos pueden llevarse a cabo utilizando técnicas más económicas y menos sensibles. Por ejemplo, los estudios de adsorción de glifosato en suelos, sedimentos y sus componentes se realizan bajo condiciones controladas, por ende se conocen los posibles interferentes. De esta manera se pueden obtener buenos resultados y arribar a conclusiones importantes de mecanismos de reacción o de datos termodinámicos del proceso en cuestión utilizando métodos sencillos y económicamente accesibles.

Hasta el momento no hay demasiada información en bibliografía donde se cuantifique al glifosato mediante una técnica con bajo costo de análisis. Glass (1981), propuso un método donde la molécula de glifosato es oxidada por el agregado de peróxido de hidrógeno. Durante la oxidación se forma el anión ortofosfato, el cual posteriormente se cuantifica mediante una reacción colorimétrica. El rango de linealidad está comprendido entre 1 y 20 mg/L. Si bien este método es simple de realizar, es peligroso ya que el peróxido de hidrogeno provoca proyecciones durante un paso de calentamiento. En un estudio más reciente, Jan et al. (2009) desarrollaron un método basado en la reacción entre glifosato y disulfuro de carbono donde el grupo amino del herbicida da lugar a la formación de ditiocarbamato. Este producto forma complejos con cobre, los cuales son color amarillo y presentan una máxima absorbancia en 435 nm. Sin embargo, este método además de contar con un procedimiento bastante largo, requiere de un paso de concentración antes de cuantificar.

Hasta el momento se hizo mención de la metodología existente para cuantificar glifosato, sin embargo también es importante resaltar cuánto glifosato se esperaría encontrar. En cuanto a las concentraciones permitidas de glifosato residual en agua potable, el Consejo de la Unión Europea recomienda como límite tolerable una concentración de 0,001 mg/L (2002), mientras que la concentración máxima permitida en Estados Unidos es de 0,9 mg/L (EPA, Office of Environmental Health Hazard Assessment 2008). La normativa argentina establece un límite máximo de glifosato en aguas de bebida de 0,3 mg/L. (SRHNRA, 2003)

De acuerdo con el párrafo anterior, si bien las concentraciones que se esperan encontrar de glifosato en aguas de bebida son menores a 1 mg/L, es importante resaltar que las dosis aplicadas tienen una concentración muy superior. Se conoce que este herbicida se aplica en forma de solución en concentraciones cercanas a 0,03 M (≈ 5000 mg/L) (Candela et al., 2010; Tuesca y Puricelli, 2007), y en muchos casos superiores a ella (Laitinen et al., 2009). Esto significa que el estudio del comportamiento de glifosato a estas altas concentraciones es tan ambientalmente relevante como su estudio a bajas concentraciones. Es decir, que cualquier modelo que apunte a entender y predecir el transporte de glifosato desde el momento en el que es aplicado en suelos necesitará tener en cuenta el comportamiento del herbicida frente a la superficie de las partículas de suelos, sedimentos y sus componentes en un amplio intervalo de concentraciones incluidas las que a priori parecen demasiado elevadas. Por este motivo, los métodos de cuantificación simples y de bajo costo pueden ser útiles aunque sean menos sensibles que los cromatográficos.

Debido a la necesidad de disponer de una técnica sencilla que se adecuara a las necesidades de este trabajo de tesis doctoral, se desarrolló un método para cuantificar glifosato utilizando espectroscopia UV-Vis.

El objetivo de este capítulo es describir el método desarrollado y mostrar la utilidad de su aplicación.

Como se ha mencionado, el glifosato no absorbe radiación en la región del espectro UV-Vis, por ello el procedimiento propuesto cuenta con un paso de derivatización del herbicida con 9-fluorenilmetil cloroformato (FMOC-Cl). Esta reacción da lugar a la obtención de un producto con actividad en la región ultravioleta del espectro electromagnético cuya absorbancia máxima se lee a 265

nm. Con el método propuesto, se realizaron isotermas de adsorción de glifosato en un suelo de la Provincia de La Pampa y en goethita sintética. La veracidad de los resultados se validó utilizando cromatografía líquida de ultra alta eficiencia con detector de masas en tándem (UPLC-MS/MS) como método de referencia.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Procedimiento

La derivatización de glifosato en solución acuosa se realiza con FMOC-Cl en medio alcalino. El procedimiento de derivatización es muy similar al reportado por Vreeken et al. (1998) y Le Fur et al. (2000) para cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

Se prepararon soluciones acuosas de glifosato en KCl 0,1M como electrolito soporte. Luego se separaron 3 mL de estas soluciones en tubos de centrífuga de polipropileno de 15 mL y se les adicionó 0,5 mL de buffer borato (preparado disolviendo 1,5255 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua bidestilada). Este buffer permite trabajar a pH 9. Posteriormente se adicionó 0,5 mL de una solución 1 g/L de FMOC-Cl (preparada utilizando acetonitrilo grado HPLC como solvente) y se agitaron los tubos en vórtex durante 2 minutos. Luego se dejó reposar durante 2 horas a temperatura ambiente para dar lugar a la reacción de derivatización. Finalmente se realizó una extracción con solvente adicionando 4 mL de diclorometano, se mezcló bien, se centrifugó durante 6 minutos a 1558 g y se separó la fase acuosa. La adición de diclorometano tiene como objetivo eliminar el exceso de FMOC-Cl que queda sin reaccionar el cual interfiere en la lectura de absorbancia del glifosato derivatizado. Este último se encuentra en la fase acuosa y puede cuantificarse por espectroscopía UV-Vis. El espectrofotómetro utilizado fue un Agilent 8453 UV-Vis con detector de arreglo de diodos equipado con una celda de cuarzo Hellma. Los espectros fueron registrados en el rango comprendido entre 200 y 1000 nm de longitudes de onda y la absorbancia leída a 265 nm fue utilizada para cuantificar. En todos los casos, se realizó un blanco tomando 3 mL de una solución acuosa de KCl 0,1M a la cual se la trató como al resto de las soluciones.

Este método puede verse afectado cuando se desea cuantificar glifosato en soluciones acuosas que han tomado contacto con muestras de suelo dado que

existen componentes de la MO que se solubilizan parcialmente en agua. La MO soluble puede interferir con las lecturas de absorbancia ya que absorbe en una amplia región del espectro UV-Vis. Por lo tanto en estos casos se debe realizar algún tipo de corrección para evitar sobreestimar la cantidad de glifosato presente. Con el objetivo de evaluar los efectos de la MO soluble se preparó una curva de calibrado con soluciones de glifosato de concentración conocida utilizando solución de suelo como solvente.

La solución de suelo se obtuvo mezclando 20 gramos de suelo con 100 mL de KCl 0,1 M (manteniendo la misma relación sólido/solución acuosa utilizada en las isotermas de adsorción descritas a continuación). Esta suspensión fue agitada durante toda la noche y posteriormente centrifugada. Luego se separó la solución sobrenadante, esta solución acuosa además de tener KCl contiene todos los componentes del suelo que pueden solubilizarse en agua, entre ellos una parte de la MO, es decir que contiene la matriz del suelo con el que se está trabajando. A esta solución de suelo se la va a llamar de ahora en adelante “solución matriz”.

Para cuantificar la cantidad de MO en la solución matriz se realizó una curva de calibrado de ácido húmico (AH) extraído del suelo en estudio. La extracción se realizó siguiendo los procedimientos recomendados por la Sociedad Internacional de Sustancias Húmicas (IHSS) (Swift, 1996). Se prepararon soluciones con diferente contenido de AH (desde 3 a 9 mg/L) en KCl, se obtuvieron los espectros UV-Vis entre 200 nm y 1000 nm y se cuantificó al AH a 265 nm. Posteriormente se realizó el espectro UV-Vis de la “solución matriz” y se determinó que la concentración de MO soluble para la muestra de suelo en estudio fue de 3 mg/L.

Cabe destacar que los suelos de la región semiárida pampeana (como el que se utilizó en este estudio) contienen baja cantidad de MO, por ende la fracción soluble en agua es baja. Para estar seguros de que el método propuesto puede ser aplicado en muestras de suelo con mayor contenido de MO se realizaron curvas de calibrado de glifosato en presencia de concentraciones mayores de AH (9 y 12 mg/L)

3.2.2 Análisis por UPLC-MS/MS

El equipamiento utilizado fue un cromatógrafo líquido de ultra eficiencia Waters modelo Acquity (Waters, Milford MA, USA) acoplado a dos espectrómetros de masas triple cuadrupolo en tándem (Quattro Premier XE) (UPLC-MS/MS), el cual permite la cuantificación y confirmación de glifosato. El software operativo utilizado fue Masslynx 4.1.

La separación cromatográfica se realizó en una columna Acquity UPLC BEH C18 DE 1,7 μm con un diámetro interno de 50 mm \times 2,1 mm mantenida a 50 °C. Se seleccionó como fase acuosa una solución de acetato de amonio 5 mM (fase A) y como fase orgánica metanol (fase B) debido a que fueron las que generaban mayor intensidad en la respuesta del espectrómetro de masas. Como consecuencia de la mayor viscosidad del metanol respecto al acetonitrilo, se trabajó a una temperatura de columna de 50 °C. La separación fue llevada a cabo en 5 minutos bajo un gradiente de fase móvil programado. La secuencia fue establecida de la siguiente manera: 0–30 s, 90:10 (fase móvil A/ fase móvil B); 30–90 s de 90:10 a 5:95 (A/B); 90–100 s de 5:95 a 0:100 (A/B); 100–200 s 0:100 (A/B); 200–300 s 90:10(A/B). El gradiente de corrida comenzó con un bajo porcentaje de solvente orgánico para concentrar glifosato en la cabeza de la columna, con el objeto de disminuir el efecto de ensanchamiento de banda y mejorar a su vez las formas de los picos en los cromatogramas. La velocidad de flujo se fijó en 500 $\mu\text{l}/\text{min}$, y el volumen de inyección fue de 5,0 μl (se realizaron diluciones adecuadas de estándares y muestras en KCl 0,1 M). Se trabajó bajo el modo de ionización por electrospray (ESI) positivo. Los analizadores de triple cuadrupolo operaron en monitoreo de reacciones múltiples (MRM). Se utilizó argón como gas de colisión, el voltaje del capilar fue de 2,0 kV, y la temperatura de la fuente de iones se estableció en 120 °C.

3.2.3 Isotermas de adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción de glifosato en goethita sintética y en un suelo utilizando una técnica tipo “batch” en tubos de centrífuga de polipropileno de 15 mL. El suelo utilizado fue un haplustol éntico proveniente de la provincia de La Pampa el cual fue secado al aire y pasado a través de un tamiz de 2 mm de tamaño de poro. La composición porcentual de este suelo fue de 13% de arcilla, 39% de limo y 48% de arena, el contenido de materia orgánica fue de 1,4% y el

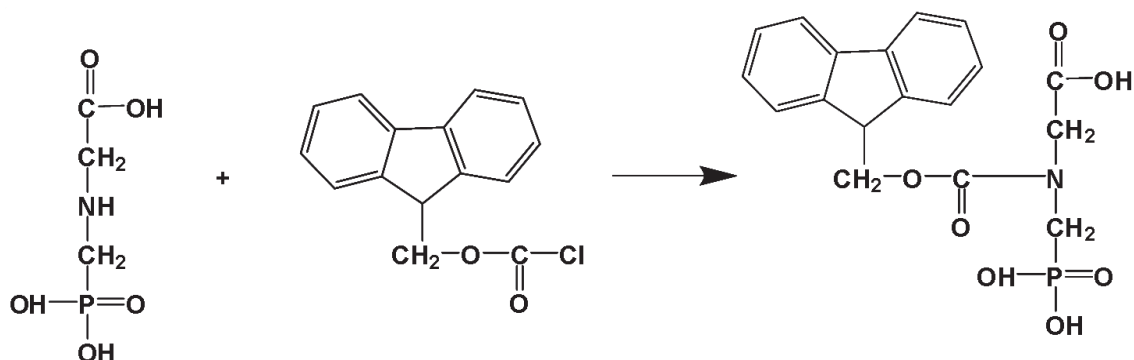
área superficial específica BET de 15 m²/g. La muestra de goethita fue sintetizada en el laboratorio (la síntesis fue descrita en el capítulo 2).

Las isotermas en suelo fueron realizadas pesando 2 gramos de suelo en cada tubo. Luego se agregaron volúmenes determinados de KCl 0,1 M y de una solución stock de glifosato con el fin de cubrir el intervalo de concentraciones de glifosato comprendido entre 7 mg/L y 190 mg/L. El volumen final en cada tubo fue de 10 mL. Luego se ajustó el pH al valor deseado mediante la adición de soluciones de HCl o KOH y se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Los tubos fueron centrifugados a 1558 g durante 10 minutos y los sobrenadantes fueron separados para la cuantificación de glifosato. A partir de los datos de concentración inicial y concentración de glifosato remanente en el sobrenadante, se calculó la cantidad adsorbida. Estas isotermas fueron realizadas a pH 4,5; 6,0 y 8,0.

Un procedimiento bastante similar fue realizado para las isotermas de goethita. Estos experimentos se llevaron a cabo mezclando en tubos 0,2 mL de una suspensión de goethita (22,1 g/L) con soluciones de diferente concentración de herbicida en KCl 0,1 M. El intervalo de concentraciones iniciales fue de 1 mg/L a 45 mg/L y el volumen final en cada tubo fue de 10 mL. El ajuste de pH se realizó por la adición de HCl y KOH. Luego se agitó toda la noche a temperatura ambiente para asegurarse que el sistema llegue al equilibrio de adsorción. Se centrifugó a 1558 g durante 10 minutos, se retiró el sobrenadante y finalmente se cuantificó glifosato presente en la solución. Estas isotermas fueron realizadas a pH 4,5.

3.3 Resultados y discusión

La molécula de glifosato tiene tres grupos funcionales: fosfonato, amino y carboxilato. En la reacción de derivatización el grupo amino reacciona con FMOC-Cl en acetonitrilo a pH 9,0 para dar glifosato derivatizado. En el esquema 3.1 se muestra la reacción de derivatización estudiada. El producto de reacción absorbe en la región ultravioleta del espectro electromagnético debido a la presencia de anillos aromáticos.



Esquema 3.1 Reacción de derivatización de glifosato con Fmoc-Cl (Ibáñez et al., 2005).

En la figura 3.1 se muestran la curva de calibrado realizada como se describió en la sección 3.2.1 y los espectros de glifosato derivatizado. Como se puede observar, la absorbancia máxima se registra a 265 nm. Al graficar absorbancia leída a esa longitud de onda en función de la concentración de glifosato se obtiene una línea recta la cual se muestra en el recuadro de la figura 3.1. La curva de calibración es lineal en el rango de concentraciones comprendido entre 0,084 mg/L y 21,8 mg/L. Para evaluar la precisión del método se realizaron 9 curvas de calibrado en diferentes días obteniéndose muy buena reproducibilidad del método ($A = (0,082 \pm 0,006)$ [glifosato, mg/L] $+(0,02 \pm 0,04)$; $R^2 = 0,996$, $n = 9$).

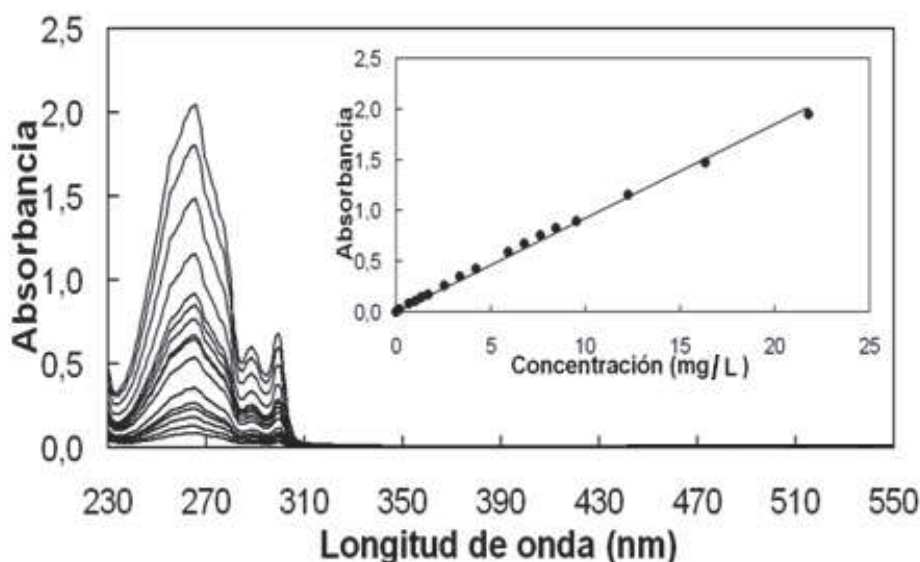


Figura 3.1 Espectros UV-Vis de glifosato derivatizado a diferentes concentraciones. El recuadro interno muestra la recta de regresión obtenida.

Los efectos de la MO soluble en la solución matriz se muestran en la figura 3.2. En esta figura se puede ver en color azul el espectro de una solución de glifosato derivatizado cuya concentración es de 6,36 mg/L, esta solución fue preparada utilizando la solución matriz como solvente. En esta misma figura también se pueden observar el espectro de una solución de glifosato de la misma concentración en ausencia de MO (color turquesa) y el espectro de la solución matriz (color verde). Esta figura pone en evidencia el efecto que tiene la MO soluble a partir de los 320 nm. Esta interferencia aditiva de la solución matriz puede corregirse restando el espectro de esta solución al de glifosato derivatizado de manera tal que la absorbancia sea cero en la región de longitudes de onda comprendida entre 320 y 1000 nm, ya que el glifosato derivatizado no posee absorbancia medible a partir de 320 nm.

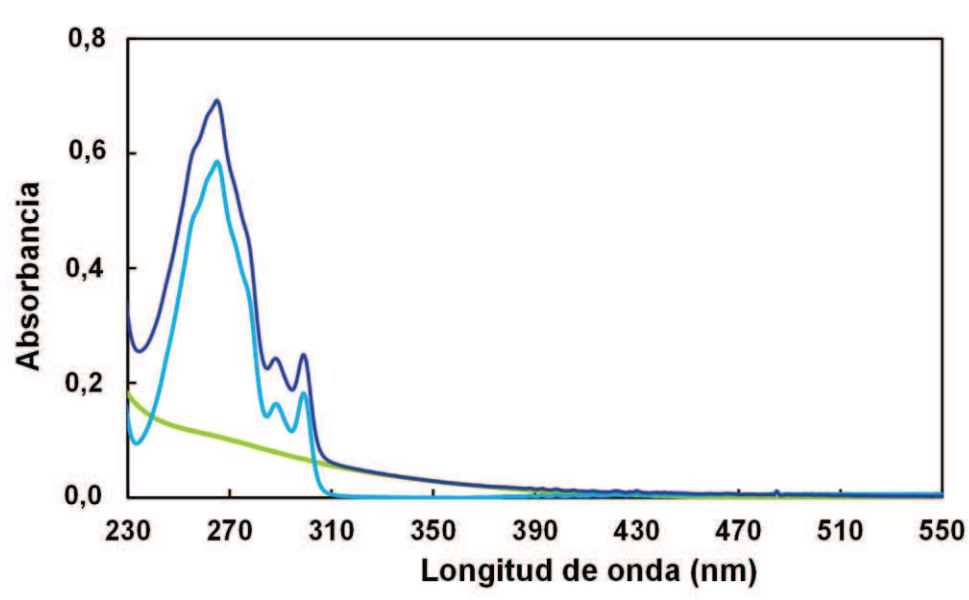


Figura 3.2 Espectros UV-Vis. Línea azul= glifosato derivatizado (6,36 mg/L) en presencia de 3 mg/L de MO disuelta; verde= “solución matriz” (MO disuelta 3 mg/L) y en color turquesa el espectro resultante de restar el espectro de la MO al del glifosato derivatizado.

En la figura 3.3 se muestran cuatro curvas de calibrado, una de ellas preparada en solución acuosa de KCl 0,1 M y las restantes en soluciones de diferente concentración de AH. Las concentraciones de ácido húmico en cada curva fueron 3; 9 y 12 mg/L. Este rango de concentraciones de MO disuelta en agua cubre los valores encontrados en 30 muestras de diferentes suelos de la región semiárida pampeana (Zanini et al., 2009).

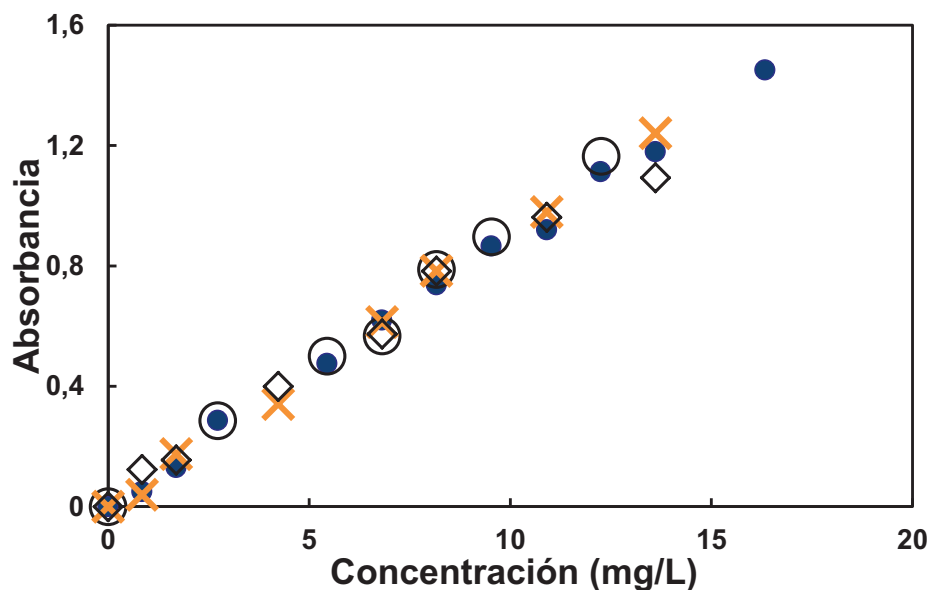


Figura 3.3 Curvas de calibrado de glifosato en ausencia de MO disuelta (●) y en presencia de 3 mg/L (○), 9 mg/L (×) y 12 mg/L (◇) de MO

Mediante un test t se pudo determinar que no hay diferencias entre las curvas de calibrado con un nivel de confianza del 95%. Esto indica que el glifosato puede ser cuantificado mediante el método propuesto aun en presencia de MO luego de realizar las correcciones correspondientes

3.3.1 Aplicación de la metodología propuesta en la realización de isotermas de adsorción

En la figura 3.4 se comparan las isotermas de adsorción obtenidas con el método propuesto y por UPLC-MS/MS. La figura 3.4a muestra los resultados para la isoterma de goethita a pH 4,5 mientras que la figura 3.4b muestra los resultados para la muestra de suelo al mismo pH. Las líneas corresponden al ajuste según la ecuación de Freundlich (Sparks, 2003), la cual está representada en la ecuación 3.1. En este capítulo dicho ajuste ha sido realizado con fines comparativos.

$$q = K_f C^{1/n} \quad (3.1)$$

Donde q es la cantidad de glifosato adsorbida por unidad de masa del adsorbente (mg de glifosato por kg de sólido), C es la concentración de glifosato en equilibrio (mg/L), mientras que K_f y $1/n$ son constantes (Limousin et al., 2007; Sparks, 2003; Stumm, 1992). Cabe destacar que las unidades de q están expresadas por masa de sólido, estas unidades se informan habitualmente

cuando se trabaja con muestras de suelo ya que son sistemas muy complejos. En los capítulos de esta tesis donde se ha trabajado con óxidos sintéticos puros, las cantidades de ligando adsorbidas fueron expresadas en número de moles de ligando adsorbido por unidad de área de adsorbente ya que permite realizar un análisis más riguroso del sistema en estudio.

En la tabla 3.1 se presentan los datos de K_f y de $1/n$ obtenidos por el método propuesto y por UPLC-MS/MS.

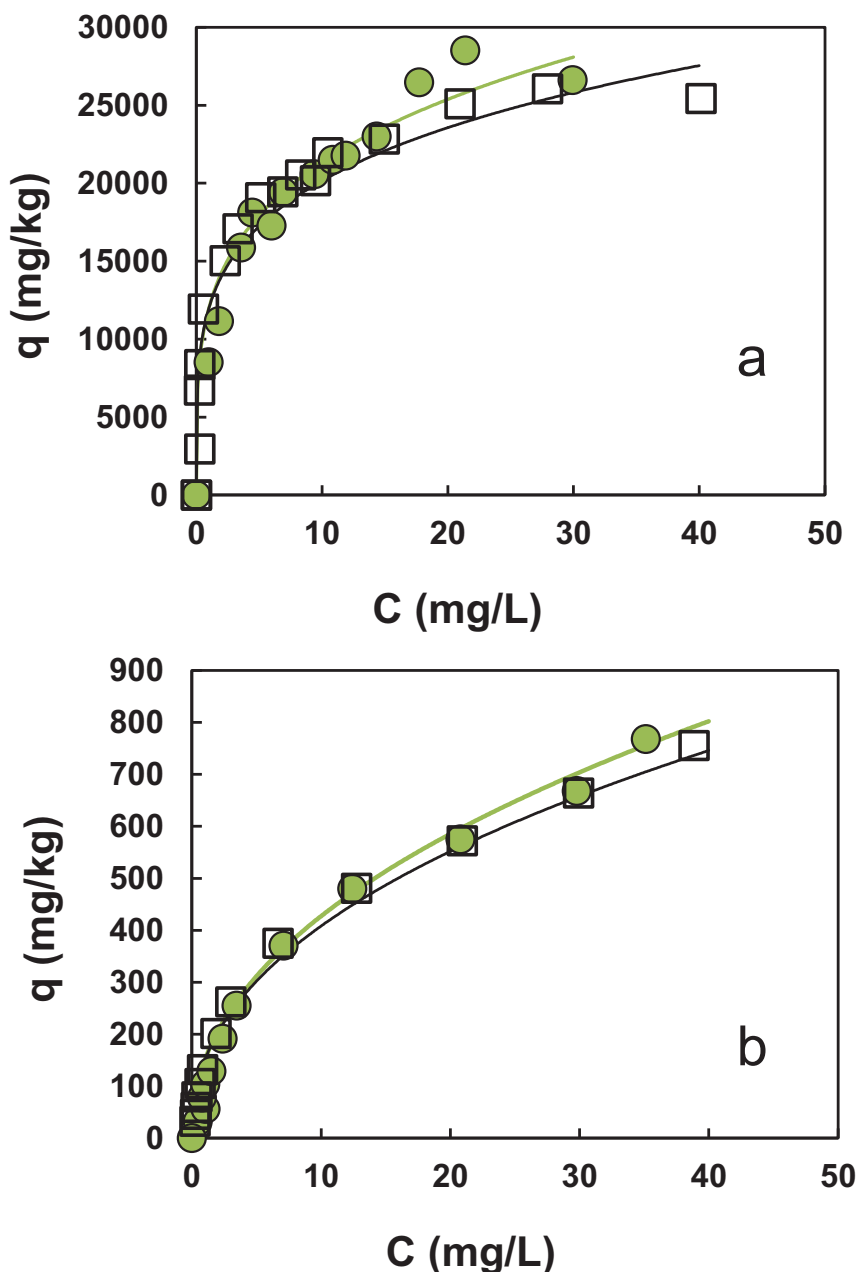


Figura 3.4 Isothermas de adsorción de glifosato a pH 4,5 sobre goethita (a) y sobre suelo (b). Resultados obtenidos por el método propuesto (●) y por UPLC-MS/MS (□). Las líneas corresponden al ajuste con la ecuación de Freundlich.

	UV-Vis		UPLC-MS/MS	
	K_f	1/n	K_f	1/n
Goethita pH 4,5	12000	0,25	12000	0,23
Suelo pH 4,5	150	0,45	150	0,43

Tabla 3.1 Parámetros de Freundlich para la adsorción de glifosato en goethita y en suelo para las isotermas obtenidas a pH 4,5 por el método propuesto y por el de referencia (UPLC-MS/MS).

3.3.2 Validación de los resultados

Para poder comparar el procedimiento propuesto con el de referencia (UPLC-MS/MS) se realizó una regresión estadística aplicando el método de mínimos cuadrados (BLS) para el manejo de datos bivariados (Martinez et al., 2000). A partir de este test estadístico se obtuvo una recta de regresión con pendiente cercana a uno y ordenada cercana a cero ($y=0,93x+0,00$, $R^2=0,996$ para goethita, mientras que para la muestra de suelo se obtuvo $y=1,02x+0,00$, $R^2=0,9995$).

Con el fin de evaluar si existen diferencias significativas entre los coeficientes de regresión y los valores teóricos (ordenada=0, pendiente=1), se aplicó el test de intervalo de confianza conjunta de la pendiente y la ordenada (Riu y Rius, 1996). En este caso, el nivel de significación tuvo que ser corregido mediante el ajuste de Boferroni (Massart et al., 1997) debido a que la validación consistió en comparar valores en diferentes concentraciones. Este ajuste permite realizar comparaciones múltiples, y consiste en que para llevar a cabo la prueba a nivel significativo global $\alpha=0,05$, cada comparación individual entre el método propuesto y el de referencia debió realizarse a un nivel de significación de $\alpha' \approx 0,005$ (considerando 11 comparaciones para la muestra de suelo y 9 comparaciones para la muestra de goethita).

Los resultados del test estadístico están graficados en la figura 3.5 e indican que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores obtenidos con el método propuesto y el método de referencia, considerando un nivel de significación $\alpha=0,05$.

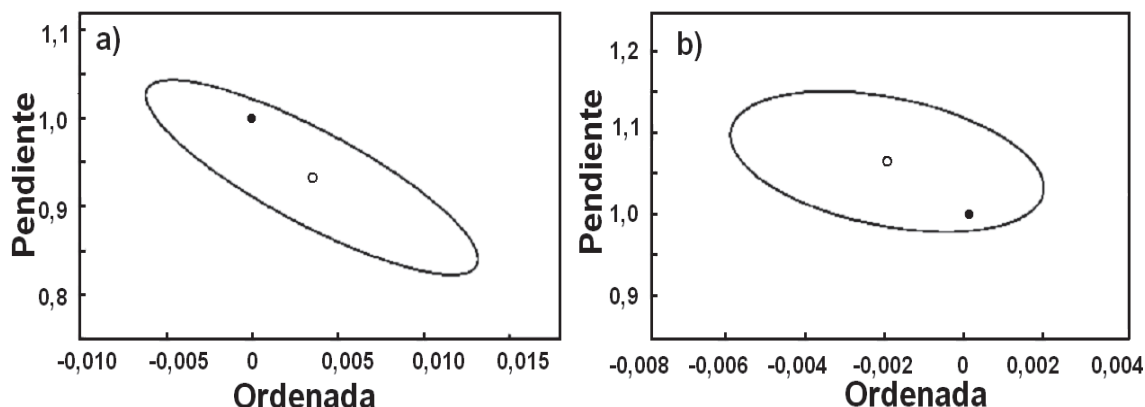


Figura 3.5. Elipse de confianza para el test conjunto de la pendiente y la ordenada al origen utilizando un α global de un 5%, a) goethita y b) suelo. (○) Valor obtenido (●) Valor teórico (ordenada=0, pendiente=1).

3.3.3. Isotermas de adsorción y otras posibles aplicaciones del método propuesto.

Una vez validado, el método propuesto fue utilizado para realizar isotermas de adsorción en la muestra de suelo a diferentes pH. La figura 3.6 muestra las isotermas obtenidas a pH 4,5; 6,0 y 8,0; mientras que los parámetros de Freundlich se presentan en la Tabla 3.2. De acuerdo a la figura 3.6 y a los parámetros de Freundlich obtenidos se puede ver que la adsorción es similar a pH 4,5 y 6,0; y que la cantidad adsorbida a pH 8,0 es menor. Estos resultados son comparables a las isotermas de adsorción en suelos reportadas por de Jonge et al. (2001); McConnell y Hossner (1985); Pessagno et al. (2008) y Zhao et al. (2009) que mostraron efectos de pH similares en la adsorción de glifosato.

Los resultados muestran que el método propuesto puede aplicarse en la realización de isotermas de adsorción para estudiar el comportamiento de glifosato ya sea en suelos o en componentes puros del mismo. Tal como puede verse en las figuras 3.4 y 3.6 y deducirse de isotermas reportadas por otros investigadores (Damonte et al., 2007; Glass, 1987; Pessagno et al., 2008; Piccolo et al., 1994), las concentraciones de glifosato necesarias para realizar la isoterma deben estar comprendidas en el rango de concentraciones que puedan ser cuantificadas por este método.

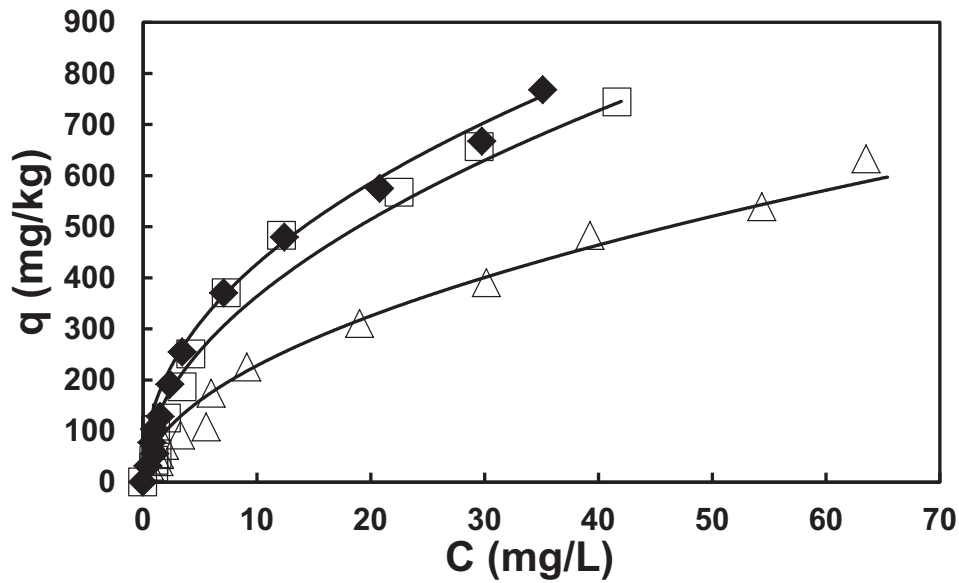


Figura 3.6 Isotermas de adsorción de glifosato en suelos a diferente pH 4,5 (◆); 6,0 (□) y 8,0 (△). Las líneas corresponden al ajuste con la ecuación de Freundlich.

	UV-Vis	
	K_f	$1/n$
Goethita pH 4,5	12000	0,25
Suelo pH 4,5	150	0,45
Suelo pH 6,0	115	0,50
Suelo pH 8,0	70	0,51

Tabla 3.2 Parámetros de Freundlich para la adsorción de glifosato en goethita y en suelo para las isotermas obtenidas por el método propuesto.

Estas isotermas de adsorción pueden ser empleadas en estudios para predecir la distribución y el destino de este herbicida, especialmente en aquellos estudios basados en modelos que intentan describir el transporte de glifosato desde que es aplicado en suelo. El método propuesto también puede ser usado para realizar estudios en laboratorio tales como cinética de adsorción-desorción, estudios competitivos entre glifosato y otras sustancias como pesticidas, surfactantes, fertilizantes, entre otros.

3.4 Conclusiones

El método espectrofotométrico propuesto permite cuantificar glifosato en un rango de concentraciones comprendido entre 0,084 mg/L y 21,8 mg/L. Las ventajas de este método son la simplicidad, la rapidez y el bajo costo de análisis. Además, es muy importante tener en cuenta que los datos obtenidos concuerdan en un 95% de confianza con los que se obtuvieron a través de una técnica robusta y muy sensible como UPLC-MS/MS.

El método fue aplicado exitosamente en la realización de isothermas de adsorción en suelo y en goethita sintética. Si bien la materia orgánica soluble del suelo afecta la lectura de absorbancia, es una interferencia fácil de corregir. Cabe destacar que el método podría ser aplicado e otros estudios de laboratorio como por ejemplo cinética de adsorción-desorción, estudios competitivos, entre otros.

3.5 Bibliografía

Albers, C.N., Banta, G.T., Hansen, P.E., Jacobsen, O.S., Environ. Pollut. 157 (2009) 2865.

Byer, J.D., Struger, J., Klawunn, P., Todd, A., Sverko, E., Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 6052.

Candela, L., Caballero, J., Ronen, D., Sci. Total Environ. 408 (2010) 2509.

Damonte, M., Torres Sánchez, R.M., dos Santos Afonso, M., Appl. Clay Sci. 36 (2007) 86.

de Jonge, H., de Jonge, L.W., Jacobsen, O.H., Yamaguchi, T., Moldrup, P., Soil Sci. 166 (2001) 230.

Durán Merás, I., Galeano Díaz, T., Alexandre Franco, M., Talanta 65 (2005) 7.

EPA. Draft for Review only Public Health Goal for Glyphosate in Drinking Water. Pesticide and Environmental Toxicology Branch. Office of Environmental Health Hazard Assessment. California Environmental Protection Agency; 2006.

European Commission. Glyphosate 6511/VI/99-final 21 January 2002. Health and Consumer Protection Directorate-General Directorate E – Food Safety: plant health, animal health and welfare, international questions. E1 - Plant health. 2002. Disponible en URL: http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list1_glyphosate_en.pdf

Freuze, I., Jadas-Hecart, A., Royer, P.-Y., J. Chromatogr., A 1175 (2007) 197.

Glass, R.L., Anal. Chem. 53 (1981) 921.

- Glass, R.L., *J. Agric. Food Chem.* 35 (1987) 497.
- Hernández, F., Análisis de residuos de plaguicidas polares, con especial énfasis en el herbicida glifosato: problemática analítica; en Taller aspectos ambientales del uso de glifosato, Ediciones INTA, Ministerio de agricultura, ganadería y pesca. Presidencia de la Nación. 2010.
- Ibáñez, M., Pozo, O.J., Sancho, J.V., López, F.J., Hernández, F., *J. Chromatogr., A* 1081 (2005) 145.
- Ibáñez, M., Pozo, O.J., Sancho, J.V., López, F.J., Hernández, F., *J. Chromatogr., A* 1134 (2006) 51.
- Jan, R., Shah, J., Muhammad, M., Ara, B., *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 742.
- Kataoka, H., Ryu, S., Sakiyama, N., Makita, M., *J. Chromatogr., A* 726 (1996) 253.
- Kodama, S., Ito, Y., Taga, A., Nomura, Y., Yamamoto, A., Chinaka, S., Suzuki, K., Yamashita, T., Kemmei, T., Hayakawa, K., *J. Health Sci.* 54 (5) (2008) 602.
- Laitinen, P., Rämö, S., Nikunen, U., Jauhiainen, L., Siimes, K., Turtola, E., *Plant Soil* 323 (2009) 267.
- Le Fur, E., Colin, R., Charrêteur, C., Dufau, C., Péron, J.-J., *Analisis* 28 (2000) 813.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., *Appl. Geochem.* 22 (2007) 249.
- Martinez, A., Riu, J., Busto, O., Guasch, J., Rius, F.X., *Anal. Chim. Acta* 406 (2000) 257.
- Massart, D.L., Vandeginste, B.G.M., Buydens, L.M.C., de Jong, S., Lewi, P.J., Smeyers-Verbeke, J., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A.* Elsevier, Amsterdam. 1997.
- McConnell, J.S., Hossner, L.R., *J. Agric. Food Chem.* 33 (6) (1985) 1075.
- Pessagno, R.C., dos Santos Afonso, M., Torres Sanchez, R.M., *Environ. Pollut.* 153 (2008) 53.
- Piccolo, A., Celano, G., Arienzo, M., Mirabella, A., *J. Environ. Sci. Health, Part B* 29 (1994) 1105.
- Qian, K., Tang, T., Shi, T., Wang, F., Li, J., Cao, Y., *Anal. Chim. Acta* 635 (2009) 222.
- Riu, J., Rius, F.X., *Anal. Chem.* 68 (1996) 1851.
- Sánchez-Bayo, F., Hyne, R.V., Desseille, K.L., *Anal. Chim. Acta* 675 (2010) 125.
- Songa, E.A., Arotiba, O.A., Owino, J.H.O., Jahed, N., Baker, P.G.L., Iwuoha, E.I., *Bioelectrochemistry* 75 (2009) 117.
- Sparks, D.L., *Environmental soil chemistry*, Second edition. Elsevier Science, San Diego, California. 2003.

SRHNRA, Subsecretaria de Recursos Hídricos de la Nación República Argentina. Desarrollos de Niveles Guía Nacionales de Calidad de Agua Ambiente Correspondientes a Glifosato. 2003.

Stalikas, C.D., Konidari, C.N., *J. Chromatogr., A* 907 (2001) 1.

Stumm, W., *Chemistry of the solid–water interface. Processes at the mineral–water and particle–water interface in natural systems.* John Wiley & Sons, Inc., New York. 1992.

Swift, R.S., Organic matter characterization. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, SSSA Book Series: 5. Soil Science Society of America, WI, USA, pp. 1011–1069. 1996.

Tseng, S.-H., Lo, Y.-W., Chang, P.-C., Chou, S.-S., Chang, H.-M., *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 4057.

Tuesca, D., Puricelli, E., *Crop Protection* 26 (2007) 1765.

van Eerd, L.L., Hoagland, R.E., Zablotowicz, R.M., Hall, J.C., *Weed Sci.*, 51 (2003) 472.

Vreeken, R.J., Speksnijder, P., Bobeldijk-Pastorova, I., Noij, Th.H.M., *J. Chromatogr., A* 794 (1998) 187.

Zanini, G.P., Maneiro, C., Waiman, C., Galantini, J.A., Rosell, R.A., *Geoderma*, 149 (2009) 110.

Zhao, B., Zhang, J., Gong, J., Zhang, H., Zhang, C., *Geoderma* 149 (2009) 290.

Zhu, Y., Zhang, F., Tong, C., Liu, W., *J. Chromatogr., A*, 850 (1999) 297.

CAPÍTULO 4

Estudio por espectroscopia ATR-FTIR a tiempo real de la desorción de glifosato sobre la superficie de goethita inducida por fosfato. Evaluación del grado de cubrimiento superficial.



Espectros ATR-FTIR en un caracol de Monte Hermoso

4.1 Introducción

El glifosato es uno de los herbicidas aniónicos más utilizados en nuestro país y en el mundo entero (Williams et al., 2000). Como consecuencia de su uso extendido, este herbicida ha sido encontrado en aguas superficiales (arroyos, lagos, etc.) y en aguas subterráneas (Aparicio et al., 2013). Por este motivo, el estudio del comportamiento de este agroquímico en suelos y componentes del suelo ha cobrado gran interés durante estos últimos años (Candela et al., 2007; Pessagno et al., 2008; Peruzzo et al., 2008).

La movilidad y la disponibilidad de glifosato en el medioambiente están muy relacionadas con procesos de adsorción-desorción sobre minerales (Dubbin et al., 2000; Borggaard y Gimsing, 2008; Jonsson et al., 2008; Albers et al., 2009; Khoury et al., 2010), principalmente sobre óxidos de hierro los cuales son muy reactivos, están presentes en suelos y sedimentos y muestran una elevada afinidad por glifosato (Sheals et al., 2002; Gimsing et al., 2004^a; Mäkie et al., 2011). La goethita (α -FeOOH) es un mineral de hierro habitualmente encontrado en medios naturales y es uno de los adsorbentes de glifosato más importantes. Por medio de experimentos realizados en “batch” se pudo determinar que la adsorción de glifosato en goethita ocurre en un amplio intervalo de pH (desde 3,5 a 9,2) observando que la cantidad adsorbida es mayor a pHs bajos (McConnell y Hossner, 1985; Barja y dos Santos Afonso, 2005). Esta adsorción se lleva a cabo mediante un mecanismo de intercambio de ligando con la formación de complejos superficiales de esfera interna en los cuales el grupo fosfonato del glifosato se une a los iones Fe superficiales desplazando moléculas de agua y/o aniones OH⁻. Estudios espectroscópicos realizados por espectroscopia infrarroja, en su modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) junto a la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) indicaron que la mayoría de los complejos superficiales formados son de esfera interna mononucleares y monodentados (Sheals et al., 2002; Barja y dos Santos Afonso, 2005). La presencia de este tipo de complejos fue también evidenciada por estudios teóricos mediante la teoría del funcional de la densidad para orbitales moleculares (MO/DFT) (Tribe et al., 2006).

En medios naturales, la adsorción de glifosato sobre superficies minerales se ve afectada por la presencia de otras sustancias como por ejemplo, otros

plaguicidas, iones, materia orgánica, fertilizantes, coadyuvantes de la formulación de plaguicidas, entre otros.

Desde hace mucho tiempo se sabe que la presencia de iones ortofosfato (en esta tesis serán llamados fosfato) afecta considerablemente la adsorción de glifosato, siendo motivo de estudio en numerosas publicaciones (Sprankle et al., 1975; Dion et al., 2001; de Jonge et al., 2001; Bott et al., 2011; Borggaard y Gimsing, 2008; Gimsing et al., 2007a; Gimsing y Borggaard, 2001; Dideriksen y Stipp, 2003). El fósforo en forma de fosfato es indispensable para la vida de muchos organismos, de hecho es un macronutriente para las plantas, existe naturalmente en suelos y además es aplicado intencionalmente como fertilizante (Olsson et al., 2011).

Desde el punto de vista químico, el glifosato y el fosfato presentan ciertas analogías en sus estructuras moleculares (ver figura 4.1) lo cual podría explicar sus similares comportamientos en ambientes naturales.

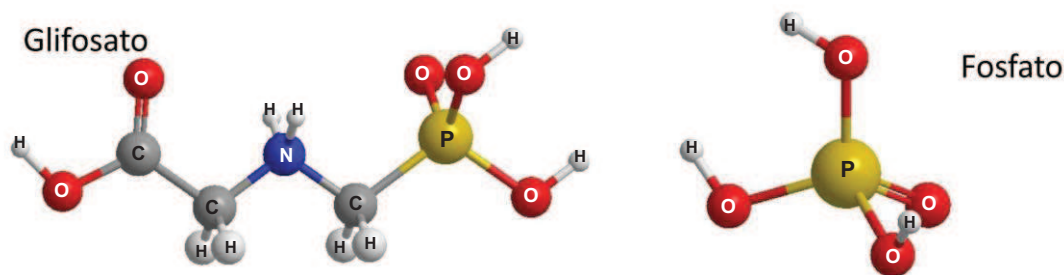
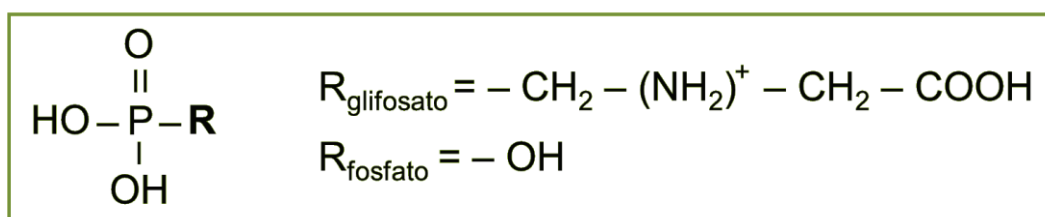
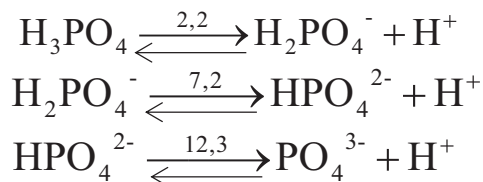


Figura 4.1 Similitudes en las estructuras moleculares de glifosato y de fosfato.

La estructura de los fosfatos se basa en una geometría tetraédrica donde el átomo de fósforo se encuentra en el centro del tetraedro rodeado de cuatro oxígenos ubicados en los vértices (Toy y Walsh, 1987).

En el esquema 4.1 se muestran los 3 equilibrios acido-base para el fosfato cuyos pK_a son 2,2; 7,2 y 12,3 respectivamente (Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990). La distribución de especies de fosfato en función del pH se muestra en la Figura 4.2.



Esquema 4.1. Especies de fosfato a distintos pH.

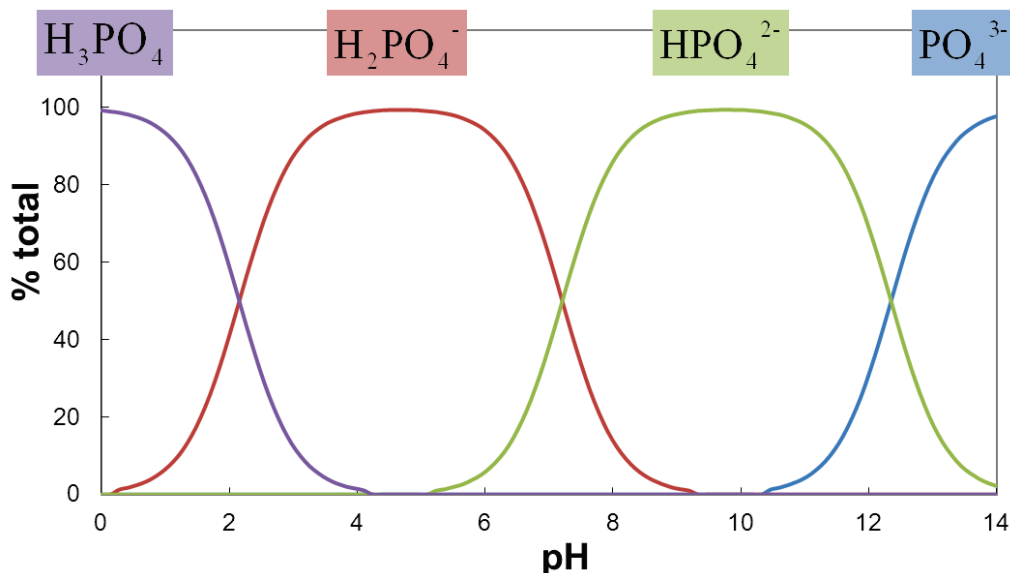


Figura 4.2 Diagrama de distribución de especies de fosfato.

De la misma manera que ocurre con glifosato, la adsorción de fosfato sobre goethita se lleva a cabo mediante un mecanismo de intercambio de ligandos formando complejos de esfera interna (Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990; Antelo et al., 2005; Luengo et al., 2006; Rahnemaie et al., 2007). Por este motivo, la competencia entre fosfato y glifosato por los sitios superficiales de goethita juega un rol muy importante en cuanto a la biodisponibilidad, degradación y destino de glifosato en la naturaleza (Dion et al., 2001; Piccolo et al., 1994; de Jonge y de Jonge, 1999; Gimsing et al., 2004b; Gimsing et al., 2007a; Zhao et al., 2009).

La adsorción competitiva entre glifosato y fosfato fue estudiada a través de experimentos de adsorción-desorción en “batch”. El grupo de Borggaard y Gimsing (Borggaard y Gimsing, 2008; Gimsing et al., 2007a; Gimsing y Borggaard, 2001; 2002a; 2002b; 2007) ha estudiado en detalle la adsorción de glifosato sobre goethita inducida por la adición de fosfato y viceversa. Estos autores observaron que el fosfato inhibe la adsorción de glifosato, e incluso, bajo ciertas condiciones descubrieron que el fosfato es capaz de desorber

completamente al glifosato. Si bien toda esta información es muy relevante, hasta el momento no hay casi estudios que reporten datos acerca del mecanismo de la competencia entre glifosato y fosfato. Por ejemplo, se desconoce cómo el fosfato desplaza al glifosato de su sitio de adsorción, si es por ataque directo al enlace que une al herbicida a la superficie o si el fosfato se adsorbe primero a algún sitio libre y luego induce la ruptura del enlace que forma el grupo fosfonato del glifosato con la superficie del mineral. El monitoreo por espectroscopia ATR-FTIR de la evolución de los complejos superficiales formados durante esta reacción puede dar información muy valiosa para plantear un posible mecanismo de reacción. Con la finalidad de esclarecer este mecanismo, este capítulo presenta un estudio de la desorción de glifosato sobre la superficie de goethita inducida por adición de fosfato utilizando espectroscopia ATR-FTIR.

4.2 Sección experimental

Los estudios de adsorción se realizaron sobre goethita sintética (el detalle de la síntesis y caracterización empleadas fueron descritos en el capítulo 2) y consistieron en la realización de isotermas de adsorción y en experimentos cinéticos mediante espectroscopia ATR-FTIR. Estos estudios fueron realizados a pH 4,5.

4.2.1 Isotermas de adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción de glifosato y fosfato sobre goethita a pH 4,5. La descripción de cómo se realizaron estas isotermas fue detallada en el capítulo 3 sección 3.2.3. El glifosato en el sobrenadante fue cuantificado por el método espectrofotométrico propuesto durante el desarrollo de esta tesis doctoral (Waiman et al., 2012), mientras que la concentración de fosfato fue cuantificada por el método del azul de molibdeno (Murphy y Riley, 1962). Los espectros UV-Vis fueron medidos con un espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453 con detector de arreglo de diodos.

Las cantidades de glifosato y de fosfato adsorbidas por la goethita fueron calculadas resolviendo el balance de masas de los sistemas.

4.2.2 Espectroscopia ATR-FTIR

La espectroscopia ATR-FTIR es muy utilizada cuando se trabaja con muestras que son demasiado gruesas o demasiado opacas como para realizar medidas de transmitancia. Esta técnica es también ideal para estudiar la adsorción de aniones orgánicos e inorgánicos sobre partículas de óxidos metálicos en medios acuosos, ya que brinda información estructural y termodinámica del sistema en estudio (Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990; Hug, 1997; Blesa et al., 2000; Arai y Sparks, 2001; Lefèvre, 2004; Araujo et al., 2005). Así, la formación de complejos superficiales puede demostrarse por la posición de bandas correspondientes a ciertas vibraciones de enlace como por ejemplo la del P–O de fosfatos y fosfonatos. Otra de las posibilidades que ofrece la espectroscopia infrarroja en su modo de ATR es el seguimiento de las reacciones químicas “in situ” y a tiempo real. De esta manera es posible conocer la evolución en el tiempo de los complejos superficiales formados.

En la espectroscopia ATR-FTIR, el haz infrarrojo se dirige a través de un elemento de reflexión interna (ERI) el cual se encuentra en contacto directo con la muestra. El ERI está fabricado con un material de alto índice de refracción para dar lugar a una amplia gama de ángulos de incidencia que serán totalmente reflejados. Los materiales más comúnmente utilizados como ERI son cristales de ZnSe, de Germanio y de diamante.

Cuando el ángulo de incidencia del haz infrarrojo en la interfaz entre la muestra y el ERI es mayor que el ángulo crítico, se produce la reflexión total interna, se genera una onda evanescente que penetra en la muestra y la muestra absorbe energía infrarroja (White, 1964). Esa pequeña fracción de radiación llamada onda evanescente sólo penetra en la muestra con una profundidad que oscila entre 1 y 2 μm , por lo que la espectroscopia ATR-FTIR es sólo sensible a regiones muy superficiales de la muestra (Lefèvre, 2004).

La profundidad de penetración (dp) se calcula de acuerdo con la ecuación 4.1.

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi \left(\text{sen}^2\theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2}} \quad (4.1)$$

Donde λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de incidencia del haz infrarrojo, n_2 y n_1 son los índices de refracción de la muestra y del ERI respectivamente.

Para registrar los espectros infrarrojos se utilizó un espectrofotómetro Nicolet Nexus 470 FTIR con un detector DTGS acoplado a un accesorio de reflectancia total atenuada modelo SMART-ARK con un cristal de ZnSe (área: 10×72 mm, ángulo incidente: 45deg, reflexiones totales: 12).

Previo a los estudios de adsorción-desorción, se obtuvieron los espectros de glifosato y de fosfato en solución acuosa de KCl 0,1M. En este caso se trabajó con una solución de ligando de concentración 0,01M y a un pH de 4,5. Se colocó 1 mL de solución de ligando sobre el cristal de ZnSe y se registró su espectro. Se utilizó la solución de KCl 0,1M al pH de la muestra como blanco de reactivo.

Los experimentos de adsorción-desorción se realizaron depositando 200 μ L de una suspensión de goethita (10 g/L, pH 4,5) sobre el cristal de ZnSe y se dejó evaporar hasta sequedad a temperatura ambiente para obtener una película seca. Posteriormente se cubrió la película con 2 mL de una solución de KCl 0,1M a pH 4,5 y se registró un espectro (blanco). Luego, se retiró la solución del electrolito y se adicionó una solución de glifosato de concentración inicial C_i preparada en KCl 0,1M a pH 4,5. Se registraron los espectros en función del tiempo con el objeto de monitorear la reacción de adsorción del herbicida sobre goethita. Una vez que no se registraron cambios en la intensidad de las bandas, se retiró la solución de herbicida y se añadió nuevamente una alícuota de la solución de glifosato de concentración C_i . Esto produjo más adsorción y el correspondiente aumento en la intensidad de los espectros. El proceso de retirar la solución de herbicida y añadir la solución de concentración C_i fue repetido varias veces hasta que no se detectaron variaciones espectrales. Este procedimiento asegura que la concentración de glifosato en equilibrio con la película de goethita es igual a la concentración C_i . Las concentraciones iniciales utilizadas fueron 10; 30; 100 y 200 μ M. A continuación se reemplazó la solución de glifosato por una de fosfato cuya concentración fue de 100 μ M (0,1M KCl; pH 4,5), y nuevamente los espectros fueron registrados en función del tiempo para evaluar la desorción.

También se realizaron experimentos ATR-FTIR para estudiar la adsorción de fosfato en goethita en función de la concentración inicial de fosfato utilizada,

con el objetivo de conocer las bandas de absorción que presentan las especies de fosfato adsorbidas. Estos experimentos fueron realizados de la misma manera a la descrita para el estudio de adsorción de glifosato.

Con el objeto de evaluar si la solución de electrolito sin fosfato puede desorber al herbicida de su sitio de adsorción, se procedió a realizar los siguientes experimentos. Se adsorbió glifosato siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. Una vez alcanzado el equilibrio se reemplazó la solución de glifosato por una de electrolito (0,1M, pH 4,5) y se registraron los espectros durante 60 minutos. Luego se retiró esa solución, se adicionó solución de electrolito y se registraron los espectros nuevamente durante los 60 minutos siguientes. Este paso se realizó 3 veces más.

Cabe aclararse que en todos los experimentos de adsorción, la película de goethita se mantuvo adherida al ERI del accesorio de ATR.

En todos los casos, cada espectro registrado fue el promedio de 256 scans con una resolución de 4 cm^{-1} . El tiempo de toma de muestra fue de 3 minutos y la temperatura de trabajo fue de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3 Resultados y discusión

La figura 4.3 muestra las isothermas de adsorción de glifosato y de fosfato a pH 4,5. Se puede observar que ambos aniones se adsorben significativamente sobre goethita. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Sheals et al. (2002) y Antelo et al. (2005) para glifosato y fosfato respectivamente.

Los datos fueron ajustados con la ecuación de Langmuir ($\Gamma = \Gamma_m KC / (1 + KC)$), donde Γ es la cantidad de ligando adsorbido ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), C es la concentración de ligando en el equilibrio (μM), mientras que K y Γ_m son la constante de Langmuir y la cantidad máxima adsorbida respectivamente, obteniéndose los valores $K = 0,45 \pm 0,27 \mu\text{M}^{-1}$ y $\Gamma_m = 2,82 \pm 0,03 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para fosfato y $K = 0,11 \pm 0,02 \mu\text{M}^{-1}$ y $\Gamma_m = 2,34 \pm 0,04 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para glifosato. Si bien los postulados de Langmuir no se cumplen en su totalidad para este tipo de sistemas, en este caso la ecuación de Langmuir ha sido utilizada sólo como una herramienta para interpolar resultados y para poder comparar ambas isothermas. De acuerdo a estos datos, se puede decir que la afinidad de fosfato por la superficie de goethita es levemente superior que la de glifosato y lo mismo sucede con la

cantidad máxima adsorbida. Esta observación fue reportada por Gimsing y Borggaard (2001), quienes adjudican este hecho a la diferencia entre los tamaños moleculares.

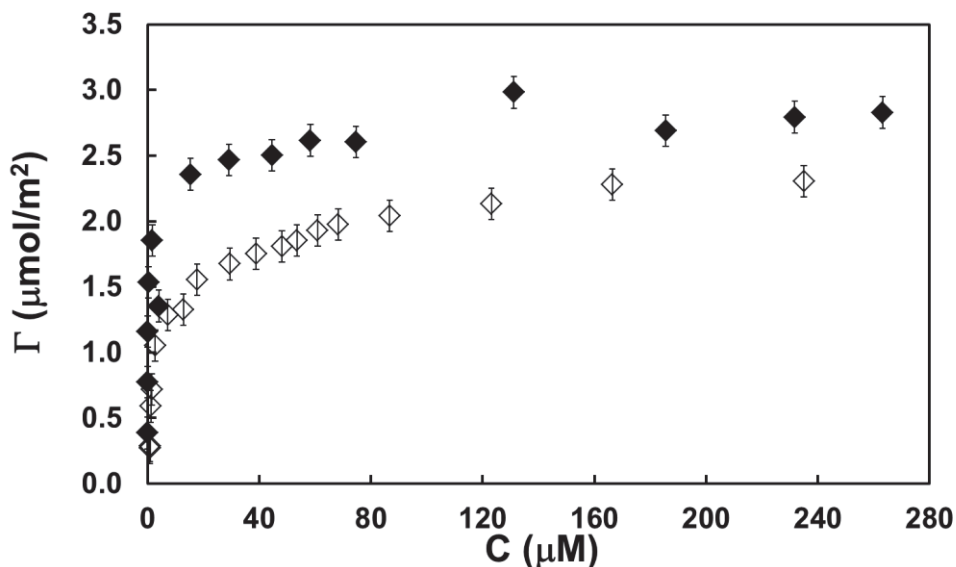


Figura 4.3 Isotermas de adsorción de glifosato (◇) y de fosfato (◆) en goethita a pH 4,5. C es la concentración en el equilibrio de glifosato o de fosfato. Las barras de error se corresponden con las desviaciones estándar calculadas a partir de promediar tres isotermas.

En la figura 4.4 se muestran los espectros ATR-FTIR de glifosato y de fosfato en solución acuosa 0,01M en KCl 0,1M a pH 4,5. En ambos casos sólo se muestra la región comprendida entre 1500 y 900 cm^{-1} de números de onda, región en la cual absorben los enlaces fósforo-oxígeno (en ambos ligandos) y carbono-oxígeno del grupo carboxilato del glifosato. Debido a que principalmente el glifosato se adsorbe sobre los óxidos de hierro a través de su grupo fosfonato (Sheals et al., 2002; Dideriksen y Stipp, 2003; Barja y dos Santos Afonso, 2005), las variaciones espectrales más importantes que puedan registrarse durante la adsorción ocurrirán en la región donde absorban los enlaces que forma el fósforo.

De acuerdo con los diagramas de distribución de especies de glifosato (figura 2.6) y de fosfato (figura 4.2), a pH 4,5 las especies predominantes son $^{-}\text{OOC-CH}_2\text{-(NH}_2\text{)}^+\text{-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}^{-}$ y $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$ para glifosato y fosfato respectivamente.

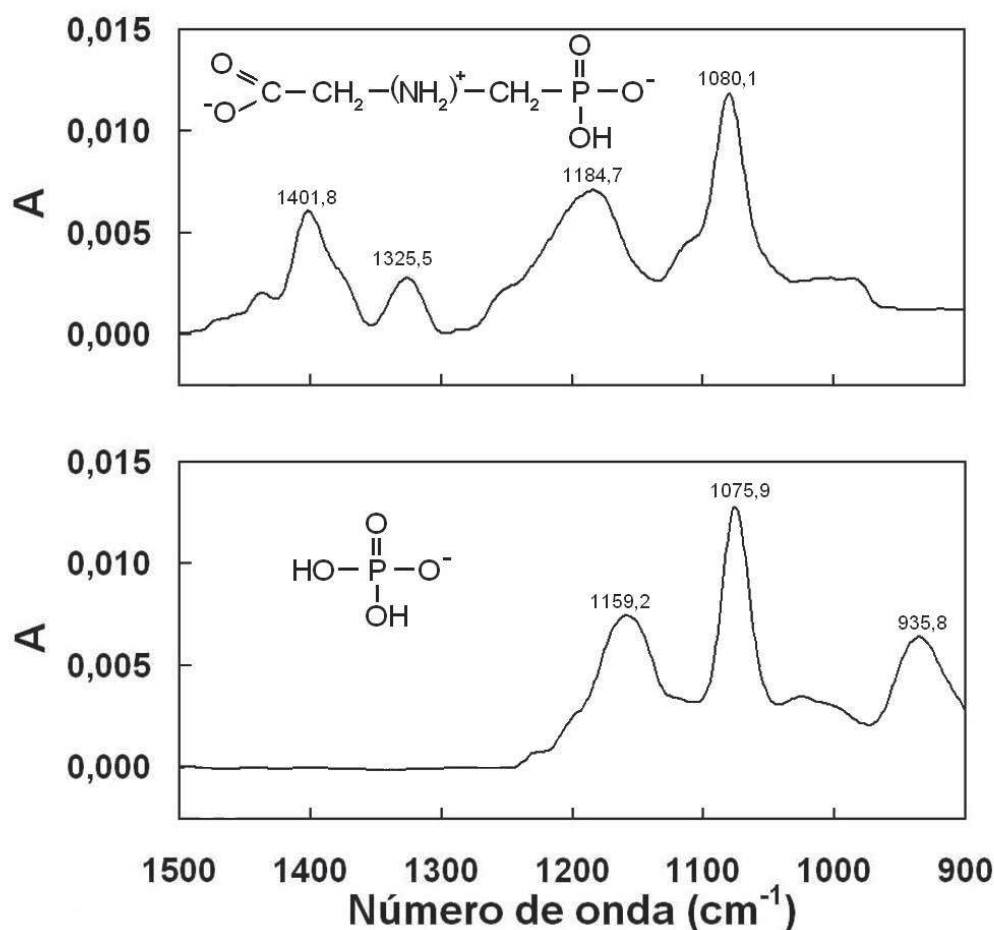


Figura 4.4 Espectros ATR-FTIR de glifosato y de fosfato en solución acuosa 0,01M en KCl 0,1M a pH 4,5

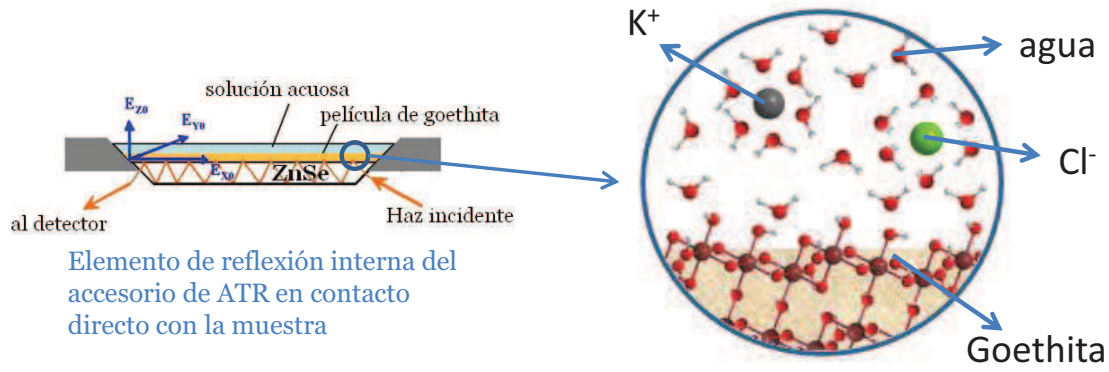
El espectro de glifosato en solución acuosa a pH 4,5 presenta bandas a 1401,8; 1325,25; 1184,7 y 1080,1 cm⁻¹. Las bandas observadas pueden ser asignadas a los modos de vibración ν_s (C-O), ν_a (C-O), ν_a (P-O) y ν_s (P-O) respectivamente (Barja y dos Santos Afonso, 1998; Sheals et al., 2001). Por su parte, el espectro ATR-FTIR de la solución acuosa de fosfato a pH 4,5 exhibe bandas a 1159,2; 1075,9 y 935,8 cm⁻¹ las cuales también fueron encontradas por Tejedor-Tejedor y Anderson (1990). Puesto que a este valor de pH la especie predominante es el ion H₂PO₄⁻, la cual tiene una simetría C_{2v} (Chapman y Thirlwell, 1964), estas bandas de absorción pueden ser asignadas a los modos vibracionales ν_a (P-O), ν_s (P-O) y ν_a (P-O) respectivamente (Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990; Persson et al., 1996; Arai y Sparks, 2001). La asignación de bandas se muestra en la tabla 4.1.

	Número de onda (cm^{-1})	Descripción
Glifosato pH 4,5	1401,8	ν_s (C-O)
	1325,5	ν_{as} (C-O)
	1184,7	ν_{as} (P-O)
	1080,1	ν_s (P-O)
Fosfato pH 4,5	1159,2	ν_{as} (P-O)
	1075,9	ν_s (P-O)
	935,8	ν_{as} (P-OH)

Tabla 4.1 Asignación de bandas de glifosato y de fosfato en solución acuosa a pH 4,5.

Es importante destacar que uno de los principales beneficios de la espectroscopia ATR-FTIR es que permite explorar la interfaz sólido-agua sin interferencias por parte de las moléculas que quedan en la solución. Para el sistema en estudio, las especies disueltas no interfieren cuando su concentración es inferior a 0,001 M. De este modo, tal como fue descrito en la sección 4.2.2, para realizar este estudio se utilizaron concentraciones de glifosato que cubren el intervalo entre 10 y 200 μM por lo que las moléculas o iones disueltos no interfirieron en los resultados obtenidos.

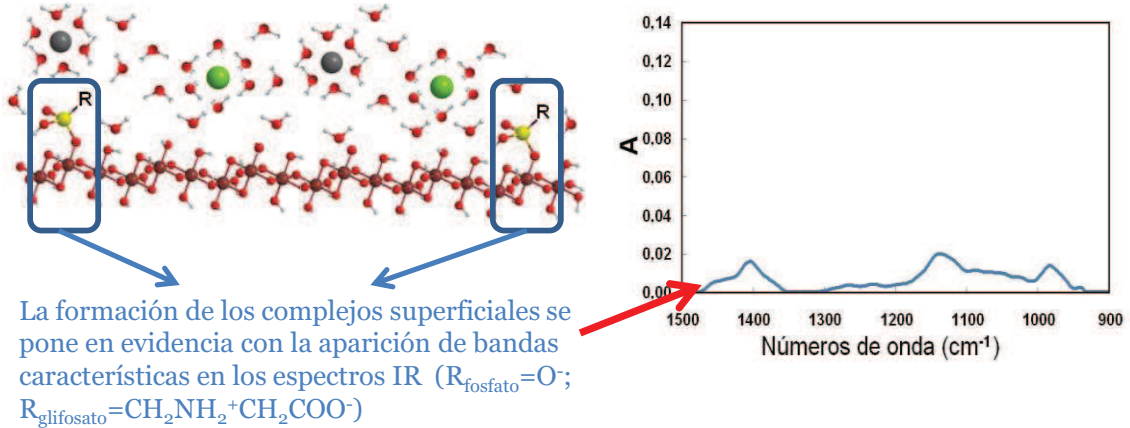
Tal como se mencionó anteriormente, la espectroscopia ATR-FTIR permite realizar el seguimiento de las reacciones químicas “in situ” y a tiempo real. De esta manera es posible conocer la evolución en el tiempo de los complejos superficiales formados. En el esquema (4.2) se describe de manera sencilla cómo fue realizado el estudio de adsorción de ligando (ya sea glifosato o fosfato) junto a los espectros obtenidos.



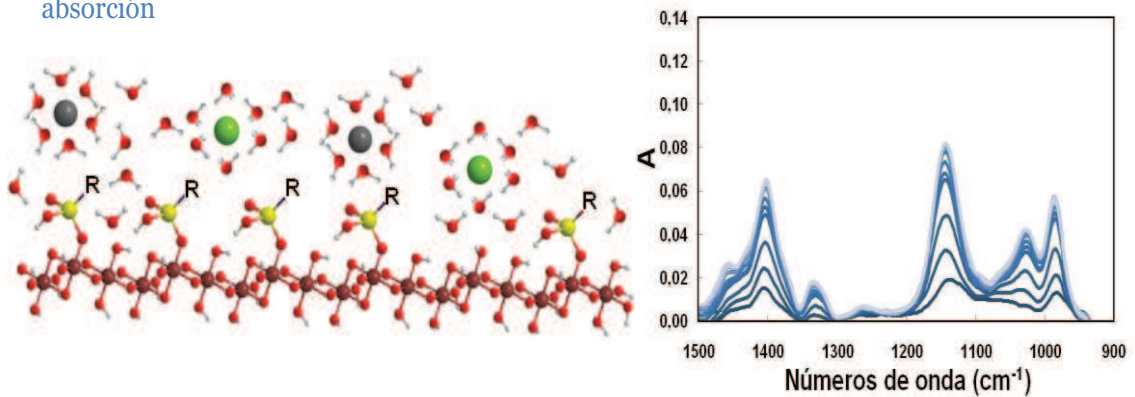
Película de goethita + KCl

Paso 1: Se registró un espectro (Background)

Paso 2: Se retiró la solución del electrolito y se adicionó una solución de ligando de concentración conocida en KCl 0,1M. A partir de ese momento comenzó la adsorción y se registraron espectros en función del tiempo

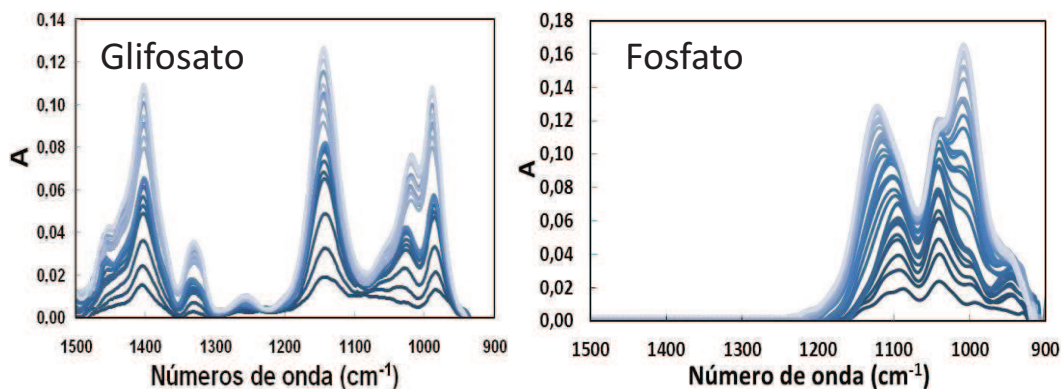


En la medida en que se adsorbe más ligando, se observa un crecimiento en las bandas de absorción



Paso 3: Una vez que no se registraron cambios en la intensidad de las bandas, se retiró la solución de ligando, se añadió nuevamente una alícuota de esa misma solución y se continuó registrando espectros.

El paso 3 se repitió varias veces hasta que no se detectaron variaciones espectrales. Este procedimiento asegura que la concentración de ligando en equilibrio con la película de goethita es igual a la concentración inicial. De esta manera se obtienen las series de espectros que corresponden a la adsorción.



Espectros obtenidos con concentraciones de ligando de $100 \mu\text{M}$. En el último espectro registrado (línea clara) se puede afirmar que las cantidades de ligando adsorbidas están en equilibrio con una solución $100 \mu\text{M}$ de dicho ligando.

Los últimos espectros registrados para cada ligando se muestran en la figura 4.5.

Esquema 4.2 Procedimiento para estudiar la adsorción de ligando sobre goethita por espectroscopia ATR-FTIR

En la figura 4.5 se muestran los espectros ATR-FTIR de glifosato y fosfato adsorbidos. En ambos casos, la concentración de la solución acuosa en equilibrio fue de $100 \mu\text{M}$, lo que corresponde con una cantidad adsorbida de $2,0$ y de $2,7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para glifosato y fosfato respectivamente. Estos espectros se corresponden a los complejos superficiales de esfera interna y son diferentes a los espectros que tienen estos aniones en solución (Sheals et al., 2002; Barja y dos Santos Afonso, 2005; Elzinga, 2007). Además, si se comparan las intensidades máximas registradas en la figura 4.4 (especies en solución; concentración $0,01\text{M}$) con las de la figura 4.5 (especies adsorbidas en equilibrio con una solución de ligando $0,0001\text{M}$) se puede observar que la señal de los ligandos en solución acuosa es, por lo menos, diez veces menor a la registrada en la figura 4.5. Con esto se comprueba que esta técnica, en estas condiciones de trabajo, es sensible a las especies adsorbidas y no a los ligandos no adsorbidos.

En cuanto al espectro de glifosato adsorbido, las principales bandas de absorción IR aparecen en 1400 , 1329 , 1143 , 1013 (hombro) y 988 cm^{-1} , y son asignadas a los modos de vibración $\nu_s(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-O-P})$, $\nu_a(\text{P-O})$ y $\nu(\text{P-OFe})$ (antisimétrico y simétrico) respectivamente. De acuerdo con Sheals et al.

(2002), estas bandas reflejan la formación de complejos monodentados mononucleares de esfera interna en los cuales el grupo fosfonato se une directamente a los átomos de Fe^{III} de la superficie. De acuerdo con el análisis de Sheals et al. (2002), la posición de las bandas del grupo carboxilo indican que las interacciones que podrían darse entre este grupo funcional y la superficie son prácticamente inexistentes. Conclusiones similares han sido reportadas por Barja y dos Santos Afonso (2005).

En el caso del fosfato adsorbido, las bandas de absorción IR aparecen en 1123, 1095 (hombro), 1040 (hombro), y 1007 cm^{-1} . De acuerdo con Tejedor-Tejedor y Anderson (1990), estas bandas se corresponden con los modos de vibración $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\nu(\text{P}-\text{O}) (\text{A}_1)$, $\nu(\text{P}-\text{O}) (\text{B}_2)$ y $\nu_a(\text{P}-\text{OFe})$. También se observa un pequeño hombro en 952 cm^{-1} . Persson et al. (1996) a través de espectroscopía infrarroja con el accesorio de reflectancia difusa (DRIFT) reportaron un hombro similar en 939 cm^{-1} y lo asignaron a la vibración $\text{P}-\text{OH}$, mientras que Tejedor-Tejedor y Anderson (1990) informaron también una banda de intensidad débil en 982 cm^{-1} asignada a $\nu_s(\text{P}-\text{OFe})$ y/o $\nu(\text{P}-\text{OH})$. En cuanto a la especiación superficial, se han encontrado opiniones diferentes, Tejedor-Tejedor y Anderson (1990) y Luengo et al. (2006) obtuvieron espectros similares a los de la figura 4.5 e indicaron que se corresponden con una mezcla de las formas protonadas y deprotonadas de complejos bidentados binucleares. Por el contrario, Persson et al. (1996) sugieren que la única especie superficial es la monodentada. Rahnemaie et al. (2007) complementaron los datos obtenidos por espectroscopía infrarroja con modelos teóricos computacionales y llegaron a la conclusión que el complejo bidentado binuclear es la especie que predomina a pH alto y cubrimiento superficial bajo, mientras que el modo de adsorción monodentado mononuclear protonado es la especie encontrada a pH bajo y a altos grados de cubrimiento superficial. A pesar de que todavía existen controversias sobre el modo de adsorción de fosfato en goethita, los autores coinciden en que los espectros mostrados en la figura 4.5 se corresponden con complejos superficiales de esfera interna pudiendo encontrarse especies monodentadas y bidentadas.

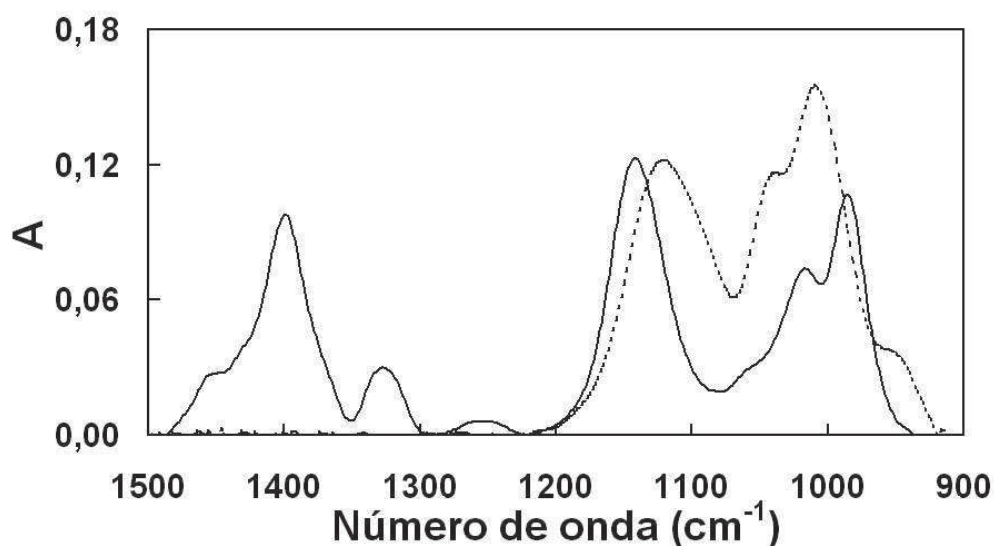


Figura 4.5 Espectros ATR-FTIR de glifosato adsorbido (línea continua) y de fosfato adsorbido (línea punteada) a pH 4,5. La concentración en el equilibrio de los aniones fue de 100 μM en ambos casos.

En la figura 4.6 se muestra la evolución en el tiempo de los espectros ATR-FTIR de la desorción de glifosato inducida por fosfato. Se pueden ver tres situaciones las cuales difieren en la cantidad adsorbida inicial de glifosato ($\Gamma_{G,i}$). La figura 4.6.a muestra los resultados obtenidos para el grado de cubrimiento superficial más bajo realizado en este estudio ($\Gamma_{G,i} = 1,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). La mayoría de los cambios espectrales ocurren en el intervalo de números de onda comprendidos entre 1200 y 900 cm^{-1} , región donde la intensidad de las bandas correspondientes al fosfato adsorbido se incrementa con el tiempo. Por el contrario, en la región comprendida entre 1500 y 1300 cm^{-1} los cambios son muy sutiles, sólo se puede apreciar una pequeña disminución en la intensidad de las bandas asignadas al grupo carboxilato ubicadas en 1400 y 1329 cm^{-1} .

Una situación muy diferente puede verse en la figura 4.6.c donde la cantidad adsorbida inicial de glifosato fue de 2,3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. En este caso, se registran cambios en toda la región del espectro entre 1500 y 900 cm^{-1} , en la medida que avanza la reacción se puede ver cómo las bandas correspondientes a glifosato adsorbido disminuyen su intensidad mientras que las que corresponden a fosfato aumentan. Como consecuencia, aparece un punto isobéptico en 1124 cm^{-1} mientras que en 970 cm^{-1} parece que existe un punto isobéptico adicional, pero está menos definido. La presencia de un punto isobéptico (o más de uno) en el sistema en estudio sugiere que ambos aniones se intercambian en la

misma proporción durante la reacción. Además, el hecho de encontrar al menos un punto isobéptico indica que no hubo cambios en la forma del espectro de glifosato adsorbido y de fosfato adsorbido durante la reacción (sólo se registraron cambios en la intensidad de las bandas), esta información es muy valiosa ya que determina que la presencia de fosfato en la superficie no modifica el modo de unión de glifosato y viceversa.

En la figura 4.6.b se puede ver una situación intermedia, donde el exceso superficial inicial fue de $1,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. En esta condición se puede observar un decrecimiento en la intensidad de las bandas de glifosato adsorbido y un crecimiento en las de fosfato adsorbido. Sin embargo, estos cambios no son tan marcados como los que pueden apreciarse en la figura 4.3.c. De hecho, el punto isobéptico no aparece tan definido, indicando que los aniones no se intercambian en la misma proporción durante la reacción.

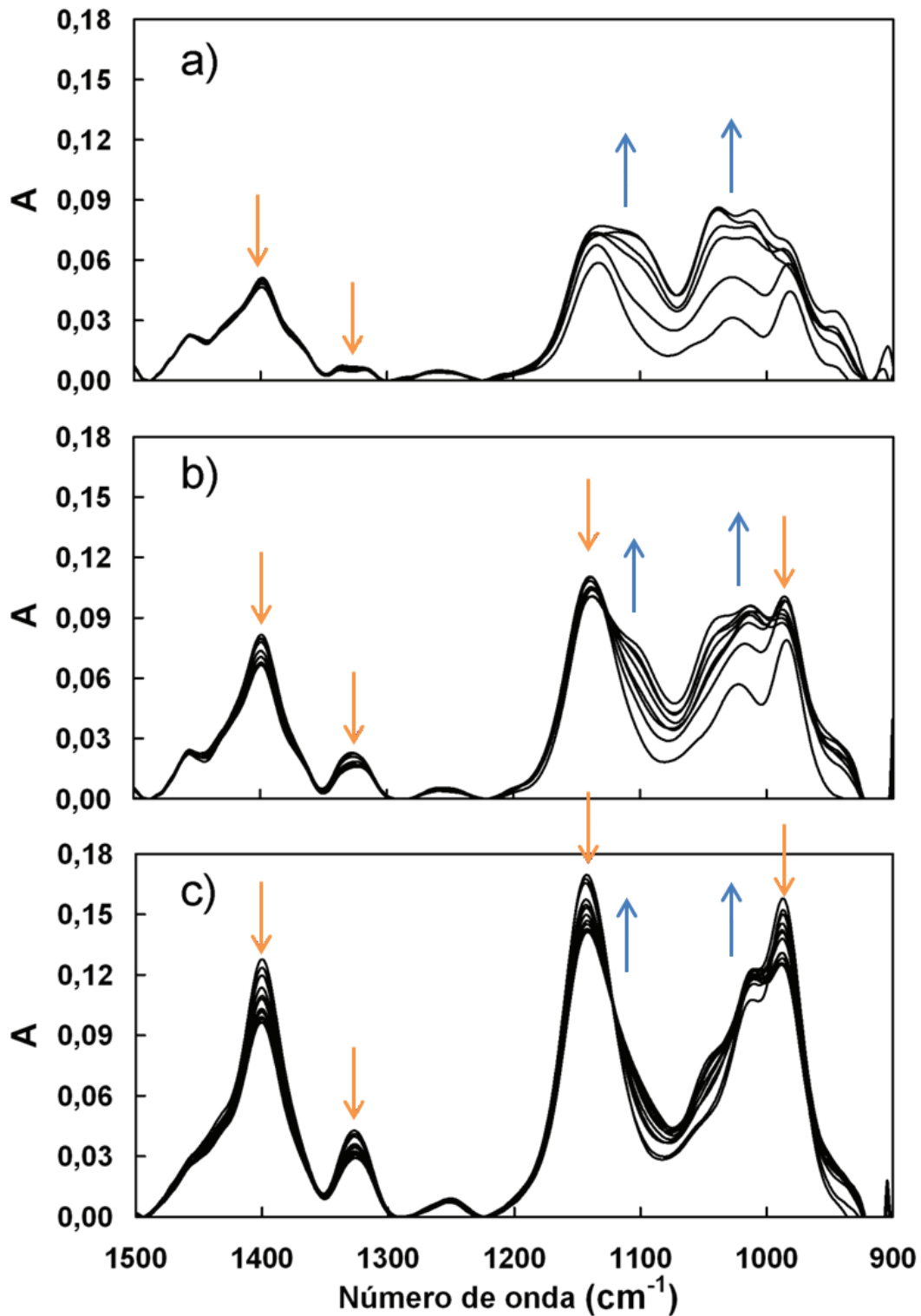


Figura 4.6 Espectros ATR-FTIR de la desorción de glifosato inducida por el agregado de $100 \mu\text{M}$ de fosfato. La cantidad adsorbida inicial de glifosato fue: (a) $1,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, (b) $1,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, (c) $2,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Las flechas indican la evolución de las bandas principales en el tiempo durante 60 minutos de reacción. Los espectros fueron registrados a partir del agregado de fosfato: (a) 0 min, 1,5 min, 11,5 min, 22,5 min, 33,5 min, 55 min; (b) 0 min, 1,5 min, 4,5 min, 7,5 min, 18,5 min, 29,5 min, 40,5 min, 50 min, 58 min; (c) 0 min, 1,5 min, 4,5 min, 12,5 min, 18,5 min, 24,5 min, 31,5 min, 37,5 min, 41,5 min, 58 min.

La desorción de glifosato se puede evaluar fácilmente a partir de los espectros en la figura 4.6 ya que el grupo carboxilato absorbe en la región cercana a 1400 cm^{-1} de número de onda donde el fosfato adsorbido no presenta actividad. Sin embargo, la adsorción de fosfato es más difícil de analizar debido a que en la región comprendida entre 1200 y 900 cm^{-1} hay una importante superposición de bandas. Para cuantificar la cantidad adsorbida de fosfato durante la reacción se resolvió el sistema de ecuaciones descrito a continuación, (4.2) – (4.5). Se supuso que los espectros obtenidos durante la reacción correspondían a la suma de los espectros de glifosato adsorbido y de fosfato adsorbido, y que la absorbancia de cada especie es proporcional a su respectiva cantidad adsorbida.

$$A = A_G + A_P \quad (4.2)$$

$$A = K_G \Gamma_G + K_P \Gamma_P \quad (4.3)$$

Donde A, A_G y A_P son absorbancia total, absorbancia de glifosato adsorbido y absorbancia de fosfato adsorbido respectivamente a un determinado número de onda, K_G y K_P son constantes de proporcionalidad. A 1400 cm^{-1} sólo el glifosato absorbe, mientras que a 1100 cm^{-1} la absorción de fosfato es importante y la contribución por parte de glifosato es relativamente baja (ver figura 4.6). Por tal motivo, la ecuación (4.3) puede escribirse de la siguiente manera:

$$A^{1400} = K_G^{1400} \Gamma_G \quad (4.4)$$

$$A^{1100} = K_G^{1100} \Gamma_G + K_P^{1100} \Gamma_P \quad (4.5)$$

Donde los superíndices 1400 y 1100 denotan los números de onda. Por lo tanto, si se conocen las constantes de proporcionalidad (K_G^{1400} , K_G^{1100} y K_P^{1100}), Γ_G puede ser calculado aplicando la ecuación (4.4), mientras que Γ_P puede calcularse a partir de la ecuación (4.5).

Para determinar los valores de K_G^{1400} , K_G^{1100} y K_P^{1100} se utilizaron los espectros de goethita equilibradas con soluciones de glifosato y de fosfato puros a concentraciones conocidas. A partir de estas concentraciones en equilibrio con el sólido y utilizando las isotermas de adsorción (figura 4.3), se pudo determinar la cantidad de anión adsorbida por parte de la goethita. Posteriormente se graficaron las absorbancias a 1400 y 1100 cm^{-1} en función de la cantidad adsorbida. Estos gráficos se muestran en la figura 4.7. Se puede observar que

tanto para glifosato como para fosfato, en los números de onda analizados, se obtuvieron líneas rectas cuyas pendientes indican el valor de las constantes de proporcionalidad. Los valores obtenidos fueron: $K_G^{1400} = 0,054 \pm 0,002 \text{ m}^2/\mu\text{mol}$ ($R^2 = 0,984$), $K_G^{1100} = 0,0167 \pm 0,0008 \text{ m}^2/\mu\text{mol}$ ($R^2 = 0,975$) y $K_P^{1100} = 0,0436 \pm 0,0007 \text{ m}^2/\mu\text{mol}$ ($R^2 = 0,992$).

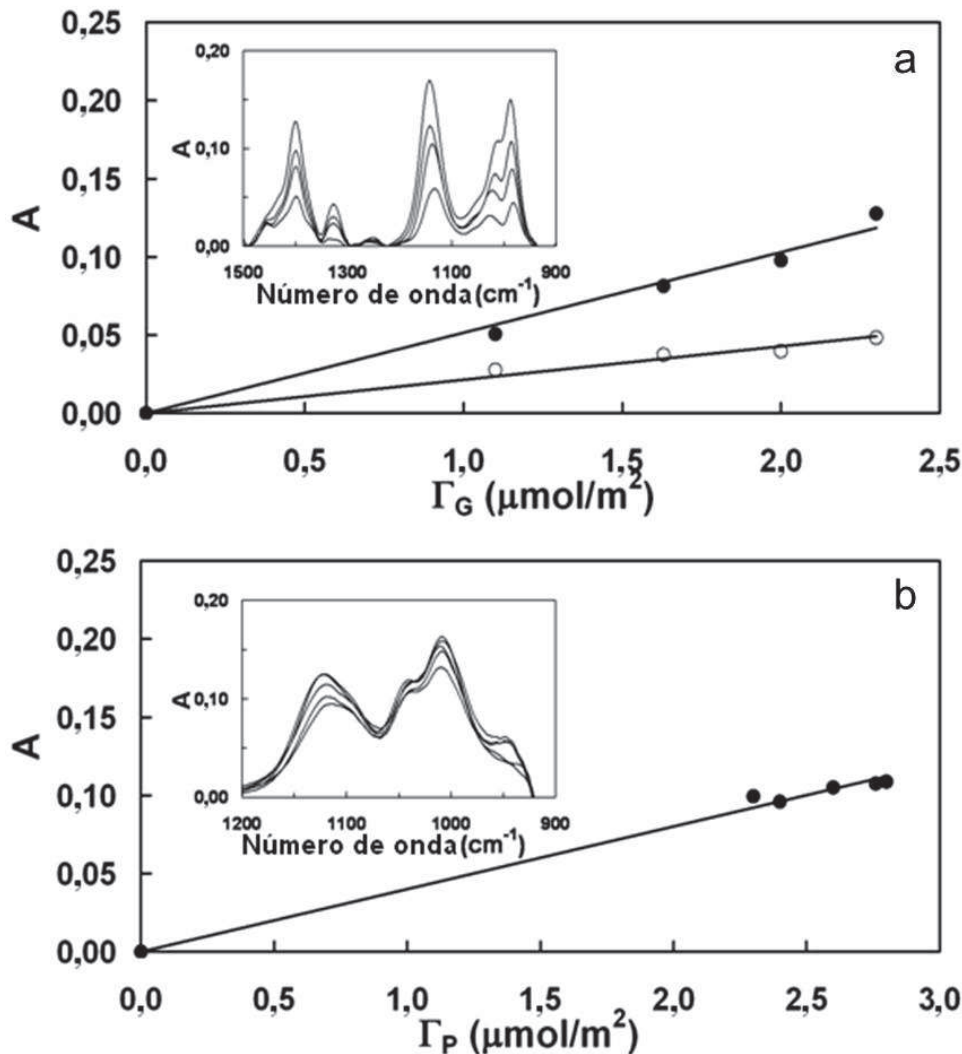


Figura 4.7 Absorbancia en función de Γ_G y de Γ_P para: (a) glifosato a 1400 cm^{-1} (●) y a 1100 cm^{-1} (○) y (b) fosfato a 1100 cm^{-1} . Los recuadros dentro de las figuras muestran los espectros ATR-FTIR correspondientes.

Esta aproximación a los valores de Γ ha permitido estudiar semicuantitativamente la evolución del proceso de desorción. La figura 4.8.a muestra los datos para la cantidad adsorbida inicial de glifosato más baja en estudio ($\Gamma_{G,i} = 1,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$), en este caso se puede ver que Γ_P aumenta de 0 a $1,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, mientras que Γ_G disminuye de $1,1$ a $0,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ durante la reacción.

Es decir, que bajo estas condiciones se adsorbe una cantidad importante de fosfato y se desorbe una pequeña cantidad de glifosato. La adsorción total ($\Gamma_T = \Gamma_G + \Gamma_P$) se incrementa a medida que avanza la reacción llegando a un valor cercano a $2,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. En la figura 4.8.b se muestra una situación intermedia donde el grado de cubrimiento superficial inicial es un poco mayor al caso anterior ($\Gamma_{G,i} = 1,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). En esta situación, la cantidad de fosfato adsorbida aumenta de 0 a $1,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, mientras que la cantidad de glifosato adsorbida descende de $1,6$ a $1,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. En este caso, la adsorción total alcanza un valor de $2,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. La figura 4.8.c muestra los resultados para la situación con el mayor grado de cubrimiento en estudio ($\Gamma_{G,i} = 2,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$), en este caso se observa la misma tendencia que en los casos anteriores, la cantidad de fosfato adsorbida alcanza valores de $0,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, mientras que el glifosato se desorbe desde $2,3$ a $1,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. En estas condiciones, la adsorción total se incrementa con el tiempo llegando a un valor de $2,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Para asegurarse que la fuerza impulsora que desorbe al glifosato de su sitio de adsorción es solamente la competencia que ejercen los iones fosfato y no hay efecto producido por el electrolito, se estudió la desorción de glifosato inducida por el electrolito soporte. La figura 4.9 muestra la evolución en el tiempo de la cantidad de glifosato adsorbida durante la desorción inducida por la adición de una solución acuosa de electrolito a pH 4,5. El primer punto se corresponde con la cantidad adsorbida inicial de herbicida, que en este caso fue de $\Gamma_{G,i} = 1,44 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. El resto de los puntos se corresponde con la cantidad de glifosato adsorbida a los 60 minutos luego de cada adición de solución de electrolito. Se observa claramente que no hay variaciones significativas en la cantidad de glifosato adsorbido lo cual significa que el efecto que podría darse por dilución es depreciable.

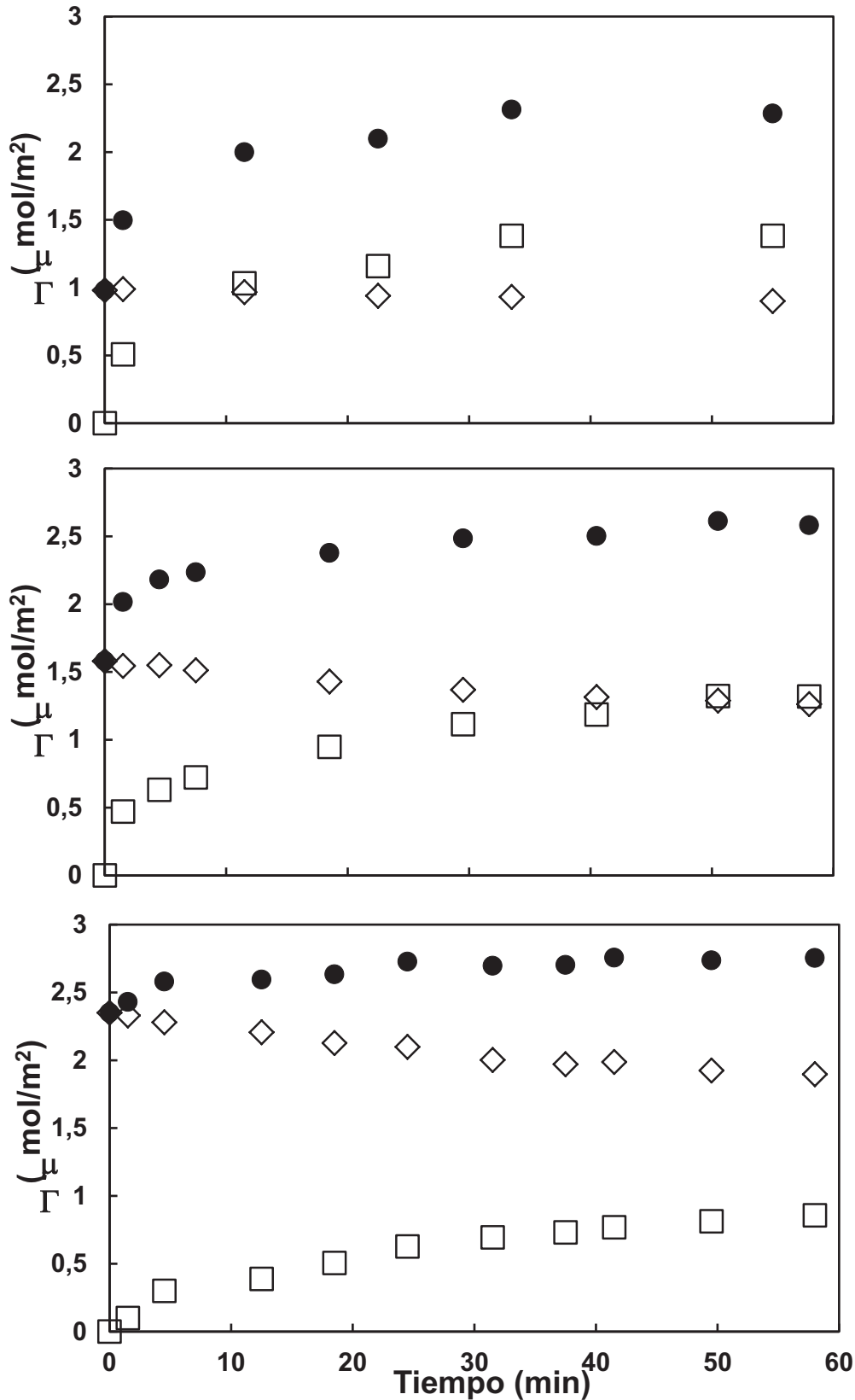


Figura 4.8 Evolución en el tiempo de Γ_G (\diamond), Γ_P (\square) y Γ_T (\bullet) durante la desorción de glifosato inducida por la adición de fosfato $100 \mu\text{M}$. La cantidad adsorbida inicialmente fue de (a) $\Gamma_{G,i}=1,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$; (b) $\Gamma_{G,i}= 1,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ y (c) $\Gamma_{G,i}=2,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

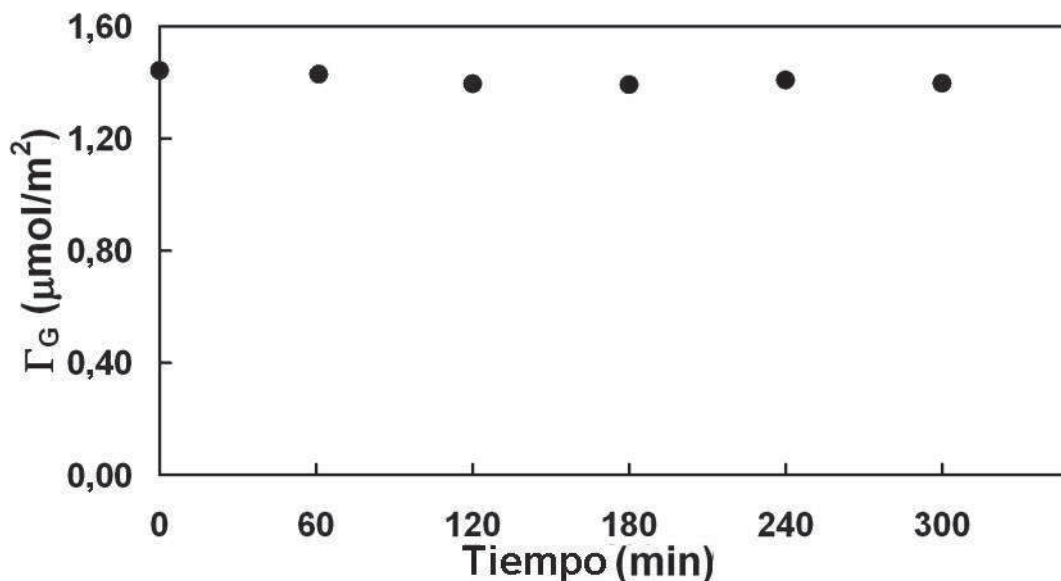


Figura 4.9. Efecto del lavado con electrolito soporte en la cantidad adsorbida de glifosato. El primer punto corresponde a $\Gamma_{G,i} = 1,44 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Los siguientes puntos corresponden a cantidades de glifosato que permaneció adsorbido a los 60 minutos después de cada lavado.

El análisis general de la figura 4.8 indica que las cantidades de fosfato adsorbida y de glifosato desorbida dependen de la cantidad adsorbida inicial de glifosato. A bajos valores de $\Gamma_{G,i}$ se observa una alta adsorción de fosfato y una baja desorción de glifosato. Por el contrario, a mayores valores de $\Gamma_{G,i}$ se observa una adsorción de fosfato relativamente baja y una mayor desorción de glifosato. La desorción de glifosato inducida por fosfato también puede analizarse graficando cantidad de glifosato desorbido (glifosato desorbido = $\Gamma_{G,i} - \Gamma_G$) en función de la cantidad de fosfato adsorbida. Estos resultados se muestran en la figura 4.10. Para el caso donde $\Gamma_{G,i}$ fue bajo se observó inicialmente un aumento en la adsorción de fosfato sin observar cambios en la cantidad de glifosato adsorbido. Sólo cuando la cantidad de fosfato adsorbido fue $1,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, comenzó a percibirse la desorción de glifosato. En este caso se adsorbió una cantidad importante de fosfato y se desorbió una pequeña cantidad de glifosato. Estos resultados indican que al principio, las moléculas de fosfato se adsorben preferentemente sobre sitios superficiales libres, y que el desplazamiento de glifosato comienza a ser detectable sólo cuando la superficie se vuelve altamente poblada de ambas sustancias. Para la situación intermedia, la desorción de glifosato se hace perceptible cuando Γ_P es cercano a $0,4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. La pendiente de esta curva, dada por la relación glifosato desorbido/fosfato adsorbido,

aumenta en la medida que el fosfato se adsorbe. Este hecho sugiere también que durante la primera etapa del proceso el fosfato se adsorbe a los sitios libres de la superficie de goethita y que el desplazamiento se hace más efectivo cuando el grado de cubrimiento superficial aumenta.

Para el mayor valor de $\Gamma_{G,i}$ estudiado, se observa claramente que existe una relación lineal entre la cantidad de glifosato desorbida y la cantidad de fosfato adsorbida, en este caso el valor de la pendiente es de 0,60 cuando $\Gamma_P > 0,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

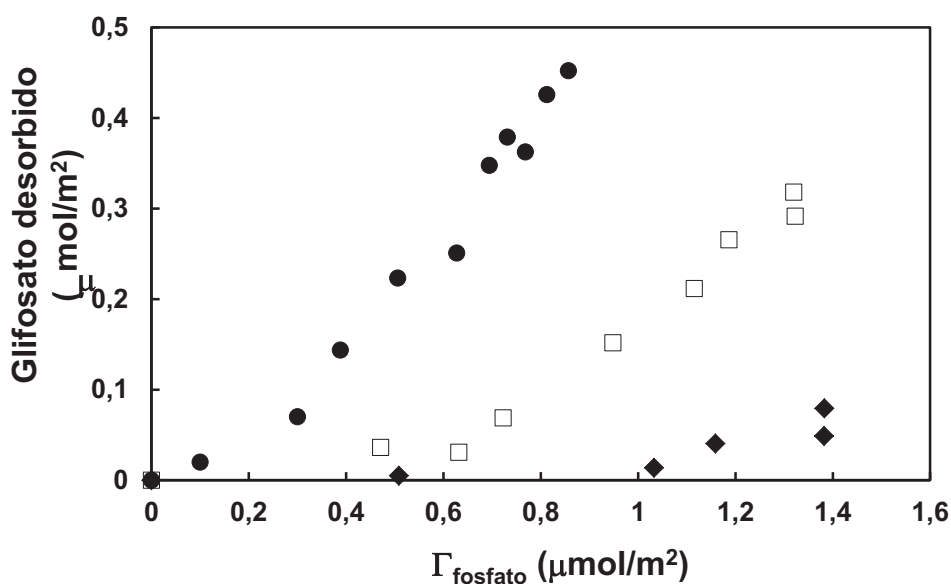
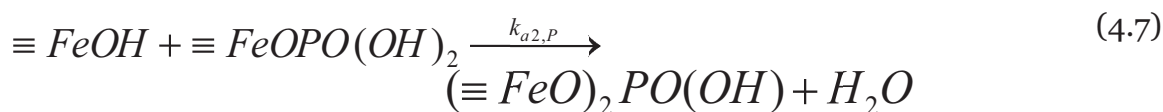
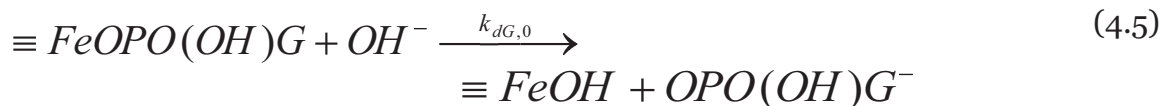
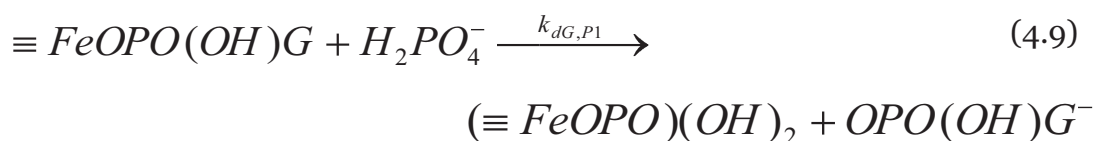
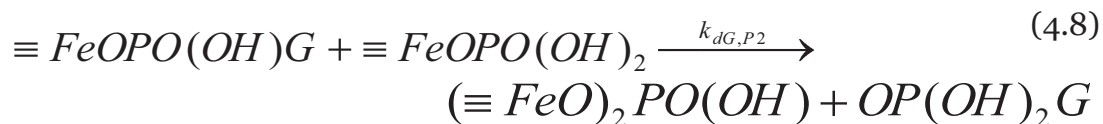


Figura 4.10 Glifosato desorbido en función de la cantidad de fosfato adsorbido en diferentes grados de cubrimiento superficial inicial (\bullet) $\Gamma_{G,i}=2,3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$; (\square) $\Gamma_{G,i}=1,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (\blacklozenge) $\Gamma_{G,i}=1,1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Estos resultados pueden ser entendidos en términos del esquema cinético dado a continuación (Ecuaciones (4.6) – (4.9)).



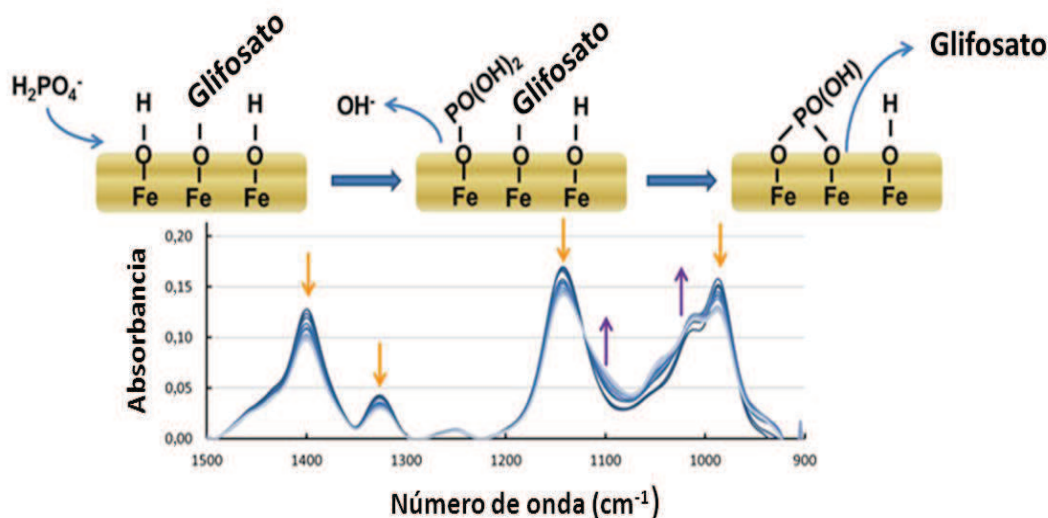


Nótese que en las ecuaciones (4.5), (4.8), y (4.9), sólo el grupo fosfonato del glifosato se encuentra explícito mientras que el resto de la molécula es representado por la letra G.

La ecuación (4.5) representa la desorción de glifosato inducida por intercambio de ligandos con iones oxidrilos. Las ecuaciones (4.6) y (4.7) describen la formación en etapas sucesivas de complejos superficiales bidentados binucleares de fosfato. En la ecuación (4.8) se representa el ataque de un complejo superficial monodentado de fosfato a un complejo superficial de glifosato adyacente. Por último, en la ecuación (4.9) se ilustra el ataque de fosfato disuelto sobre especies de glifosato adsorbido para formar complejos monodentados. Esta reacción propuesta compite con la reacción planteada en la ecuación (4.6) y depende de la cantidad de sitios libres que haya en la superficie de goethita.

Bajo las condiciones de trabajo en este estudio, la reacción (4.5) es despreciable. Esto puede verificarse en la figura 4.9, donde se observa claramente que, en ausencia de iones fosfato, el glifosato no se desorbe fácilmente de la superficie. Este hecho sugiere que la desorción de glifosato se lleva a cabo principalmente a través del mecanismo planteado en la ecuación (4.8) la cual se vuelve cada vez más importante en la medida en la que el producto $\Gamma_G \times \Gamma_P$ aumenta.

El esquema 4.3 describe de manera muy resumida la desorción de glifosato inducida por iones fosfato.



Esquema 4.3. Breve descripción de la desorción de glifosato inducida por iones fosfato a pH 4,5. En la parte inferior del esquema se observan los espectros correspondientes a una cantidad inicial de glifosato adsorbido, $\Gamma_{G,i}=2,3\mu\text{mol}/\text{m}^2$. La dirección de las flechas indica la evolución de las bandas en el tiempo.

4.4 Conclusiones

La espectroscopia ATR-FTIR ha demostrado ser una técnica útil para el seguimiento “in situ” y a tiempo real de la adsorción de glifosato en goethita y de la desorción competitiva promovida por la presencia de iones fosfato. Con esta técnica es posible distinguir la formación de complejos superficiales en la interfaz goethita-agua, y monitorear la evolución en el tiempo de estas especies. La desorción de glifosato sobre la superficie de goethita es inducida por la adición de fosfato, y esta reacción es dependiente de la cantidad de glifosato que se encuentra adsorbida sobre la superficie del óxido. Cuando la cantidad de glifosato adsorbido es baja, el fosfato se adsorbe principalmente en los sitios superficiales libres, desplazando una pequeña cantidad de glifosato. En cambio, cuando el cubrimiento superficial es elevado, la desorción competitiva se vuelve más importante. El hecho de registrar puntos isobásticos cuando el cubrimiento superficial es elevado indica que la presencia de fosfato en la superficie no afecta al modo (o modos) de adsorción de glifosato y viceversa. Los resultados también sugieren que la adsorción de fosfato sobre sitios superficiales libres se produce antes de desorber glifosato.

4.5 Bibliografía

- Albers, C.N., Banta, G.T., Hansen, P.E., Jacobsen, O.S., *Environ. Pollut.* 157 (2009) 2865.
- Aparicio, V.C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., *Chemosphere* 93 (9) (2013) 1866.
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F.J., *Interface Sci.* 285 (2005) 476.
- Arai, Y., Sparks, D.L., *J. Colloid Interface Sci.* 241 (2001) 317.
- Araujo, P.Z., Mendive, C.B., García Rodenas, L.A., Morando, P.J., Regazzoni, A.E., Blesa, M.A., Bahnemann, D., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265 (2005) 73.
- Barja, B., dos Santos Afonso, M., *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3331.
- Barja, B.C., dos Santos Afonso, M., *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 585.
- Blesa, M.A., Weisz, A.D., Morando, P.J., Salfity, J.A., Magaz, G.E., Regazzoni, A.E., *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 31.
- Borggaard, O.K., Gimsing, A.L., *Pest Manage. Sci.* 64 (2008) 441.
- Bott, S., Tesfamariam, T., Kania, A., Eman, B., Aslan, N., Römheld, V., Neumann, G., *Plant Soil* 342 (1–2) (2011) 249.
- Candela, L., Alvarez-Benedí, J., Condesso de Melo, M.T., Rao, P.S.C., *Geoderma* 140 (2007) 8.
- Chapman, A.C., Thirlwell, L.E. *Spectrochim. Acta* 20 (1964) 937.
- de Jonge, H., de Jonge, L.W., *Chemosphere* 39 (5) (1999) 753.
- de Jonge, H., de Jonge, L.W., Jacobsen, O.H., Yamaguchi, T., Moldrup, P., *Soil Sci.* 166 (2001) 230.
- Dideriksen, K., Stipp, S.L.S., *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 18, 3313.
- Dion, H.M., Harsh, J.B., Hill, H.H.J., *Radioanal. Nucl. Chem.* 249 (2001) 385.
- Dubbin, W.E., Sposito, G., Zavarin, M., *Soil Sci.* 165 (9) (2000) 699.
- Elzinga, E.J., *J. Colloid Interface Sci.* 308 (2007) 53.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Bang, M.J., *Soil Sci.* 55 (2004) 183.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., *Clay Miner.* 37 (2002) 509.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., *Clays Clay Miner.* 3 (2001) 270.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., *Clays Clay Miner.* 55 (1) (2007) 108.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 82 (8–9) (2002) 545.

- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Sestoft, P., *Environ. Sci. Technol.* 39 (2004) 1718.
- Gimsing, A.L., Szilas, C., Borggaard, O.K., *Geoderma* 138 (2007) 127.
- Hug, S.J., *J. Colloid Interface Sci.* 188 (1997) 415.
- Jonsson, C.M., Persson, P., Sjöberg, S., Loring, J.S., *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 2464.
- Khoury, G.A., Gehris, T.C., Tribe, L., Torres Sánchez, R.M., dos Santos Afonso, M., *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 167.
- Lefèvre, G., *Adv. Colloid Interface Sci.* 107, 2–3, (2004) 109.
- Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J., Avena, M.J., *Interface Sci.* 300 (2006) 511.
- McConnell, J.S., Hossner, L.R., *J. Agric. Food Chem.* 33 (1985) 1075.
- Murphy, J., Riley, J.P., *Anal. Chim. Acta* 27 (1962) 31.
- Olsson, R., Giesler, R., Persson, P., *Interface Sci.* 353 (2011) 263.
- P. Mäkie, G. Westin, P. Persson, L. Österlund, *J. Phys. Chem. A* 115 (32) (2011) 8948.
- Persson, P., Nilsson, N., Sjöberg, S., *J. Colloid Interface Sci.* 177 (1996) 263.
- Peruzzo, P.J., Porta, A.A., Ronco, A.E., *Environ. Pollut.* 156 (2008) 61.
- Pessagno, R.C., dos Santos Afonso, M., Torres Sanchez, R.M., *Environ. Pollut.* 153 (2008) 53.
- Piccolo, A., Celano, G., Arienzo, M., Mirabella, A.J., *Environ. Sci. Health Part B* 29 (1994) 1105.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., *Langmuir* 23 (2007) 3680.
- Sheals, J., Persson, P., Hedman, B., *Inorganic Chemistry* 40, (17) (2001) 4302.
- Sheals, J., Sjöberg, S., Persson, P., *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3090.
- Sprankle, P., Meggitt, W.F., Penner, D., *Weed Sci.* 23 (1975) 229.
- Tejedor-Tejedor, M.I., Anderson, M.A., *Langmuir* 6 (3) (1990) 602.
- Tribe, L., Kwon, K.D., Trout, C.C., Kubicki, J.D., *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3836.
- Waiman, C.V., Avena, M.J., Garrido, M., Fernández Band, B., Zanini, G.P., *Geoderma* 170 (2012) 154.
- White, R.G. (1964). *Handbook of Industrial Infrared Analysis*. Plenum Press. New York.
- Williams, G.M., Kroes, R., Munro, I.C., *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 31 (2000) 117.
- Zhao, B., Zhang, J., Gong, J., Zhang, H., Zhang, C., *Geoderma* 149 (2009) 290.

CAPÍTULO 5

Estudio de la competencia entre glifosato y fosfato por los sitios superficiales de goethita sintética. Un enfoque macroscópico mediante isotermas de adsorción, complementado con movilidades electroforéticas y medidas de XPS.

5.1 Introducción

Los estudios de adsorción competitiva entre glifosato y fosfato sobre constituyentes del suelo tales como silicatos y óxidos, son de gran importancia ya que pueden ayudar a predecir y a explicar el comportamiento de estos aniones en el ambiente (Gimsing y Borggaard, 2002; 2004). Sin embargo, para comprender mejor el sistema y tener una visión más amplia de los procesos involucrados, es necesario combinar diversas metodologías para abordar el tema desde el nivel molecular a la escala macroscópica.

En el capítulo anterior se utilizó espectroscopia ATR-FTIR la cual es una técnica muy útil para obtener información a nivel molecular, en ese caso se identificaron complejos superficiales de esfera interna y se propuso un mecanismo de reacción. Con la finalidad de conocer aún mejor el sistema, en este capítulo se presenta el estudio de la competencia entre glifosato y fosfato por los sitios superficiales de goethita a través de isothermas de adsorción, de medidas de movilidad electroforética y de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

5.2 Sección experimental

Los estudios de adsorción competitiva se realizaron sobre goethita sintética (el detalle de la síntesis y caracterizaciones empleadas fueron descritos en el capítulo 2).

5.2.1 Experimentos de movilidad electroforética

La movilidad electroforética indica el grado de movimiento de las partículas en una suspensión coloidal bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado. Esta movilidad está directamente relacionada con el potencial zeta, el cual brinda información sobre la carga neta de las partículas en suspensión (Hunter, 1981). La relación que existe entre la movilidad electroforética y el potencial zeta está dada por la ecuación (5.1) la cual es conocida como la ecuación de Henry. Es decir, que a partir de la medición de la movilidad electroforética se puede obtener el potencial zeta de las partículas.

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad (5.1)$$

Donde ζ es el potencial zeta, U_E es la movilidad electroforética, ε es la constante dieléctrica del medio, η es la viscosidad del medio y $f(\kappa a)$ es la función de Henry. Las determinaciones de movilidad electroforética en medios acuosos y concentración moderada de electrolito utilizan la aproximación de Smoluchowski en la cual el valor de $f(\kappa a)$ se considera 1,5.

De este modo, la movilidad electroforética proporciona una medida aproximada de la carga superficial, y los cambios en dicha carga se reflejarán en cambios en la movilidad (Antelo, 2005).

Se determinó la movilidad electroforética en función del pH (intervalo 4-10) de goethita y de goethita en presencia de aniones, ya sea glifosato, fosfato o mezclas equimolares de ambos. Para esto se utilizó un equipo Malvern NanoZS90. Para el primer estudio se preparó una suspensión de goethita 0,033 g/L en KNO_3 0,01M. Esta suspensión se acidificó con HNO_3 hasta un pH próximo a 4 y se burbujeó con N_2 durante 2-3 horas. A continuación, se realizaron adiciones de NaOH 0,1M para subir gradualmente el pH hasta alcanzar valores cercanos a 10. Tras cada adición se registró la movilidad electroforética de la suspensión. Para realizar los experimentos en el caso de goethita en presencia de ligandos, se prepararon suspensiones del sólido de 0,033 g/L en KNO_3 0,01M. Sobre estas suspensiones se realizaron adiciones de cada ligando (glifosato o fosfato) y de ambos simultáneamente. A continuación, se tomaron alícuotas de estas suspensiones, se colocaron en tubos de polipropileno y se ajustó el pH mediante adiciones de HNO_3 o NaOH para cubrir el intervalo 4-10. Las suspensiones se agitaron toda la noche a temperatura ambiente para asegurar el equilibrio de adsorción. Finalmente se midió la movilidad electroforética. El rango de concentraciones iniciales estudiado fue de 10^{-6} a 10^{-3} M.

5.2.2 Estudio de adsorción en “batch”

Se realizaron isotermas de adsorción en sistemas simples con un solo ligando, adsorción de glifosato sobre goethita y fosfato sobre goethita y en sistemas binarios con los dos ligandos en simultaneo (glifosato-fosfato sobre goethita).

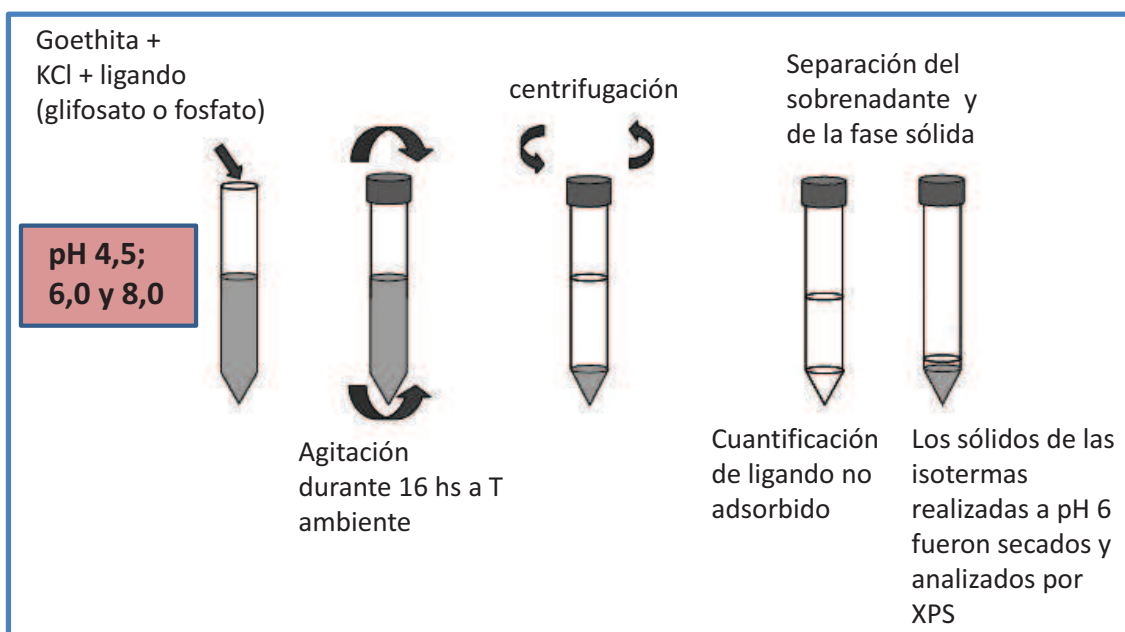
Se reservaron las muestras de la fase sólida de cada isoterma a pH=6 para un posterior análisis por XPS.

5.2.2.i Sistemas simples con un solo ligando

Se realizaron isotermas de adsorción de glifosato y de fosfato sobre goethita a pH 4,5; 6,0 y 8,0. La descripción de cómo se realizaron estas isotermas fue detallada en el capítulo 3, sección 3.2.3. El intervalo de concentraciones iniciales de ligando fue desde 8×10^{-6} hasta $2,9 \times 10^{-4}$ M. La concentración de glifosato en el sobrenadante fue medida por el método espectrofotométrico propuesto durante el desarrollo de esta tesis doctoral (Waiman et al. 2012), mientras que la concentración de fosfato fue cuantificada por el método del azul de molibdeno (Murphy y Riley 1962). Los espectros UV-Vis fueron medidos con un espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453 con detector de arreglo de diodos.

Las cantidades de glifosato y de fosfato adsorbidas sobre goethita (Γ_G y Γ_P) fueron calculadas resolviendo el balance de masas de los sistemas.

De las isotermas realizadas a pH 6,0, una vez separado el sobrenadante para la cuantificación de ligando se reservaron los sólidos para un posterior análisis por XPS. El esquema 5.1 muestra de manera resumida el experimento realizado.



Esquema 5.1. Presentación esquemática del procedimiento utilizado para el sistema con un ligando. Este procedimiento fue realizado a pH 4,5; 6,0 y 8,0.

5.2.2.ii Sistemas binarios (adsorción competitiva)

Se realizaron isotermas de adsorción de sistemas binarios de glifosato y fosfato sobre goethita a pH 6,0 de manera similar a las descritas anteriormente.

En este caso se mezclaron en tubos de centrífuga 0,3 mL de la suspensión de goethita (9,4 g/L) con soluciones de diferente concentración inicial de herbicida (intervalo de concentraciones desde 8×10^{-6} hasta $2,9 \times 10^{-4}$ M). La diferencia con el ensayo descrito en 5.2.2.i fue que en cada uno de los tubos se adicionó una cantidad fija de solución de fosfato, es decir, que se trabajó con una concentración inicial de fosfato constante en todos los tubos.

Se realizaron 3 isotermas de adsorción de glifosato partiendo de diferentes concentraciones iniciales de iones fosfato ($8,05 \times 10^{-6}$; $1,61 \times 10^{-5}$ y $3,22 \times 10^{-5}$ M). El esquema 5.2 muestra de manera resumida el experimento realizado.



Esquema 5.2. Presentación esquemática del procedimiento utilizado para el sistema binario. Este procedimiento fue realizado a pH 6,0.

5.2.3 XPS

La técnica de XPS es una de las más utilizadas para estudios de superficies a escala molecular, especialmente para estudiar mecanismos de adsorción de cationes y aniones inorgánicos en suelos y componentes del suelo (Sparks, 2003).

En esta espectroscopia, la superficie es irradiada con fotones de rayos X de alta energía. Cuando un fotón de rayos X le transfiere su energía a un electrón de las capas internas de los átomos de la muestra, dicho electrón es expulsado con una determinada energía cinética (E_k). Estos electrones que fueron removidos por fotones reciben el nombre de fotoelectrones (Friedbacher y Bubert, 2011). En la figura 5.1 se muestra el principio de la técnica.

El espectrofotómetro mide la E_k del fotoelectrón emitido, y esta E_k está dada por la ecuación 5.2.

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi_S \quad (5.2)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_B es la energía de unión del electrón, y Φ_S es función específica de trabajo del espectrofotómetro, por lo general toma un valor constante y pequeño.

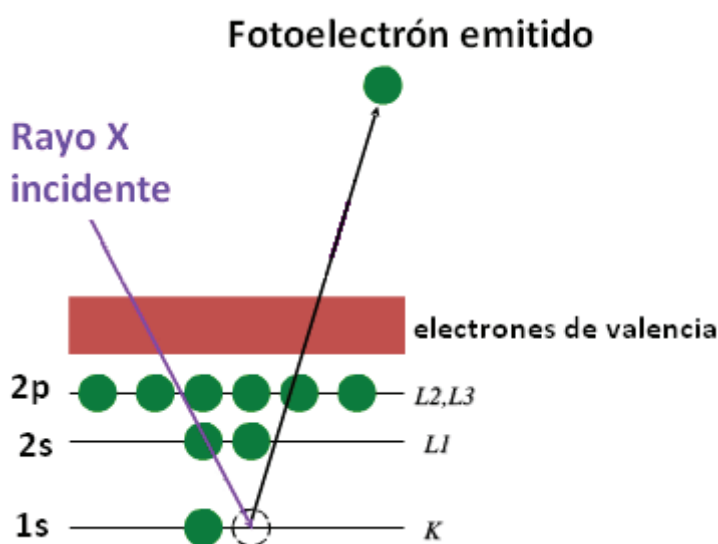


Figura 5.1. Proceso de emisión de fotoelectrones.

La E_B representa la diferencia de energía entre el átomo ionizado y el elemento neutro y tiene un valor determinado para cada electrón de casi todos los elementos de la tabla periódica. Debido a que no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de E_B para todos sus electrones, las medidas de E_k de los fotoelectrones emitidos permiten realizar un análisis elemental de la muestra (Friedbacher y Bubert, 2011).

Por lo general, los espectros XPS se grafican como intensidad fotoelectrónica medida en función de la E_B en lugar de la E_k . Esto permite obtener un conjunto de picos característicos de cada elemento, y por ende, permite realizar estudios

comparativos ya que la E_B es propia de cada átomo, mientras que la E_k depende de la fuente de emisión de rayos X (Friedbacher y Bubert, 2011; Watts y Wolstenholme, 2003).

XPS es una espectroscopia sensible a las superficies, ya que el recorrido libre medio de los fotoelectrones es del orden de 10-100 nm (los fotoelectrones que se desprenden desde átomos que están a mayor profundidad no llegan al detector). Por lo tanto, si existen especies adsorbidas, van a ser detectadas.

Las muestras estudiadas consistieron en los sólidos provenientes de las cinco isoterma realizadas a pH 6,0 (2 muestras por cada isoterma). También se trabajó con una muestra de goethita pura como control. El tratamiento de las muestras fue igual para todas; una vez que se separó el sobrenadante, los sólidos fueron “lavados” dos veces con una solución de KCl 0,1M. Este procedimiento evita que la solución de ligando(s) remanente pueda ocasionar resultados incorrectos. Finalmente, las muestras fueron secadas a 40°C durante 3 días y analizadas.

Las determinaciones de XPS fueron medidas con un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X VG Multi-lab2000 X (USA) con ánodo de Al K α (1486eV). Este equipo se encuentra en la Huazhong Agricultural University, China.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Movilidades electroforéticas

En la figura 5.2 se muestra la curva de potencial zeta vs. pH de goethita. En ausencia de ligando, el punto isoeléctrico (PIE) para el sólido es 8,3, resultando la carga de las partículas positiva por debajo del PIE y negativa por encima del mismo. Este tipo de curvas es el esperado para sólidos de carga variable tales como la goethita cuyos grupos superficiales se protonan a pH bajo y se deprotonan en la medida en que se alcaliniza el medio (Boily, 2012).

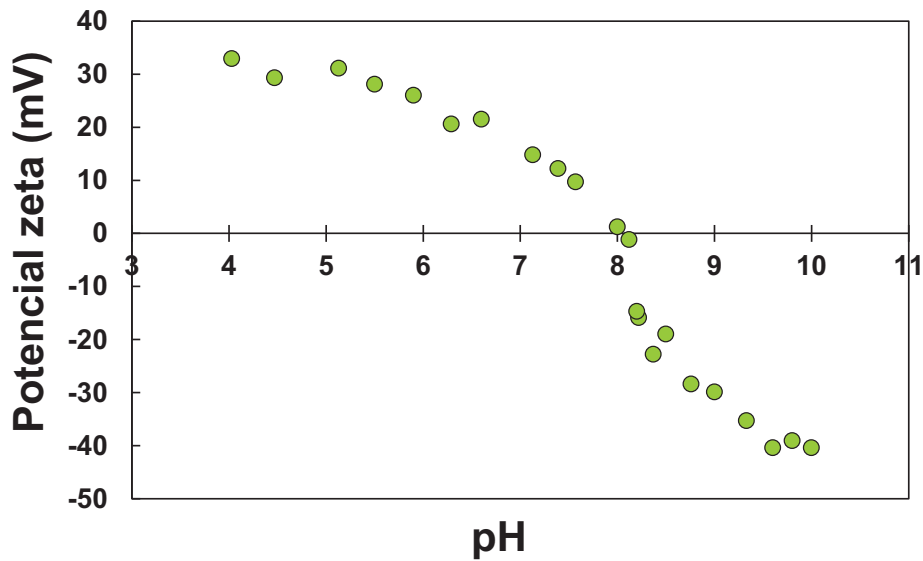


Figura 5.2. Movilidad electroforética de goethita.

En la figura 5.3 se muestra la curva de potencial zeta vs. pH de goethita en presencia de glifosato, de fosfato y de mezclas equimolares de ambos ligandos. Se observa claramente que en presencia de adsorbatos el PIE disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de adsorbato. Por ejemplo, para una concentración inicial de $1 \times 10^{-6} \text{M}$ el PIE es 6,0 (figura 5.3.a); mientras que para una concentración de $1 \times 10^{-5} \text{M}$ es 4,0 (figura 5.3.b). Para una concentración de $1 \times 10^{-3} \text{M}$ el potencial zeta fue negativo en todo el intervalo de pH estudiado (figura 5.3.c). Este comportamiento observado es típico de sistemas donde ocurre adsorción específica de aniones, donde, además de la interacción electrostática, se forman complejos superficiales que le confieren cargas negativas a la superficie (Antelo et al., 2005; Waiman et al. 2013).

Si bien los resultados de movilidad electroforética brindan valiosa información sobre la interacción de estos aniones con la superficie del sólido, no permiten dilucidar si los aniones se adsorben o no de manera competitiva ya que las curvas observadas son muy similares.

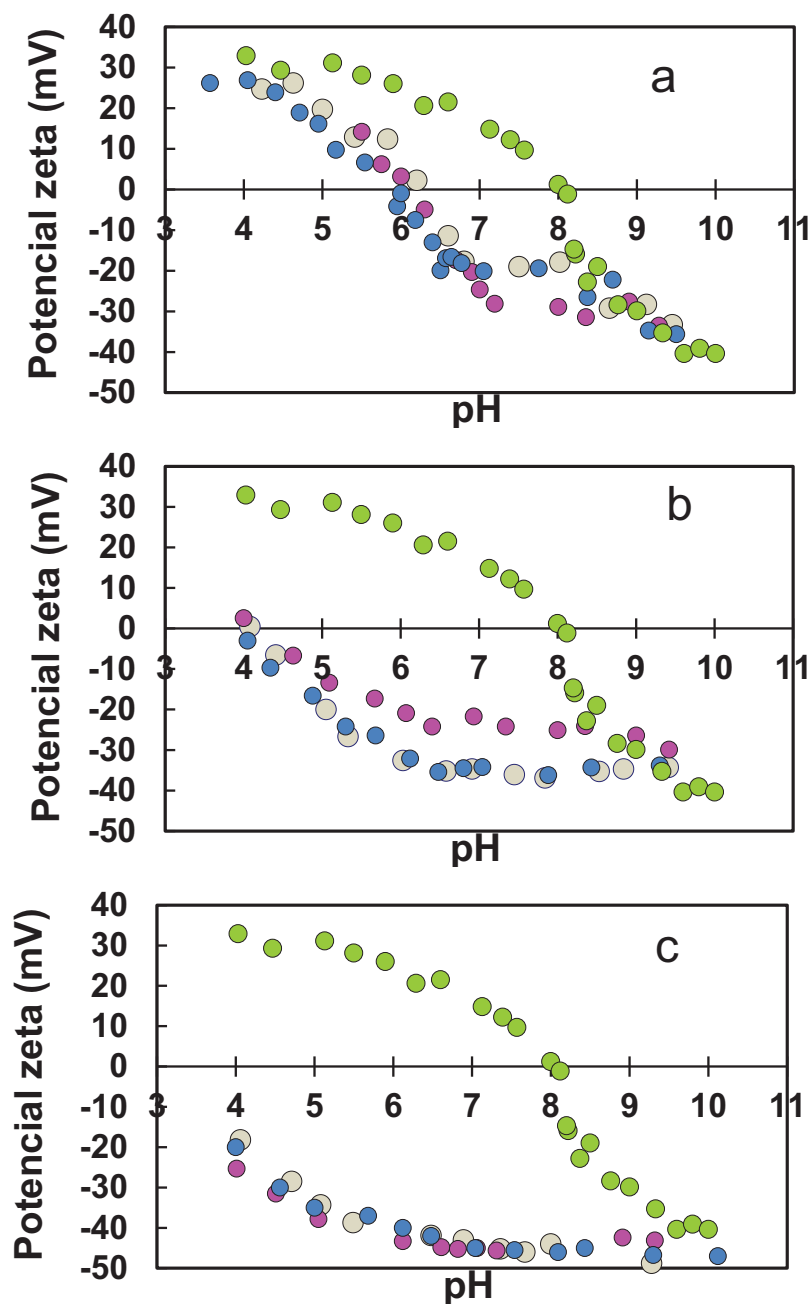


Figura 5.3. Curvas de movilidad electroforética de los sistemas goethita (●) goethita-glifosato (●), goethita-fosfato (●) y goethita-glifosato-fosfato (●) a diferentes concentraciones iniciales de adsorbato: a) $1 \times 10^{-6} \text{M}$, b) $1 \times 10^{-5} \text{M}$, c) $1 \times 10^{-3} \text{M}$.

5.3.2 Estudios de adsorción en “batch”: isotermas de adsorción de sistemas simples y binarios

La figura 5.4 muestra las isotermas de adsorción de glifosato sobre goethita y de fosfato sobre goethita a los tres pH estudiados. Para los dos aniones la cantidad adsorbida disminuye conforme el pH aumenta, comportamiento que es también

típico de adsorción específica de aniones complejantes en la superficie de minerales. En la tabla 5.1 se muestran los valores de las cantidades máximas de ligando adsorbido.

La disminución en la adsorción con el aumento de pH es principalmente causada por variaciones en las interacciones electrostáticas a medida que varía el pH. Una comparación de las isotermas de fosfato y glifosato muestra que en iguales condiciones experimentales el fosfato se adsorbe en mayor cantidad que el glifosato. Según Gimsing y Borggaard (2001), esta diferencia podría ser debida a una diferencia de tamaño entre las especies de fosfato y glifosato. Es también probable que sea debida a una mayor capacidad complejante de fosfato que de glifosato por la superficie, aunque todavía no hay evidencias concretas que permitan confirmar alguna de estas explicaciones.

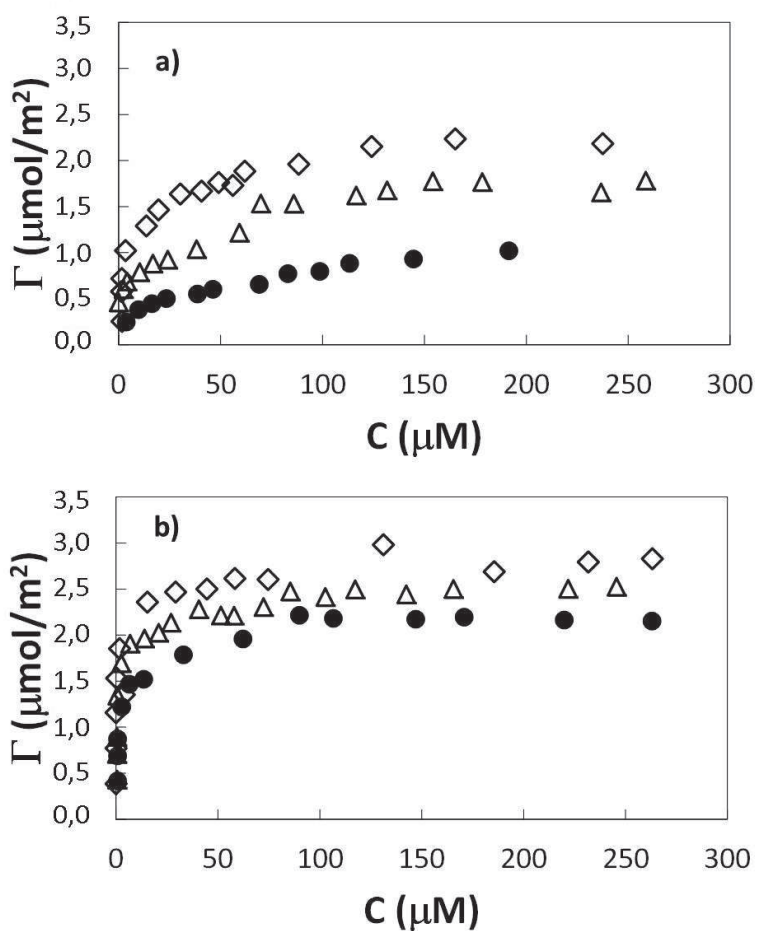


Figura 5.4. Isotermas de adsorción de a) glifosato y b) fosfato en goethita a pH \diamond 4,5; \triangle 6,0 y \bullet 8,0.

	Γ_G ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Γ_P ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
pH 4,5	2,30	2,80
pH 6,0	1,76	2,50
pH 8,0	1,10	2,15

Tabla 5.1. Cantidades máximas adsorbidas de glifosato y de fosfato a diferente pH.

En la figura 5.5 se muestran las isotermas de los sistemas binarios sobre goethita a pH 6,0. En esta figura se puede observar el efecto de diferentes concentraciones iniciales de fosfato en las isotermas de adsorción de glifosato. Como es de esperar, la presencia de fosfato produce una disminución en la cantidad de glifosato adsorbido, efecto que se acentúa a medida que aumenta la concentración de fosfato en el sistema (tabla 5.2). En ausencia de fosfato, la Γ_G máxima para el intervalo de concentraciones estudiado fue de $1,76 \mu\text{mol}/\text{m}^2$; en presencia fosfato $8,05 \times 10^{-6} \text{ M}$, no se registraron variaciones en dicha cantidad; mientras que a mayores concentraciones de fosfato tales como $1,61 \times 10^{-5}$ y $3,22 \times 10^{-5} \text{ M}$, la Γ_G máxima fue de $1,45$ y de $1,10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ respectivamente. Un efecto similar fue reportado por Dion et al. (2001) para el sistema glifosato-fosfato en suelos poniendo en evidencia el comportamiento competitivo entre ambos aniones.

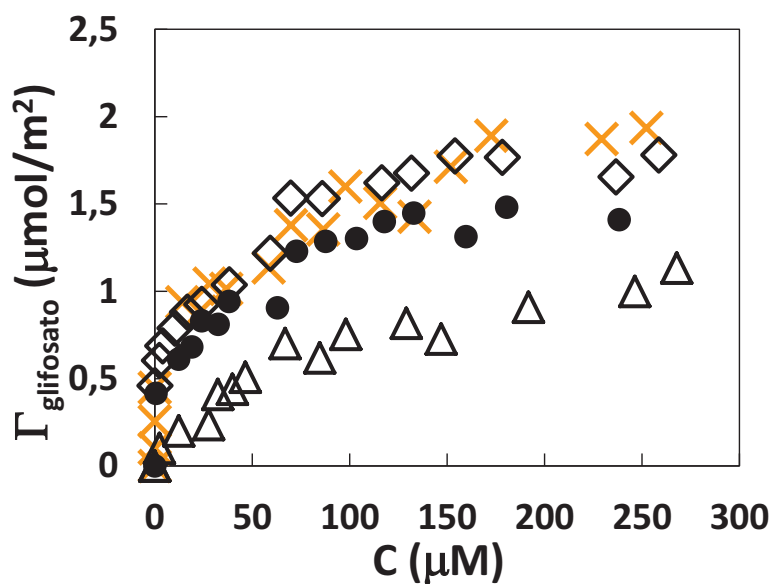


Figura 5.5. Isotermas de adsorción de glifosato a pH 6,0 en presencia de diferentes concentraciones de fosfato. \times 0 M; \diamond $8,05 \times 10^{-6} \text{ M}$; \bullet $1,61 \times 10^{-5} \text{ M}$; \triangle $3,22 \times 10^{-5} \text{ M}$.

[Fosfato] inicial (M)	Γ_G ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
0,0	1,76
$8,05 \times 10^{-6}$	1,75
$1,61 \times 10^{-5}$	1,45
$3,22 \times 10^{-5}$	1,10

Tabla 5.2. Cantidades máximas adsorbidas de glifosato en presencia de diferentes concentraciones de fosfato a pH 6,0.

La figura 5.6 muestra la cantidad de fosfato adsorbido en función de la cantidad de glifosato adsorbido para cada punto de los sistemas binarios estudiados. En este caso se puede observar que a baja concentración inicial de fosfato ($8,05 \times 10^{-6}$ M), Γ_P no presenta cambios significativos al variar Γ_G . En cambio, cuando la concentración inicial de fosfato es alta ($3,22 \times 10^{-5}$ M), Γ_P disminuye en la medida que aumenta Γ_G . En la situación intermedia, donde la concentración inicial de fosfato fue de $1,61 \times 10^{-5}$ M, se puede observar que Γ_P no presenta variaciones significativas cuando $\Gamma_G < 1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. En cambio, cuando la cantidad de herbicida adsorbido supera ese valor, se registra una disminución de Γ_P .

El comportamiento observado en la figura 5.6 puede ser interpretado teniendo en cuenta la competencia entre glifosato y fosfato y la presencia de sitios superficiales libres disponibles para la adsorción. Cuando la concentración inicial de fosfato es baja, Γ_P es relativamente baja y por lo tanto hay muchos sitios superficiales disponibles para la adsorción de glifosato. Γ_G , entonces, puede aumentar sin necesidad de que haya una disminución significativa en Γ_P . Por el contrario, cuando la concentración inicial de fosfato es alta, Γ_P es también alta y por lo tanto hay pocos sitios superficiales disponibles para la adsorción de glifosato. Γ_G , sólo puede aumentar con la consecuente disminución de Γ_P . En la situación intermedia, se observan simultáneamente estos dos comportamientos, cuando $\Gamma_G < 1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ hay suficientes sitios libres para la adsorción de glifosato y cuando $\Gamma_G > 1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ la competencia se hace más evidente.

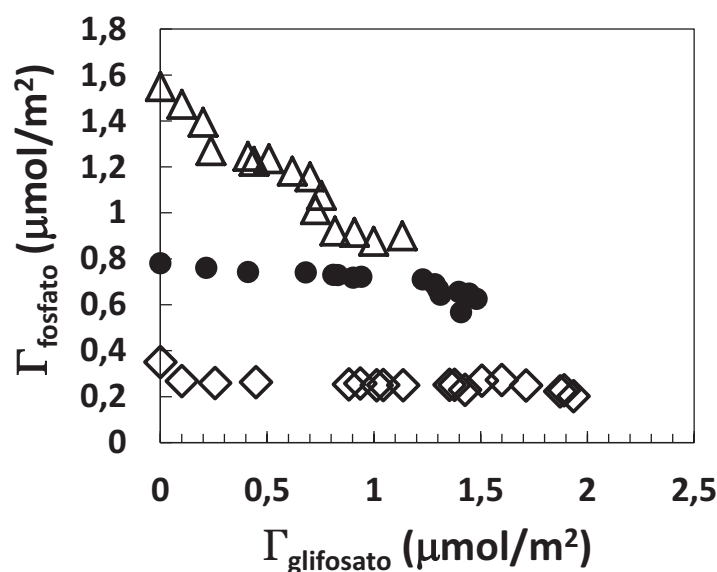


Figura 5.6. Cantidad de fosfato adsorbido en función de la cantidad de glifosato adsorbido en cada muestra del sistema binario de adsorción. Concentración inicial de fosfato: \diamond $8,05 \times 10^{-6} \text{M}$; \bullet $1,61 \times 10^{-5} \text{M}$ y \triangle $3,22 \times 10^{-5} \text{M}$.

5.3.3 XPS

La tabla 5.3 lista las diferentes muestras de goethita estudiadas, con sus respectivas cantidades adsorbidas de fosfato y glifosato. Hay una muestra sin ligandos adsorbidos, muestras con sólo fosfato o glifosato adsorbidos y muestras con ambos ligandos adsorbidos

muestra	Γ_G ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Γ_P ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
1 (goethita)	---	---
2	---	1,80
3	---	2,45
4	1,20	---
5	1,77	---
6	1,14	0,25
7	1,80	0,23
8	0,90	0,72
9	1,45	0,63
10	0,70	1,16
11	1,02	0,92

Tabla 5.3. Información de las muestras utilizadas para el análisis por XPS.

La figura 5.7 muestra el espectro XPS del fotoelectrón 2p del hierro de la muestra 1 (goethita pura). Se pueden observar los cuatro picos característicos

$2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{SAT1}$ y $2p_{SAT2}$ posicionados en 711, 724, 720 y 733 eV respectivamente, lo cual es consistente con la presencia de Fe^{3+} (NIST, 2003).

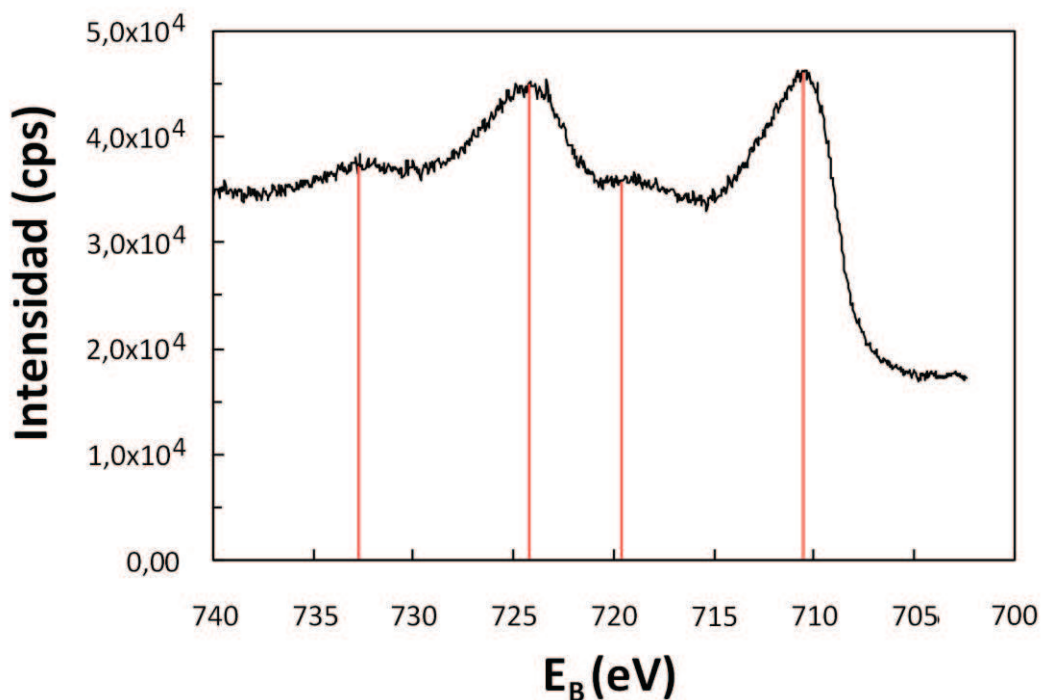


Figura 5.7. Espectro de Fe 2p de goethita

Los espectros XPS para la muestra 1 mostraron también señales de oxígeno y carbono (carbono adventicio). Los valores de E_B de estas señales fueron 530 y 284,61 eV y se las asignó a O(1s) y C(1s). Todos estos datos, incluidas las concentraciones atómicas de Fe, O y C, están resumidos en la tabla 5.4

Especie	E_B (eV)	Altura (cps)	Área	Átomos %
C1s (carbono adventicio)	284,61	1937,4	2360,59	9,41
O1s	530	36077,26	15603,17	62,21
Fe2p	710,57	25592,42	7118,35	28,38

Tabla 5.4. Asignación de picos XPS y concentraciones superficiales.

La relación estequiométrica O/Fe fue de 2,19; la cual es ligeramente superior al valor esperado de 2,0 para una goethita pura (α -FeOOH). Esto puede deberse a

la presencia de carbonato adsorbido a la superficie de goethita (Martin y Smart, 1987). Los espectros de las muestras 2-11 (no mostrados aquí) presentaron además de estas señales bandas correspondientes a P y N dependiendo del caso. Para las muestras 2 y 3 los valores de E_B de estas señales fueron 710,8; 530,2, 284,6 y 132,6 eV y se las asignó a Fe ($2p_{3/2}$), O(1s), C(1s) y P (2p) respectivamente. Para la muestra 2 (Γ_P 1,8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), la concentración atómica fue de 21,01; 54,22; 23,37 y 1,40 átomos % para Fe, O, C y P respectivamente. Mientras que para la muestra 3 (Γ_P 2,45 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), la concentración atómica fue de 24,66; 63,07; 10,50 y 1,69 átomos %. Como era de esperarse, la concentración de P en superficie es mayor en la muestra número 3 debido a que hay mayor cantidad de fosfato adsorbido.

Para las muestras 4 y 5 los valores de E_B de estas señales fueron 710; 529,2; 284,6; 131,2 y 397,7 eV y se las asignó a Fe ($2p_{3/2}$); O(1s), C(1s), P (2p) y N(1s) respectivamente. Para la muestra 4 (Γ_G 1,2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), la concentración atómica fue de 27,05; 61,84; 8,98; 1,06 y 1,07 átomos % para Fe, O, C, P y N respectivamente. Mientras que para la muestra 5 (Γ_G 1,77 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), la concentración atómica de estas especies fueron de 12,30; 24,72; 60,25; 12,30; 1,42; y 1,31 átomos % para Fe, O, C, P y N respectivamente. Como era de esperarse, la concentración de P y N en superficie es mayor en la muestra número 5 debido a que hay mayor cantidad de glifosato adsorbido

Para las muestras 6 y 11 los valores de E_B de estas señales fueron aproximadamente $284,61 \pm 0,008$; $529,90 \pm 0,061$; $710,32 \pm 0,117$; $131,78 \pm 0,205$; $398,01 \pm 0,321$ eV y se les asignó a Fe ($2p_{3/2}$); O(1s), C(1s), P (2p) y N(1s). Las señales registradas para la mayoría de las muestras fueron similares, a excepción de la muestra número 7 que presentó varias alteraciones en los espectros, probablemente debido a algún tipo de contaminación.

En todos los sistemas binarios estudiados, tanto el glifosato como el fosfato adsorbidos contribuyen con la especie P(2p), mientras que la especie N(1s) sólo se debe a la presencia de glifosato adsorbido.

En la figura 5.8, se muestran los espectros XPS del P(2p) para las muestras 1; 2; 4; 6; 8 y 10. En la muestra de goethita (espectro color azul), no hay fósforo por lo tanto no se registra señal correspondiente al P(2p). En cuanto a las muestras provenientes de los sistemas simples con un solo ligando, las E_B del pico P(2p) se encuentran en 132,6 y 131,2 eV para fosfato adsorbido (muestra 2, espectro

rojo) y para glifosato adsorbido (muestra 4, espectro verde) respectivamente. Esta diferencia se debe a que el fósforo tiene un entorno diferente. En la figura, estas posiciones se encuentran señalizadas con barras de color negro. En lo que respecta a las muestras de los sistemas binarios, se puede observar un corrimiento en la posición del pico del P(2p) hacia mayores E_B en la medida en la que se adsorbe más cantidad de fosfato. Este desplazamiento (en la figura está señalado con una flecha roja) indica que la proporción fosfato/glifosato adsorbido aumenta, lo que corrobora la adsorción competitiva observada con las isotermas.

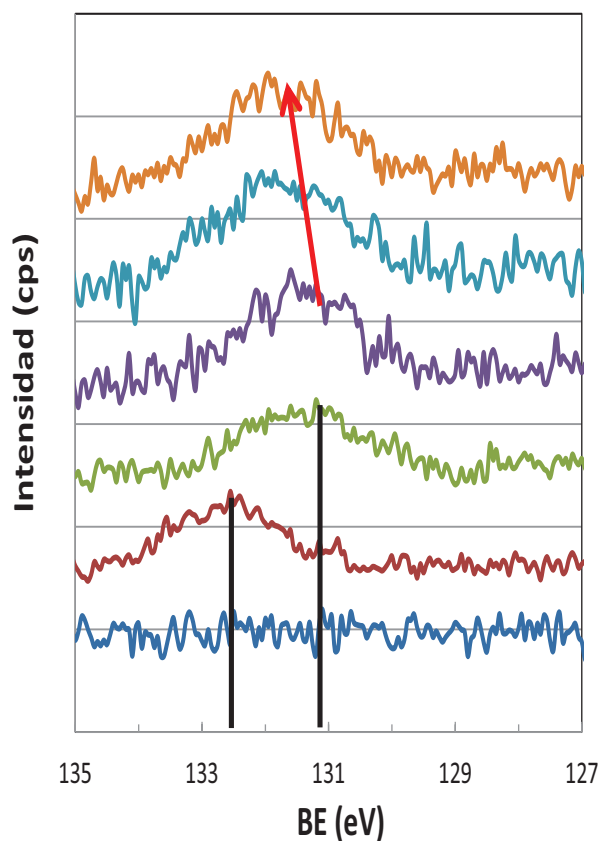


Figura 5.8. Espectros XPS del P(2p) para las muestras 1(—), 2(—), 4(—), 6(—), 8 (—) y 10(—). Las barras negras indican la posición del pico P(2p) para el fosfato adsorbido (—) y para el glifosato adsorbido (—). La flecha roja indica el corrimiento en las muestras de los sistemas binarios.

La composición porcentual de cada especie se muestra en la tabla 5.5. La muestra número 7 no fue considerada para el análisis de los datos.

	Composición (%)				
	C(1s)	O(1s)	Fe(2p)	P(2p)	N(1s)
muestra 6	9,65	61,70	26,31	1,00	1,35
muestra 8	9,76	62,22	25,69	1,33	0,99
muestra 9	10,37	62,03	25,14	1,34	1,11
muestra 10	10,66	62,02	24,84	1,66	0,83
muestra 11	8,16	63,53	26,02	1,49	0,80

Tabla 5.5. Composición porcentual de átomos superficiales.

Las muestras 6, 8 y 10 poseen cantidades adsorbidas de glifosato de 1,14; 0,90 y 0,70 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (tabla 5.3). Si se comparan los valores porcentuales de N(1s) para estas muestras, se observa claramente que las cantidades adsorbidas de glifosato disminuyen. De hecho, la disminución observada por XPS se correlaciona con la disminución observada en las isotermas de adsorción (figura 5.5). Utilizando XPS se encontró una disminución del 38,51%, mientras que la disminución de Γ_G registrada por el estudio en “batch” fue de 38,59%.

Por otra parte, las muestras 9 y 11 poseen cantidades adsorbidas de glifosato de 1,45 y 1,02 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (tabla 5.3). La misma comparación que en el caso anterior indica también una buena concordancia entre XPS e isotermas de adsorción. Utilizando XPS se encontró una disminución del 27,92%, mientras que la disminución de Γ_G registrada por el estudio en “batch” fue de 29,65%.

5.4 Conclusiones

Los estudios de movilidad electroforética y las isotermas de adsorción de glifosato y de fosfato sobre goethita muestran que ambos se adsorben sobre goethita con un comportamiento típico de adsorción de aniones.

Las isotermas de adsorción competitiva de mezclas glifosato-fosfato a pH 6,0 muestran que estos aniones compiten por los mismos sitios de adsorción del sólido. Si se extrapolaran los resultados obtenidos a sistemas naturales, podría esperarse que la fertilización con especies fosforadas del tipo PO_4^{3-} sea

responsable de que una cantidad importante de glifosato permanezca en la solución del suelo, facilitando así su transporte en el ambiente. Por otra parte, el amplio uso de glifosato podría tener diferentes efectos sobre la retención y disponibilidad de fósforo en medios naturales.

En cuanto a la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, puede decirse que es una técnica que provee información importante de la superficie del sólido ya sea en estado puro como con ligandos adsorbidos. Esta técnica ha resultado de gran utilidad ya que ha permitido realizar un análisis semicuantitativo de las especies adsorbidas en la superficie, ya sea glifosato, fosfato o una mezcla de ambos.

Las medidas de movilidad electroforética, el análisis por XPS y el estudio en "batch" mediante isotermas de adsorción, han demostrado ser técnicas que se complementan perfectamente permitiendo una mejor comprensión del sistema en estudio.

5.5 Bibliografía

Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., J. Colloid Interface Sci., 285 (2) (2005) 476.

Barja, B.C., dos Santos Afonso, M., Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 585.

Boily, J-F., J. Phys. Chem. C., 116 (2012) 4714.

Cheng, H.H., 1990. Pesticides in the soil environment-An Overview. Ed. Cheng, H.H. SSSA, Ide jongenc. Madison, USA.

Dion, H.M., Harsh, J.B., Hill, H.H.J., Radioanal. Nucl. Chem. 249 (2001) 385.

Friedbacher, G., Bubert, H., Surface and thin film analysis: A compendium of principles, instrumentation and applications, Second edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Clays Clay Miner., 49 (3) (2001) 270.

Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Clay Miner. 37 (2002) 509.

Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Bang, M.J., Soil Sci. 55 (2004) 183.

Hunter, R.J., Zeta potential in colloid Science, Principles and Applications. Academic Press, New York, 1981.

Lagaly, G., 2001. Pesticides-Clay interactions and formulations. Appl. Clay Sci. 18, 205-209.

Martin, R.R., Smart, R.S.C., Soil Sci. Soc. Am. J., 51 (1987) 54.

Murphy, J., Riley, J.P., *Anal. Chim. Acta* 27 (1962) 31.

NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. 2003; Vol. 3.5, V.

Sparks, D.L., *Environmental soil Chemistry*. Ed. Academic Press, Inc. Londres, 2003.

Tribe, L., Kwon, K.D., Trout, C.C., Kubicki, J.D., *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3836.

Waiman, C.V., Avena, M.J., Regazzoni, A.E., Zanini, G.P., *J. Colloid Interface Sci.* 394 (1) (2013) 485.

Waiman, C.V., Zanini, G.P., Avena, M.J., Garrido, M., Fernández Band, B., *Geoderma*. 170 (2012) 154.

Watts, J.F., Wolstenholme, J., *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. Wiley, 2003.

CAPÍTULO 6

Adsorción de glifosato sobre ferrihidrita. Efecto de pH y de la presencia de citrato. Estudio por “batch” y por ATR-FTIR



6.1 Introducción

Durante la mayor parte del trabajo de esta tesis doctoral se destacó el gran consumo de glifosato en nuestro país y la importancia del estudio de las interacciones de este herbicida con componentes del suelo tales como los minerales de hierro (Dubbin et al., 2000; Borggaard y Gimsing, 2008; Jonsson et al., 2008; Albers et al., 2009; Khoury et al., 2010). También se hizo mención a las especies presentes en medios naturales, principalmente al fosfato, un anión inorgánico, que afecta la interacción entre el glifosato y los óxidos de hierro (Borggaard et al., 2008; Dion et al., 2001). La mayoría de los trabajos presentes en la literatura, al igual que en los capítulos 4 y 5 de esta tesis, focalizan su atención en la adsorción de glifosato sobre goethita. Aunque la ferrihidrita posee una muy elevada reactividad (Hiemstra et al., 2009; Antelo et al., 2010; Mallet et al., 2013; Das et al., 2013; Tanaka et al., 2014) no ha sido objeto de muchos estudios para este tipo de sistemas.

De la misma manera, si bien hay varios estudios reportados sobre el efecto de la presencia de iones fosfato en la adsorción de glifosato en sólidos de hierro, no hay mucha información del efecto producido por la presencia de aniones orgánicos, siendo que estas reacciones también revisten gran interés en estudios geoquímicos y medioambientales.

Hay un abanico muy amplio de moléculas orgánicas existentes en medios naturales que pueden competir con glifosato por los sitios superficiales de los sólidos de hierro. Algunas de ellas son moléculas sencillas como oxalato y citrato; y otras pueden ser moléculas mucho más complejas tales como ácidos húmicos y fúlvicos. Éstos últimos son tan complejos que aún se desconoce su estructura molecular.

Dentro de las moléculas orgánicas simples, el citrato es un anión abundante en medios naturales. Se lo puede encontrar formando parte de la materia orgánica del suelo y en el tejido radicular. Este anión es incorporado al ambiente ya sea por metabolismo de los microorganismos del suelo y por excreción por parte de las raíces de las plantas (Duputel et al., 2013). Debido a sus características fisicoquímicas, el citrato tiene una gran capacidad para adsorberse a óxidos de hierro (Shi et al., 2009; Zhu et al., 2011; Duputel et al., 2013).

Se conoce también que el citrato compite con el anión fosfato por los sitios de adsorción de la goethita (Lindegren y Persson, 2009). De hecho, se sabe que las plantas que sufren deficiencias de fósforo, excretan citrato a través de sus raíces con el objetivo de desorber aniones fosfato retenidos sobre minerales, y de esta manera obtienen fósforo biodisponible (Jones, 1998; Pearse et al., 2007).

Desde el punto de vista químico, el citrato es el anión generado por deprotonación del ácido cítrico. Este ácido orgánico es un ácido débil tricarboxílico cuya estructura se muestra en la figura 6.1.

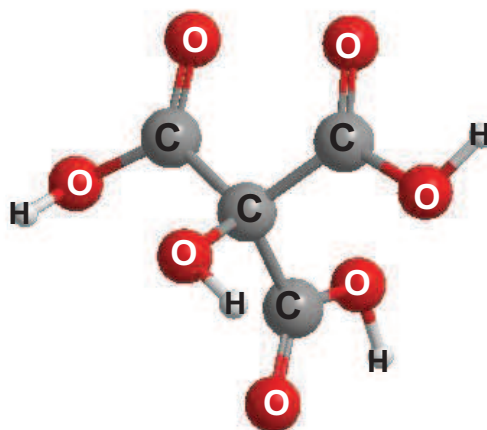
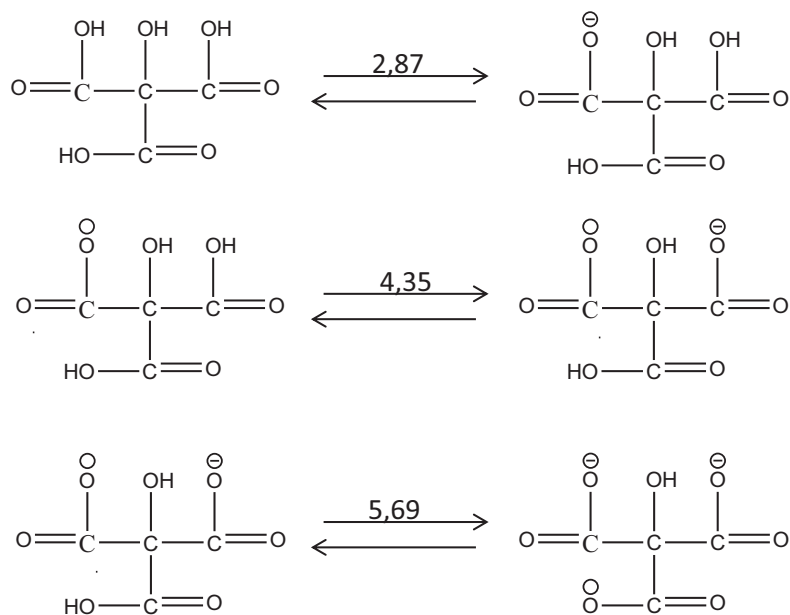


Figura 6.1 Estructura molecular de ácido cítrico.

En el esquema 6.1 se muestran los 3 equilibrios ácido-base para el citrato cuyos pK_a son 2,87; 4,35 y 5,69 respectivamente (Martell y Smith, 1977). Debido a que la primer deprotonación ocurre a $pH=2,87$; esta sustancia se encuentra en forma aniónica en la naturaleza. La distribución de especies de citrato en función del pH se muestra en la Figura 6.2.



Esquema 6.1. Especies de citrato a distintos pH.

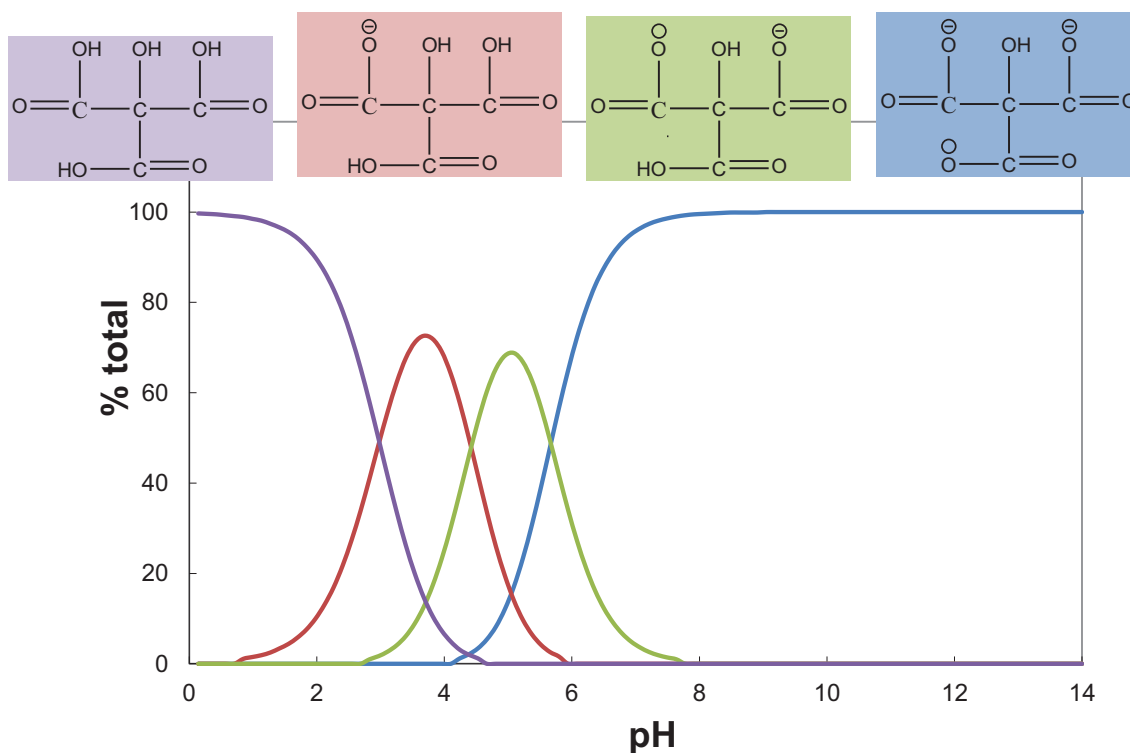


Figura 6.2 Diagrama de distribución de especies de citrato.

Hasta el momento, no existen casi estudios que reporten la adsorción de glifosato sobre ferrihidrita y existe menos información aun con respecto a la adsorción competitiva entre glifosato y citrato por los sitios superficiales de este óxido.

En este capítulo se presenta el estudio de la interacción de glifosato con la superficie de nanopartículas de ferrihidrita. Se evaluó el efecto del pH y la influencia de los iones citrato en esta interacción. Para llevar a cabo este objetivo se realizaron experimentos utilizando espectroscopia ATR-FTIR acoplada a un titulador potenciométrico para obtener un registro “in situ” y a tiempo real de las reacciones antes mencionadas. Los estudios proveen información de la cinética de las reacciones, de la estructura e identidad de las especies superficiales y del mecanismo molecular de estas reacciones. También se realizaron ensayos en “batch” para complementar los resultados espectroscópicos. El trabajo experimental correspondiente a este capítulo fue realizado en el Departamento de Química, sección Química Inorgánica de la Universidad de Umeå, Suecia bajo supervisión del profesor Per Persson.

6.2 Sección experimental

Los estudios de adsorción competitiva se realizaron sobre ferrihidrita sintética (el detalle de la síntesis y caracterizaciones empleadas fueron descritos en el capítulo 2).

6.2.1 Movilidades Electroforéticas

Se determinó la movilidad electroforética en función del pH (intervalo 4-10) de ferrihidrita y de ferrihidrita en presencia de glifosato. Para esto se utilizó un equipo Malvern NanoZS90. Para el primer estudio se preparó una suspensión de ferrihidrita 0,033 g/L en NaCl 0,01 M. Esta suspensión se acidificó con HCl hasta un pH próximo a 4 y se burbujeó con N₂ durante 2-3 horas. A continuación, se realizaron adiciones de NaOH 0,1 M para aumentar gradualmente el pH hasta alcanzar valores cercanos a 10. Tras cada adición se registró la movilidad electroforética de la suspensión. Para realizar los experimentos en el caso de ferrihidrita en presencia de glifosato, se prepararon suspensiones del sólido de 0,033 g/L en NaCl 0,01 M. Sobre estas suspensiones se realizaron adiciones de glifosato. A continuación, se tomaron alícuotas de estas suspensiones, se colocaron en tubos de polipropileno y se ajustó el pH mediante adiciones de HCl o NaOH para cubrir el intervalo 4-10. Las suspensiones se agitaron toda la noche a temperatura ambiente para asegurar el

equilibrio de adsorción. Finalmente se midió la movilidad electroforética. El rango de concentraciones iniciales estudiado fue de 10^{-6} a 10^{-3} M.

6.2.2 Isotermas de adsorción

Se realizaron isotermas de adsorción de glifosato sobre ferrihidrita a pH 4,5; 6,0 y 7,5 utilizando una técnica tipo “batch”. El procedimiento utilizado fue similar al descrito en el capítulo 3 (sección 3.2.3). Estos experimentos se llevaron a cabo mezclando en tubos de centrífuga, 1 mL de una suspensión de ferrihidrita (1 g/L) en NaCl 0,1 M con soluciones de diferente concentración de herbicida. El intervalo de concentraciones iniciales fue de 8×10^{-6} a $2,9 \times 10^{-4}$ M y el volumen final en cada tubo fue de 10 mL. El ajuste de pH se realizó por la adición de HCl y NaOH. Luego se agitó toda la noche a temperatura ambiente para asegurar que el sistema llegue al equilibrio de adsorción. Se centrifugó, se retiró el sobrenadante y finalmente se cuantificó el anión presente en la solución. La cuantificación de glifosato en el sobrenadante se realizó por la lectura de fósforo a través de un equipo de plasma acoplado inductivamente ICP-OES (Optima 2000 DV, Perkin Elmer, USA). La cantidad de glifosato adsorbido ($\Gamma_{\text{glifosato}}$) fue calculada resolviendo el balance de masas del sistema.

6.2.3 Espectroscopia ATR-FTIR en simultáneo con titulaciones potenciométricas (SIPT, simultaneous infrared and potentiometric titration)

La espectroscopia ATR-FTIR es una técnica muy útil para identificar moléculas adsorbidas en la superficie de un sólido (Arai y Sparks, 2001; Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990; Luengo et al., 2006; Waiman et al., 2013). En este caso se utilizó esta espectroscopia acoplada a un titulador.

En la figura 6.3 se muestra un esquema del equipo utilizado. Este sistema consta de un circuito cerrado por donde fluye la suspensión de ferrihidrita desde un reservorio hacia la celda de ATR conectada a un titulador potenciométrico. Una bomba peristáltica es la que genera este flujo. Tanto el titulador como la bomba se controlan desde la PC.

Este diseño permite hacer un seguimiento “in situ” y a tiempo real trabajando bajo atmósfera de N_2 y pH controlado. Los espectrofotómetros utilizados fueron un Bruker (Ettlingen, Germany) IFS 66v/s y un Bruker vertex 80v ambos con

detector DTGS. Los datos fueron registrados bajo vacío (500 Pa). El titulador potenciométrico utilizado fue un Metrohm Titrino plus.

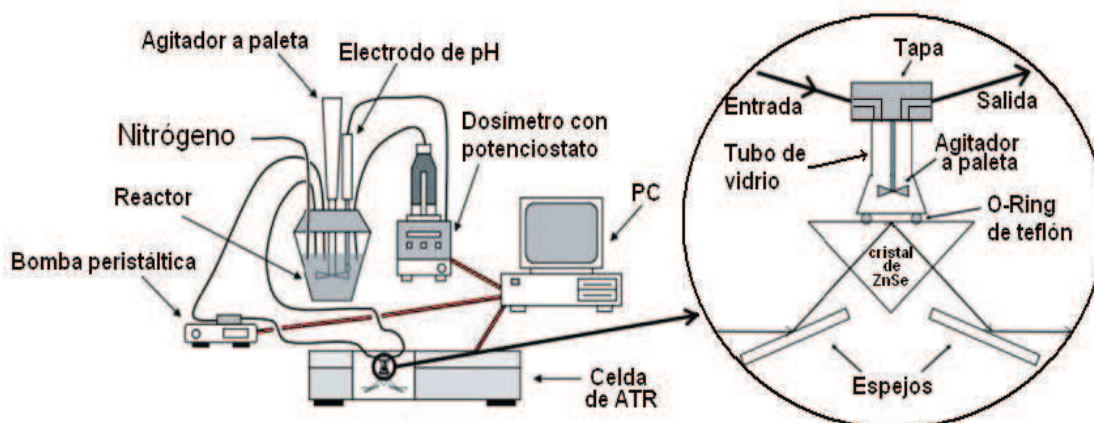


Figura 6.3. Esquema del equipo ATR-FTIR acoplado al titulador potenciométrico (Mäkie, 2012).

Adsorción de glifosato: efecto del pH y de la presencia de citrato

Los experimentos de adsorción-desorción se realizaron a pH 4,5; 6,0 y 7,5. En todos los casos se comenzó depositando 300 μL de una suspensión de ferrihidrita (5 g/L) sobre el cristal de ZnSe y se dejó secar a temperatura ambiente con corriente de nitrógeno. Esto permitió obtener una película seca de ferrihidrita. Por otra parte, se colocaron 100 mL de suspensión de ferrihidrita (concentración 0,2 g/L, fuerza iónica 0,1 M, pH controlado) dentro del reactor del sistema de flujo y se ajustaron los parámetros del experimento (pH, temperatura, agitación, burbujeo de N_2). Posteriormente, se hizo circular la suspensión de ferrihidrita desde el reactor hacia la película seca y se registró un espectro blanco o “background” (este espectro fue obtenido por 4096 scans con una resolución de 4cm^{-1} , tiempo de toma del espectro blanco: 1 hora). El flujo de ferrihidrita no se detuvo a lo largo de todo el experimento. A continuación se siguieron registrando espectros hasta que no se observaron variaciones (512 scans, resolución 4cm^{-1} , tiempo de toma de espectro: 8 minutos). El objetivo de este paso fue asegurarse que la película esté en equilibrio con la suspensión circulante (pueden desprenderse partículas de ferrihidrita de la película), por lo general, este paso demoró entre 2 y 3 horas. Una vez alcanzado el equilibrio entre la película y la suspensión de ferrihidrita se volvió a registrar un espectro blanco. Este espectro blanco o “background” permitió trabajar con una buena

relación señal-ruido permitiendo observar cambios espectrales provocados por variaciones en el pH o por el cubrimiento superficial con el ligando (este espectro fue obtenido por 4096 scans con una resolución de 4 cm^{-1} , tiempo de toma del espectro blanco: 1 hora). Luego, un determinado volumen de solución “stock” de glifosato fue adicionado en el reactor. Ese momento fue registrado como tiempo cero de la reacción y a partir de ahí se registraron los espectros correspondientes a la cinética de adsorción de glifosato (512scans, resolución 4cm^{-1} , tiempo de toma de espectro: 8 minutos). La concentración inicial de herbicida en el reactor fue de $200\ \mu\text{M}$ para todos los ensayos.

La reacción de adsorción fue monitoreada durante 320 minutos para asegurarse de haber alcanzado el equilibrio. Finalmente se adicionó una solución de citrato de sodio con el objeto de inducir la desorción de glifosato y se registraron los espectros durante 8 horas.

En estos experimentos la temperatura de trabajo fue de $25\pm 0,2\ ^\circ\text{C}$ y el pH fue ajustado automáticamente mediante adiciones de pequeños volúmenes de NaOH $0,04\ \text{M}$ o de HCl $0,04\ \text{M}$.

6.2.4 Estudio por “batch”

Se realizaron experimentos cinéticos en un reactor termostatzado por circulación externa de agua idéntico al utilizado en el sistema de SIPT. En todos los experimentos la suspensión se homogeneizó continuamente con un agitador magnético y se evitó la contaminación de la misma con dióxido de carbono por el burbujeo constante de N_2 saturado con agua. La temperatura de reacción se mantuvo constante durante todo el experimento en $25\pm 0,2\ ^\circ\text{C}$.

Se colocaron $100\ \text{mL}$ de suspensión de ferrihidrita (concentración $0,2\ \text{g/L}$, fuerza iónica $0,1\ \text{M}$) dentro del reactor y se ajustó manualmente el pH por la adición de pequeños volúmenes de NaOH o de HCl. Luego, se añadió un volumen determinado de solución stock de glifosato dentro del reactor dando inicio a la reacción de adsorción ($[\text{glifosato}]_{\text{inicial}} = 200\ \mu\text{M}$). A diferentes tiempos de reacción se retiró una alícuota de $3,5\ \text{mL}$, la que fue centrifugada a $5000\ \text{rpm}$ durante 5 minutos, y se extrajo el sobrenadante para la posterior cuantificación de glifosato. El tiempo de reacción considerado fue el instante en el que se retiró la alícuota del reactor. Para reproducir el ensayo realizado por SIPT, luego de 320 minutos de reacción se agregó un volumen determinado de

solución de citrato de sodio ($[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_{\text{inicial}} = 200 \mu\text{M}$) para inducir la desorción de glifosato y se continuaron retirando alícuotas para una posterior cuantificación de glifosato. La reacción de desorción fue monitoreada durante 8 horas.

La concentración de glifosato en el sobrenadante se cuantificó por la lectura de fósforo a través de un equipo de ICP. El glifosato adsorbido fue calculado haciendo la diferencia entre la concentración de glifosato inicial y la concentración de glifosato medida en la solución sobrenadante.

6.3 Resultados

6.3.1 Isotermas de adsorción de glifosato en ferrihidrita

La figura 6.4 muestra las isotermas obtenidas a pH 4,5; 6,0 y 7,5. Siguiendo el comportamiento observado en el capítulo 5, se pudo ver que la cantidad de glifosato adsorbida disminuye conforme el pH aumenta, comportamiento que es típico de adsorción específica de aniones complejantes en la superficie de minerales. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Barja y dos Santos Afonso (2005) para glifosato adsorbido sobre goethita. Los datos fueron ajustados con la ecuación de Langmuir ($\Gamma = \Gamma_m KC / (1 + KC)$), donde K y Γ_m son la constante de Langmuir y la cantidad máxima adsorbida respectivamente. En la tabla 6.1 se presentan los valores de K y Γ_m para las tres isotermas realizadas.

La disminución en la adsorción con el pH es principalmente causada por variaciones en las interacciones electrostáticas a medida que varía el pH.

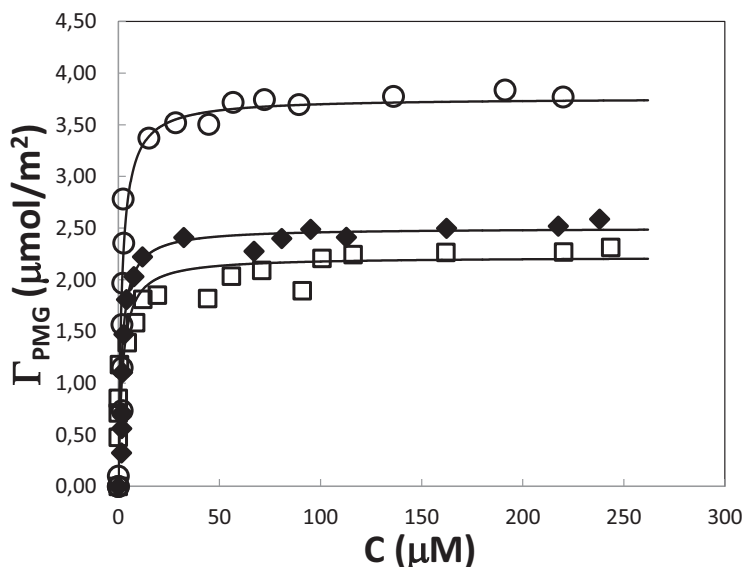


Figura 6.4. Isotermas de adsorción de glifosato en ferrihidrita a pH (○) 4,5; (◆) 6,0 y (□) 7,5.

	K	Γ_m
pH 4,5	0,6	3,76
pH 6,0	0,6	2,5
pH 7,5	0,5	2,22

Tabla 6.1. Parámetros de Langmuir para la adsorción de glifosato en ferrihidrita a pH 4,5; 6,0 y 7,5.

6.3.2 Movilidades electroforéticas

En la figura 6.5 se muestra la curva de potencial zeta vs. pH de ferrihidrita. En ausencia de ligando, el punto isoeléctrico (PIE) para el sólido es 8,5, resultando la carga de las partículas positiva por debajo del PIE y negativa por encima del mismo. Este tipo de curvas es el esperado para sólidos de carga variable tales como la ferrihidrita cuyos grupos superficiales se protonan a pH bajo y se deprotonan en la medida en que se alcaliniza el medio (Arai y Sparks, 2001; Boily, 2012).

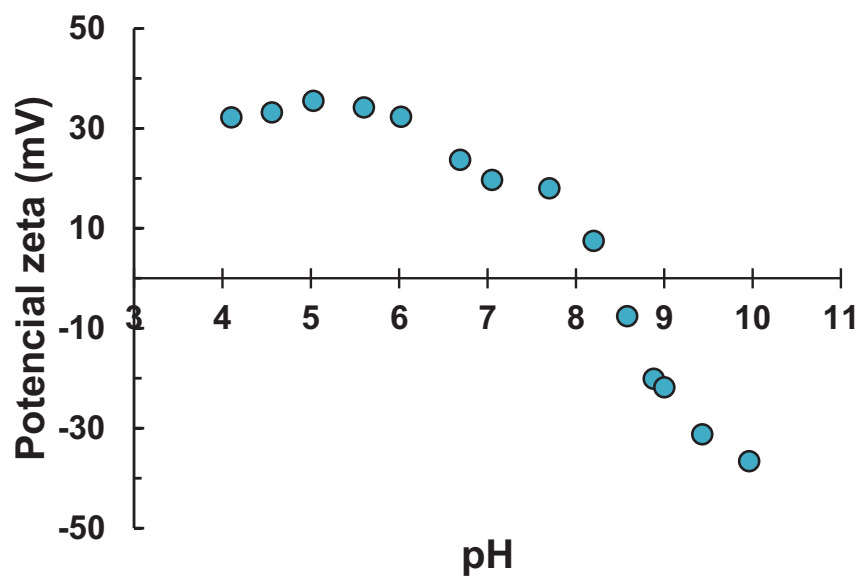


Figura 6.5 Movilidad electroforética de ferrihidrita.

En la figura 6.6 se muestra la curva de potencial zeta vs. pH de ferrihidrita en presencia de glifosato. Se observa claramente que en presencia de glifosato el PIE disminuye a medida que aumenta la concentración inicial de adsorbato. Por ejemplo, para una concentración inicial de $1 \times 10^{-6} \text{M}$ el PIE fue de 7,71; mientras que para una concentración de $5 \times 10^{-6} \text{M}$ fue de 5,15. Cuando la concentración inicial de glifosato fue de $1 \times 10^{-5} \text{M}$, el PIE tomó un valor cercano a 3,8. En cambio, para las concentraciones más altas utilizadas en este estudio (2×10^{-4} y $1 \times 10^{-3} \text{M}$) el potencial zeta fue negativo en todo el intervalo de pH estudiado. Este comportamiento observado es típico de sistemas donde ocurre adsorción específica de aniones complejantes, donde, además de la interacción electrostática, se forman complejos superficiales que le confieren cargas negativas a la superficie (Waiman et al. 2013).

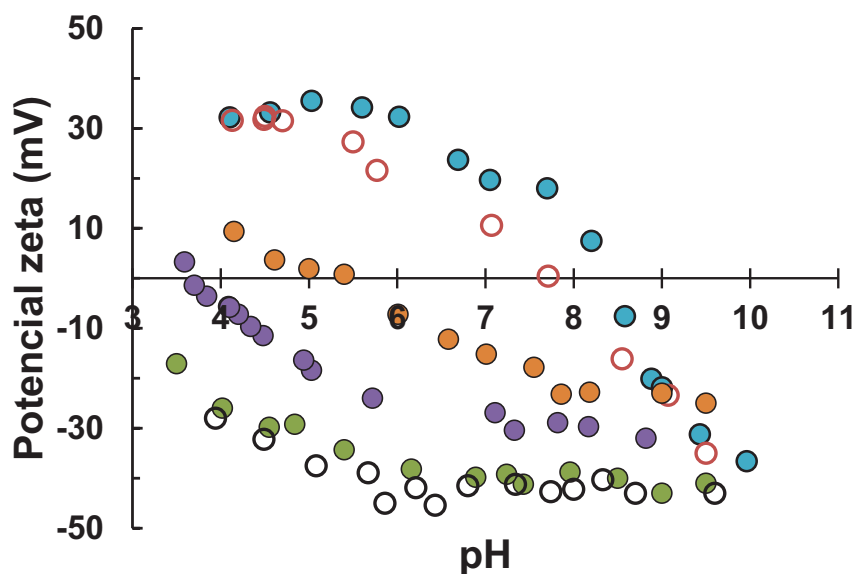


Figura 6.6 Movilidad electroforética de ferrihidrita en presencia de glifosato (●) 0M (ferrihidrita sola), (○) $1 \times 10^{-6} \text{M}$, (●) $5 \times 10^{-6} \text{M}$, (●) $1 \times 10^{-5} \text{M}$, (●) $2 \times 10^{-4} \text{M}$ y (○) $1 \times 10^{-3} \text{M}$.

6.3.3 Cinética de adsorción de glifosato en ferrihidrita

Numerosos estudios demostraron que el glifosato se adsorbe sobre los óxidos de hierro a través de su grupo fosfonato (Sheals et al., 2002; Dideriksen y Stipp, 2003; Barja y dos Santos Afonso, 2005), motivo por el cual las variaciones espectrales más importantes que puedan registrarse ocurrirán en la región donde absorban los enlaces que forma el fósforo ($1200\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$).

En la figura 6.7 se muestran los espectros ATR-FTIR de glifosato adsorbido en el equilibrio a pH 4,5; 6,0 y 7,5. De acuerdo con el diagrama de distribución de especies de glifosato (figura 2.6), a pH 4,5 predomina la especie $^-\text{OOC-CH}_2\text{-(NH}_2\text{)}^+\text{-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}^-$, a pH 7,5 predomina la especie $^-\text{OOC-CH}_2\text{-(NH}_2\text{)}^+\text{-CH}_2\text{-PO}_3^{2-}$, mientras que a pH 6 hay una mezcla entre éstas dos últimas especies, 24% y 76% respectivamente. Los espectros infrarrojos a distinto pH fueron muy similares en cuanto a la posición y a la relación entre las bandas de absorción.

En los tres casos, las principales bandas de absorción IR aparecen en 1396 ; 1320 ; $1124,5$; $1050,3$ y 982 cm^{-1} ; y, de acuerdo a los datos encontrados en la bibliografía para la adsorción de glifosato en óxidos de hierro, esas señales podrían ser asignadas a los modos de vibración $\nu_s(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-O-P})$, $\nu_a(\text{P-O})$ y $\nu(\text{P-OFe})$ (antisimétrico y simétrico) respectivamente. Estas bandas reflejan la formación de complejos de esfera interna en los cuales el grupo fosfonato se une directamente a los átomos de Fe^{III} de la superficie.

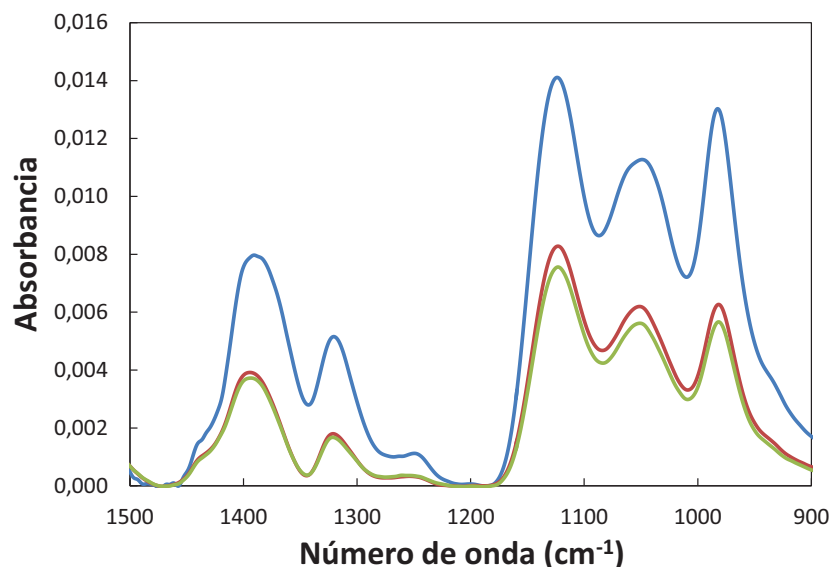


Figura 6.7. Espectros ATR-FTIR de glifosato adsorbido sobre ferrihidrita (—) pH 4,5; (—) pH 6,0 y (—) pH 7,5.

En la figura 6.8 se muestra la evolución en el tiempo de los espectros ATR-FTIR de la adsorción de glifosato sobre ferrihidrita a los diferentes pH estudiados. Los espectros fueron registrados cada 8 minutos desde 0 a 320 minutos.

Se observó un aumento en la intensidad de las bandas con el tiempo en todos los casos sin registrarse variaciones en la forma de los espectros. Esto significa que la especie adsorbida sobre la superficie de ferrihidrita fue siempre la misma. La absorbancia registrada a pH 4,5 es mayor, indicando que a ese pH la cantidad de glifosato que se puede adsorber es superior en comparación con el resto de los pH estudiados. Este comportamiento también fue observado en las isotermas (figura 6.4) y es típico de adsorción específica de aniones complejantes.

En todos los casos, la intensidad de las bandas aumenta considerablemente durante los primeros 200 minutos, indicando que la mayor parte de la adsorción ocurre en ese tiempo. Pasado ese tiempo, las variaciones espectrales son pequeñas.

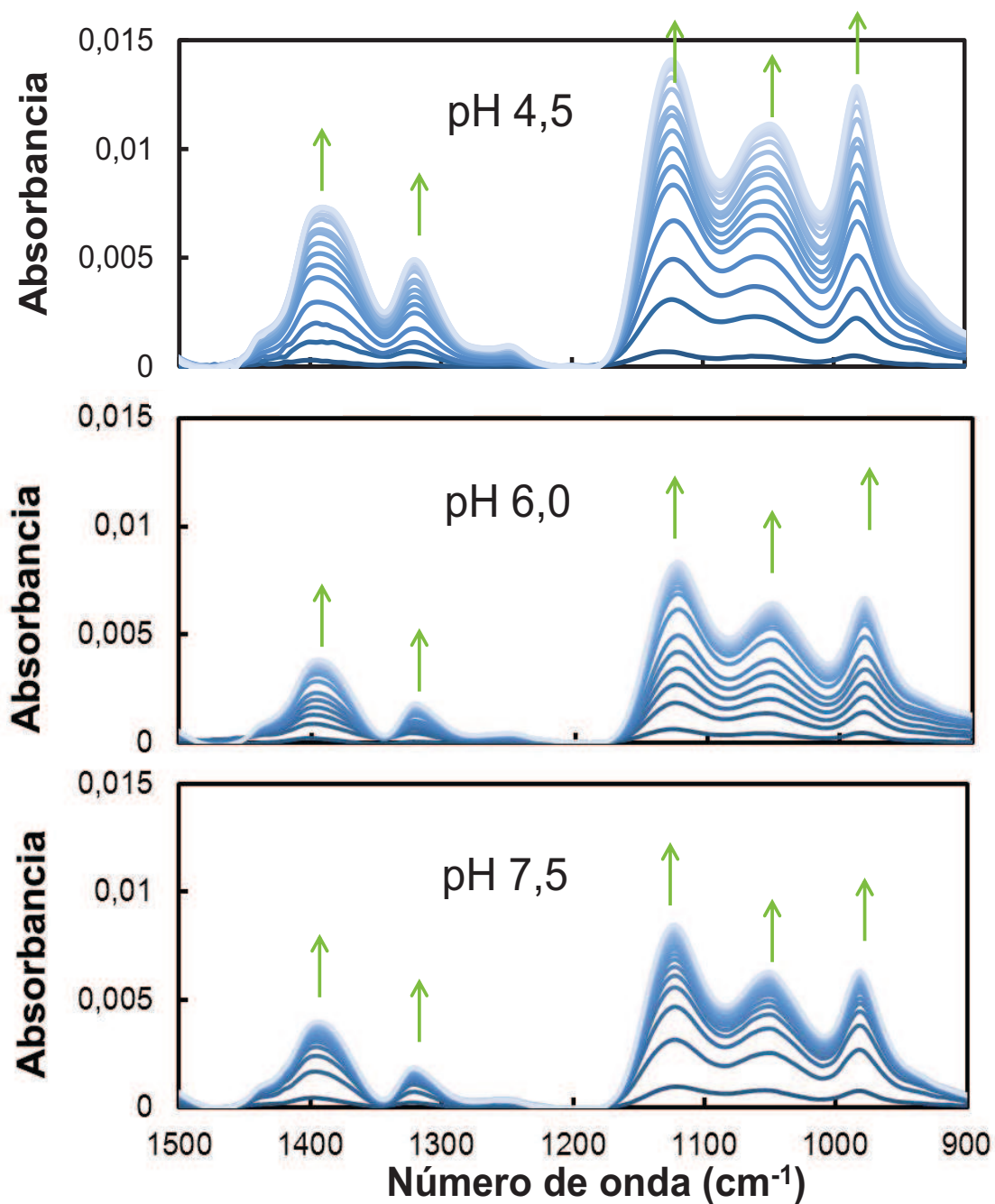


Figura 6.8. Espectros ATR-FTIR de la adsorción de glifosato sobre la superficie de ferrihidrita. Las flechas indican la evolución de las principales bandas durante 320 minutos de reacción.

6.3.4 Efecto de la presencia de citrato

6.3.4.i Estudio por experimentos “batch”

La figura 6.9 muestra la cinética de adsorción-desorción de glifosato en ferrihidrita a diferente pH (4,5; 6,0 y 7,5). Se graficó cantidad de glifosato adsorbido ($\Gamma_{\text{glifosato}}$) en función del tiempo. El tiempo cero corresponde al inicio

del experimento de adsorción de glifosato, mientras que la línea azul en la figura indica el momento de la adición de citrato.

En cuanto a la cinética de adsorción, se observó que todas las curvas muestran el mismo comportamiento. En este caso se perciben dos etapas de reacción, una inicial rápida seguida por una adsorción más lenta. Resultados similares fueron reportados por Luengo et al. (2007) para el estudio de adsorción de fosfato en goethita.

La adsorción de citrato induce la desorción de glifosato. La desorción no es completa en el tiempo estudiado y el comportamiento observado es similar a los tres pH estudiados.

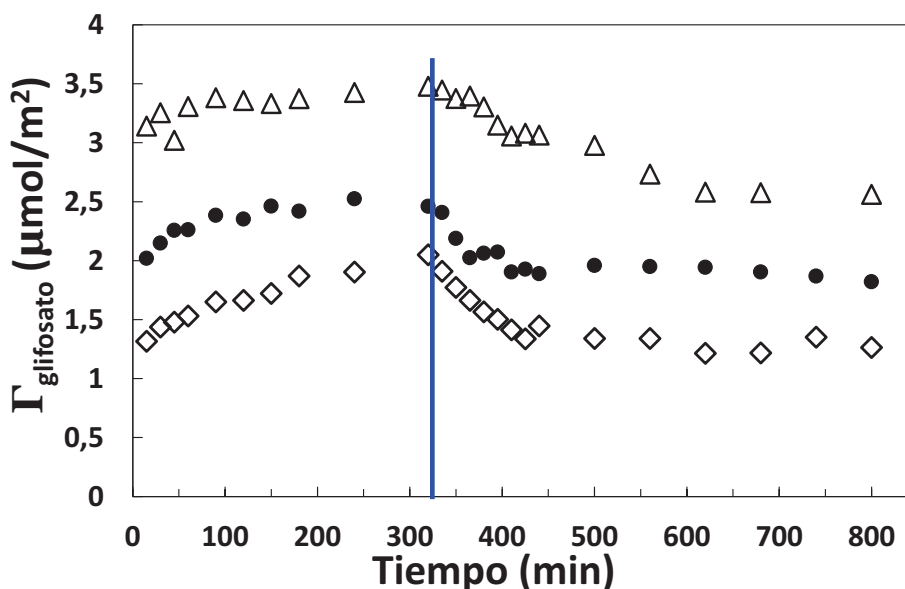


Figura 6.9 Curvas de adsorción-desorción de glifosato (Δ) pH 4,5; (\bullet) pH 6,0 y (\diamond) pH 7,5. La línea vertical azul indica el momento de agregado de citrato en el sistema. La concentración inicial de ambos aniones fue de 200 μM .

6.3.4.ii ATR-FTIR

La figura 6.10 muestra el espectro de citrato adsorbido en ferrihidrita a pH 6. Este anión muestra 3 bandas a 1392, 1320 y 1258 cm^{-1} . De acuerdo con Lindegren y Persson (2009), estas bandas son asignadas a $\nu_s(\text{C-O}) + \delta(\text{C-OH})$; $\nu_s(\text{C-O}) + \nu_s(\text{C-C})$ y $\delta(\text{CH}_2) + \delta(\text{C-OH})$, respectivamente.

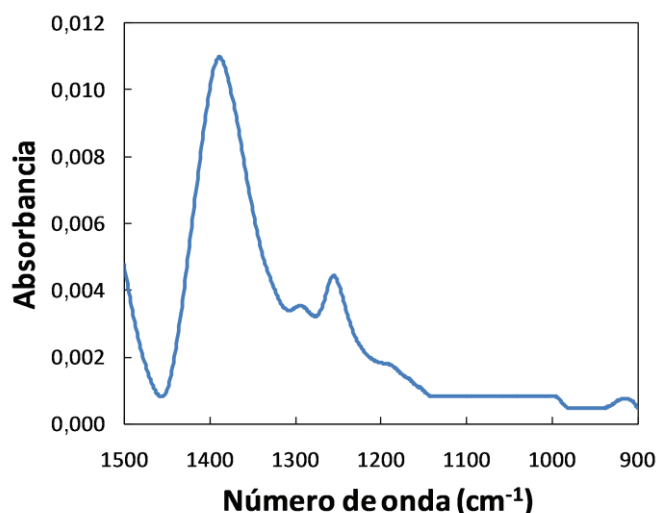


Figura 6.10. Espectro ATR-FTIR de citrato adsorbido.

En la figura 6.11 se muestra la evolución en el tiempo de los espectros ATR-FTIR de la desorción de glifosato inducida por citrato. El espectro registrado a tiempo cero corresponde al espectro inmediatamente antes de la adición de citrato. Para facilitar el análisis de esta figura se muestran los espectros tomados de 0 a 80 min cada 8 min y luego cada 80 min hasta los 480 minutos de reacción. Se puede ver que las bandas asignadas a enlaces de fósforo (1124,5; 1050,3 y 982 cm^{-1}) van disminuyendo su intensidad con el tiempo de manera simultánea con el aumento en la intensidad de las bandas de citrato (1392, 1320 y 1258 cm^{-1}). Este comportamiento, observado a los tres pH en estudio, indica que existe intercambio de citrato por glifosato en la superficie de la ferrihidrita. Como puede observarse en las figuras 6.7 y 6.10, el citrato adsorbido no absorbe en la región del espectro comprendida entre 1200 y 900 cm^{-1} , por lo tanto la desorción de glifosato será analizada en términos de las bandas correspondientes a los enlaces que forma el fósforo. Las bandas de citrato adsorbido se solapan con las del carboxilato del glifosato adsorbido, dificultando el análisis.

Los datos muestran que hay una disminución importante en la intensidad de las bandas correspondientes al fósforo después de los primeros minutos de reacción, y que esta disminución es menos marcada a tiempos más largos. Esto indica que el glifosato se desorbe después de la adición de citrato, a una velocidad relativamente alta entre 0 y 30 min y luego se hace más lenta. Este

comportamiento en dos etapas también fue observado en los experimentos en “batch” (figura 6.9).

La figura 6.11 muestra que no se registraron variaciones en la posición de las bandas y sólo sus intensidades variaron durante la desorción. Esto indica que la presencia de citrato no cambia el modo de adsorción de glifosato a la superficie. No hay evidencia de la formación de especies intermediarias durante el proceso de desorción, las cuales quedarían evidenciadas por la formación de nuevas bandas o por una deformación de los espectros.

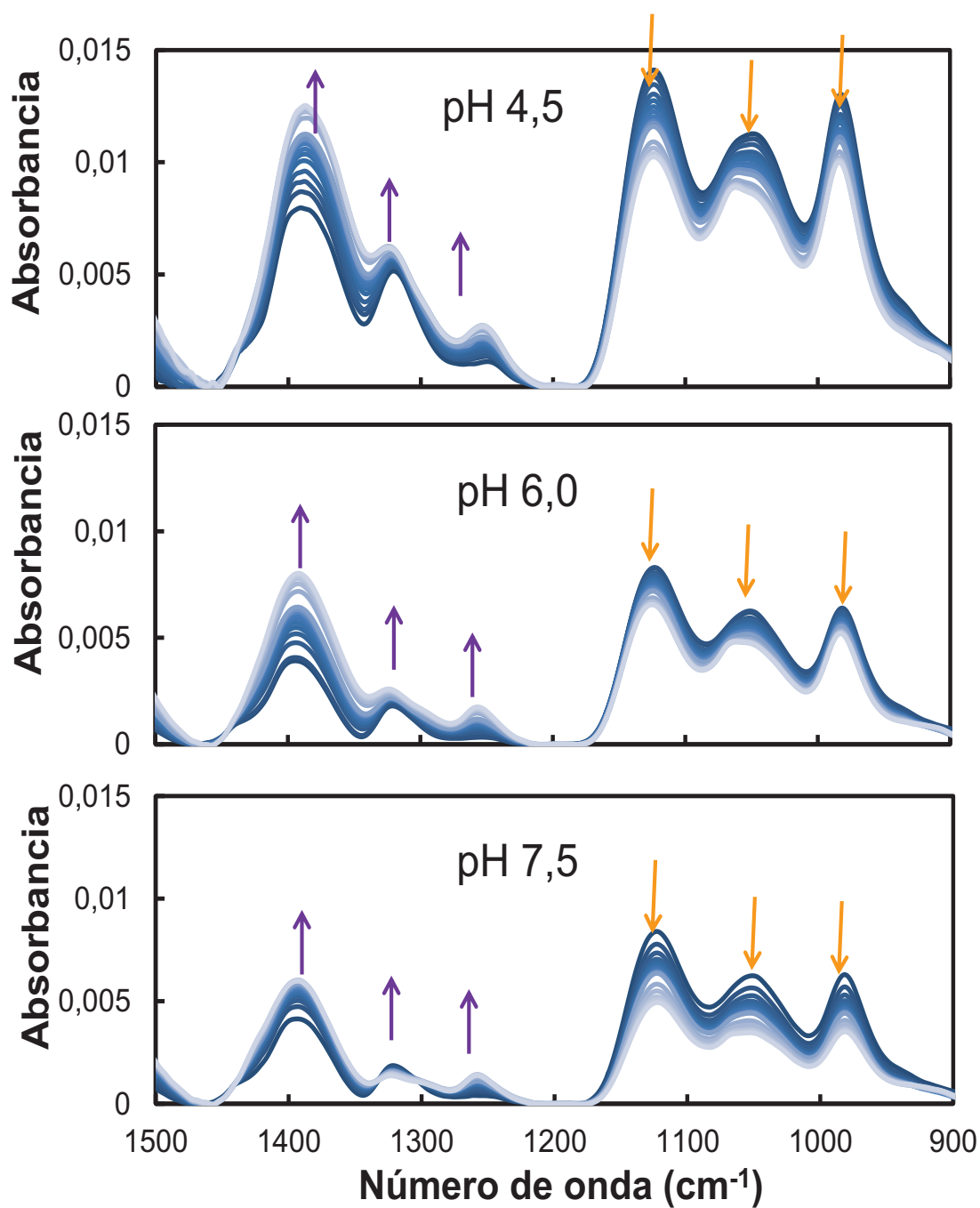


Figura 6.11 Espectros ATR-FTIR de la desorción de glifosato sobre la superficie de ferrihidrita inducida por citrato. Las flechas indican la evolución de las principales bandas durante 8 horas de reacción. Tiempo de cada espectro: de 0 a 80 min cada 8 min y luego cada 80 min hasta los 480 minutos

6.4 Conclusiones

De acuerdo con las medidas de potencial zeta y con los espectros ATR-FTIR, la adsorción de glifosato sobre ferrihidrita ocurre por formación de complejos superficiales de esfera interna.

La cantidad adsorbida de glifosato es altamente dependiente del pH, observándose que a pH ácido la adsorción se ve favorecida.

Los resultados de adsorción por "batch" muestran una adsorción inicial rápida que tiene lugar en unos pocos minutos seguida por un proceso más lento. Esta técnica también permitió observar que los iones citratos inducen la desorción de glifosato y que es similar a los tres pH estudiados.

Por su parte, mediante espectroscopia ATR-FTIR se pudo determinar que las especies adsorbidas son siempre las mismas, ya sea durante la etapa de adsorción como durante la desorción competitiva.

Los resultados sugieren que los iones citrato compiten con glifosato por los sitios de adsorción de la ferrihidrita. Por lo tanto, si bien el citrato es un compuesto natural no tóxico, su presencia en el ambiente favorece la movilidad del herbicida glifosato.

6.5 Bibliografía

- Albers, C.N., Banta, G.T., Hansen, P.E., Jacobsen, O.S., *Environ. Pollut.* 157 (2009) 2865.
- Antelo, J., Fiol, S., Pérez, C., Mariño, S., Arce, F., Gondar, D., López, R., *J. Colloids Interface Sci.*, 347 (1) (2010) 112.
- Arai, Y., Sparks, D.L., *J. Colloids Interface Sci.* 241 (2001) 317.
- Barja, B.C., dos Santos Afonso, M., *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 585.
- Boily, J-F., *J. Phys. Chem. C.*, 116 (2012) 4714.
- Borggaard, O.K., Gimsing, A.L., *Pest Manag Sci* 64 (2008) 441.
- Das, S., Hendry, M.J., Essilfie-Dughan, J., *Applied Geochem.*, 28 (2013) 185.
- Dideriksen, K., Stipp, S.L.S., *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 18, 3313.
- Dion, H.M., Harsh, J.B., Hill, H.H.J., *Radioanal. Nucl. Chem.* 249 (2001) 385.
- Dubbin, W.E., Sposito, G., Zavarin, M., *Soil Sci.* 165 (9) (2000) 699.

- Duputel, M., Van Hoyer, F., Toucet, J., Gérard, F., *Applied Geochem.*, 39 (2013) 85.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., Rossberg, A., Ulrich, K-U., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73 (15) (2009) 4437.
- Jones, D.L.; Darrah, P.R.; Kochian, L.V. *Plant Soil* 180 (1996) 57. .
- Jonsson, C.M., Persson, P., Sjöberg, S., Loring, J.S., *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 2464.
- Khoury, G.A., Gehris, T.C., Tribe, L., Torres Sánchez, R.M., dos Santos Afonso, M., *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 167.
- Lindgren, M., Persson, P., *Langmuir* 25(18) (2009) 10639.
- Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J., Avena, M.J., *Interface Sci.* 300 (2006) 511.
- Luengo C., Brigante M., Avena M., *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 354.
- Mäkie P., *Surface Reactions of Organophosphorus Compounds on Iron Oxides*. Tesis doctoral. Department of chemistry. Umeå University. Sweden, 2012.
- Mallet, M., Barthélémy, K., Ruby, C., Renard, A., Naille, S., *J. Colloid Interface Sci.* 407 (2013) 95.
- Martell, A.E., Smith R.M., *Critical Stability Constants: Other Organic Ligands*; Plenum Press: New York, 1977; Vol. 3
- Pearse, S.J., Veneklaas, E.J., Cawthray, G., Bolland, M.D.A., Lambers, H., *New Phytologist*, 173 (1) (2007) 181.
- Sheals, J., Sjöberg, S. Persson, P., *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3090.
- Shi, R., Jia, Y., Wang, C., *J. Environ. Sci.*, 21 (1) (2009) 106.
- Sparks, D.L., *Environmental soil Chemistry*. Ed. Academic Press, Inc. Londres. 2003.
- Tanaka, M., Togo, Y.S., Yamaguchi, N., Takahashi, Y., *J. Colloid Interface Sci.*, 415 (2014) 13.
- Tejedor-Tejedor, M.I., Anderson, M.A., *Langmuir* 6 (3) (1990) 602.
- Waiman, C.V., Avena, M.J., Regazzoni, A.E., Zanini, G.P., *J. Colloid Interface Sci.* 394 (1) (2013) 485.
- Zhu, J., Pigna, M., Cozzolino, V., Caporale, A.G., Violante, A., *J. Hazard. Materials* 189 (1-2) 2011, 564.

CAPÍTULO 7

Estudio de la interacción del herbicida metsulfurón metil con suelos de la región semiárida pampeana con diferente contenido de materia orgánica.

7.1 Introducción

Los herbicidas que pertenecen a la familia de las sulfonilureas como por ejemplo metsulfurón metil (MM), trialsulfurón, clorsulfurón, entre otros, son ampliamente utilizados en una gran cantidad de cultivos debido a que son de amplio espectro y tienen baja toxicidad para los animales. Desde hace varios años se los utiliza en reemplazo de herbicidas altamente contaminantes como la atrazina con el fin de reducir la contaminación de suelos y aguas (Fletcher et al., 1993). Se sabe que estos pesticidas se aplican en diferentes partes de mundo como Europa (Walker y Jurado-Exposito, 1998), Estados Unidos (Ukrainczyk y Ajwa, 1996) y Australia (Nyström et al., 1999). En Argentina se las utiliza con mucha frecuencia para el control de malezas en cultivos de trigo y soja (Castro et al., 2002; Bazzigalupi y Cepeda, 2005; Bedmar et al., 2006).

Aunque los herbicidas de tipo sulfonilureas presentan una baja toxicidad para los animales cuando se los aplica en dosis recomendadas, se han encontrado estudios que evidencian que este tipo de sustancias podrían afectar la reproducción de las plantas y los rendimientos de los cultivos (Fletcher et al., 1993, 1996; Kjær et al., 2006). Por otra parte Bedmar et al. (2006), observaron que estos herbicidas persisten en el suelo por más de un ciclo de cultivo pudiendo afectar a los cultivos posteriores, más aun si se trata de cultivos rotacionales. Estos motivos han sido más que suficientes para el estudio del comportamiento de los herbicidas sulfonilureas en suelos.

La afinidad de los herbicidas por la fase sólida del suelo influye en su disponibilidad, degradación y transporte en el ambiente (Sparks, 2003). En la bibliografía se encuentran numerosos artículos enfocados en el estudio de la adsorción de herbicidas sulfonilureas en suelos y componentes del suelo. Pusino et al. (2004) estudiaron la adsorción de primisulfuron en diferentes suelos, óxidos de hierro, ácidos húmicos y montmorillonitas intercambiadas con diferentes cationes. Estos autores encontraron que el herbicida se adsorbió en la mayoría de los sólidos estudiados excepto en montmorillonitas intercambiadas con iones sodio y con iones calcio. En todos los casos observaron que el pH afecta la adsorción ya que la cantidad adsorbida disminuía conforme se alcalinizaba el medio. En este estudio también observaron que la presencia de

MO favorece a la adsorción. Resultados similares fueron reportados para el herbicida triasulfuron sobre los mismos sólidos (Pusino et al., 2003).

Walker et al. (1989) estudiaron la adsorción de chlorsulfuron y MM en diferentes suelos. El pH del suelo fue un factor preponderante en la adsorción de los herbicidas, observando que la cantidad adsorbida disminuía a medida que el pH aumentaba. En este estudio también se observó una correlación positiva entre el contenido de MO y la cantidad de herbicida adsorbido. Sin embargo, al trabajar a diferente pH no se puede evaluar correctamente el efecto de la MO sobre la adsorción ya que ambas variables (pH y MO) varían simultáneamente en cada uno de los ensayos. Este inconveniente es frecuente en estudios donde se evalúa el efecto de la MO ya que en la mayoría de ellos se trabaja al pH natural del suelo, el cual puede variar considerablemente incluso en lotes de suelo cercanos entre sí. Si el pH de cada experimento es diferente, es muy probable que la adsorción sea diferente y, bajo esas condiciones, el efecto que pueda ocasionar la cantidad de MO es muy difícil de determinar. Para resolver este problema, Pusino et al. (2004) modificaron artificialmente el pH de sus muestras de suelo con el fin de trabajar a pH constante ($6,0 \pm 0,2$). Estos autores estudiaron la adsorción de azimsulfuron sobre cuatro suelos y observaron que la adsorción es afectada por el contenido de materia orgánica y por el contenido de arcilla. Si bien en este estudio se corrigió el efecto del pH, el número de muestras utilizado fue pequeño (4 muestras) como para obtener resultados concluyentes.

Además del pH, la cantidad de MO y de arcilla, existen otros factores que influyen en la adsorción de herbicidas sobre el suelo. Uno de ellos es el área superficial específica (ASE). De hecho, si se presume que los sitios de adsorción se encuentran homogéneamente distribuidos sobre la superficie de las partículas de suelo, habría de esperar una correlación positiva entre adsorción y ASE. Otro factor importante a tener en consideración es el tipo de tratamiento que se le da al suelo durante la labranza, ya que los diversos sistemas de labranzas pueden alterar las características del mismo.

La siembra directa es un sistema de labranza conservacionista que está creciendo exponencialmente en las regiones áridas y semiáridas ya que mantiene la humedad, evita la pérdida de nutrientes por erosión eólica (muy importante en el sudoeste bonaerense) y recupera la materia orgánica del suelo.

Se conoce que este tipo de labranza ha incrementado el carbono orgánico total (COT) en un 12% en suelos de la región pampeana (Galantini y Rosell, 2006). El control de malezas en este sistema de labranzas sigue siendo netamente químico incorporando herbicidas al ambiente.

En este capítulo se presenta el estudio de adsorción de MM sobre 30 muestras de diferentes suelos pertenecientes a lotes de producción bajo siembra directa del sudoeste de la Provincia de Buenos Aires. Se realizaron isotermas de adsorción a pH constante para evaluar el efecto de COT, ASE, y cantidad de arcilla.

7.2 Sección experimental

7.2.1 Metsulfurón Metil

El herbicida usado fue metsulfurón metil comercial (TRIMET, ingrediente activo metsulfurón metil 60% m/m, Tamer S.A), esta sustancia es un ácido débil con una masa molar de 381,36 g/mol y $pK_a=3,5$ (Berglöf et al., 2003). A $pH < 3,5$ predomina la forma protonada, la cual es un molécula neutra (figura 7.1). A medida que el pH aumenta, el nitrógeno del grupo (SO_2NHCO^-) de la molécula se deprotona generando una especie con una carga negativa.

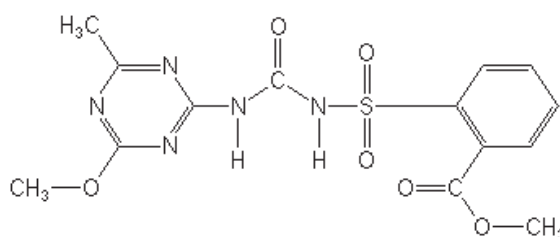


Figura 7.1 Estructura molecular de la especie protonada del MM. Esta especie predomina a $pH < 3,5$. (Zanini et al., 2009).

7.2.2 Suelos

Se utilizaron 30 muestras de los primeros 5 cm de suelo pertenecientes a lotes de producción de los partidos de Bahía Blanca, Cnel. Dorrego, Cnel. Pringles, Cnel. Suárez, Pigüé y Tornquist (Provincia de Buenos Aires). Los sitios anteriormente nombrados se muestran en la figura 7.2 y están distribuidos en un área aproximada de 10.000 km². Las propiedades fisicoquímicas de los suelos se encuentran enumeradas en la tabla 7.1.

La composición de los suelos en general está dada por cuarzo, feldespato y plagioclasa en la fracción arena; y por illita, illita-esmectita interestratificada, cuarzo, feldespato y mica en las fracciones limo y arcilla, siendo Ca^{2+} y Mg^{2+} los principales cationes intercambiables (Blanco y Stoops, 2007). Los suelos utilizados fueron clasificados como Haplustoles típicos (suelos 1, 5, 6, 7, 9, 12, 13, 17, 19, 22, 23, 25), Argiustoles típicos (suelos 2-4, 8, 10, 11, 14) y Argiudoles típicos (suelos 15, 16, 18, 20, 21, 24, 26-30). El contenido de COT de las muestras osciló entre 0,98% y 4,85%. Además, con fines comparativos, se tomaron dos suelos con contenido de COT intermedio (en este caso fueron las muestras número 20 y 22) y se los trató con H_2O_2 con el fin de eliminar la mayor cantidad de MO.

Todas las muestras fueron secadas al aire y pasadas a través de un tamiz de 2 mm de tamaño de poro, el pH de cada suelo se determinó en una suspensión agua:suelo (2,5:1,0) con un electrodo de pH de vidrio (Vazquez, 2005). La distribución del tamaño de partícula fue determinada utilizando el método del hidrómetro (Gee y Bauder, 1986). El carbono orgánico total (COT) se midió con un analizador automático de carbono, LECO CR-12 Carbon System Analyzer, modelo 781-600. El ASE se determinó mediante isotermas de adsorción de N_2 a 77 K usando la ecuación BET con un equipo Quantachrome NOVA 1200e sobre muestras previamente secadas al vacío a temperatura ambiente.

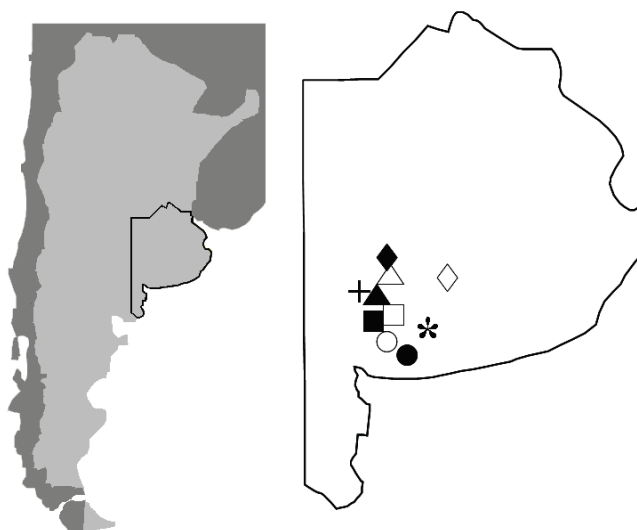


Figura 7.2 Mapa de Argentina y de la Provincia de Buenos Aires con la ubicación de los sitios donde se extrajeron las muestras de suelo: (●)muestras 2, 3, 4, 8, 10; (○) muestras 6, 7, 9, 12, 23, 25; (■) muestras 1, 5, 13, 17; (*) muestras 11, 14, 26; (□) muestra 21; (▲) muestra 19; (+) muestras 15, 16, 18; (△) muestra 20; (◆) muestras 22, 28, 30; (◇) muestras 24, 27, 29.

Suelo	COT %	Arena %	Arcilla %	ASE m ² /g	pH	K _f	1/n	R ²	K _{OC}	GUS
1	0,98	53,7	28,4	8,3	7,5	0,16 (0,01)a	0,95 (0,03)a	0,99b	16,3	4,98
2	1,28	64,1	25,3	3,4	5,94	0,24 (0,04)	0,91 (0,05)	0,99	18,8	4,87
3	1,29	51,9	38,9	12	6,51	0,22 (0,03)	0,98 (0,04)	0,99	17,1	4,94
4	1,4	48,5	33,9	5,2	6,05	0,54 (0,08)	0,74 (0,05)	0,95	38,6	4,31
5	1,43	56,5	28,2	4,5	6,9	0,24 (0,09)	1,02 (0,10)	0,96	16,8	4,95
6	1,44	57,4	33,4	4,9	6,05	0,61 (0,06)	0,70 (0,03)	0,98	42,4	4,24
7	1,58	54,5	33,4	5,4	6,51	0,22 (0,08)	0,86 (0,11)	0,94	13,9	5,1
8	1,76	44,7	41,8	7,3	6,19	0,78 (0,12)	0,55 (0,05)	0,97	44,3	4,2
9	1,82	45,8	39,8	8,4	6,55	0,36 (0,07)	0,86 (0,05)	0,98	19,8	4,83
10	1,88	43,7	44,2	7,9	6,47	0,74 (0,16)	0,68 (0,07)	0,96	39,4	4,29
11	1,91	50,3	41,8	4,6	6,04	0,96 (0,29)	0,40 (0,09)	0,86	50,3	4,1
12	1,94	42,7	39,4	4,6	6,46	0,54 (0,08)	0,74 (0,05)	0,97	27,8	4,56
13	2,06	47,2	39,2	6,1	6,77	0,20 (0,07)	1,02 (0,10)	0,97	9,7	5,38
14	2,07	44	38,3	5,8	6,3	0,53 (0,13)	0,88 (0,08)	0,98	25,6	4,63
15	2,1	46,4	38,9	4,8	6,51	0,31 (0,07)	0,85 (0,07)	0,97	14,8	5,05
16	2,18	52,7	28,2	4,6	6,9	0,78 (0,07)	0,69 (0,07)	0,98	35,8	4,37
17	2,46	52,2	35,9	3,7	6,14	0,76 (0,27)	0,77 (0,10)	0,94	30,9	4,48

Suelo	COT %	Arena %	Arcilla %	ASE m ² /g	pH	K _f	1/n	R ²	K _{OC}	GUS
18	2,5	42,5	36,7	10,6	6,58	0,60 (0,12)	0,98 (0,06)	0,99	24	4,68
19	2,56	30,7	49,7	7,7	6,59	1,18 (0,12)	0,55 (0,06)	0,93	46,1	4,17
20	2,59	32,6	44	5,6	6,08	0,91 (0,12)	0,69 (0,04)	0,91	35,1	4,38
21	2,75	36,1	40,9	5,6	5,8	0,84 (0,21)	0,65 (0,08)	0,97	30,5	4,49
22	2,88	43	35,4	5,2	6,44	0,56 (0,10)	0,92 (0,06)	0,98	19,4	4,84
23	2,93	31,2	48,6	5,2	7,8	0,36 (0,11)	0,80 (0,09)	0,96	12,3	5,2
24	3,07	47,2	33,7	4,3	6,36	1,07 (0,25)	0,67 (0,07)	0,96	34,9	4,39
25	3,1	45,3	33,9	4,4	7,1	0,61 (0,14)	0,69 (0,07)	0,98	19,7	4,83
26	3,34	50,4	30,6	9	6,51	0,85 (0,16)	0,89 (0,06)	0,98	25,4	4,63
27	3,91	46,5	31,2	5,5	6,1	1,10 (0,32)	0,79 (0,09)	0,99	28,1	4,55
28	4,02	52	28,6	6,1	6,65	0,96 (0,05)	0,83 (0,02)	0,99	23,9	4,68
29	4,62	61,4	25,3	4	5,86	0,80 (0,15)	0,93 (0,06)	0,99	17,3	4,93
30	4,85	44,3	32,8	6	8,03	1,35 (0,22)	0,77 (0,05)	0,98	27,8	4,56

Tabla 7.1 Propiedades fisicoquímicas de los suelos estudiados.

a Los valores entre paréntesis se corresponden con el error estándar.

b R² correspondiente al ajuste mediante la isoterma de Freundlich.

7.2.3 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de MM se realizaron a 25±2 °C con todos los suelos.

Para cada suelo se realizaron experimentos de equilibrio en “batch”, en los cuales se colocaron 5 g de muestra en tubos de centrífuga de 50 mL y se le

adicionaron 10 mL de solución de herbicida preparada en 0,02 M de CaCl₂. Esto se realizó a 15 concentraciones diferentes de MM comprendidas entre 0,5 y 60 mg/L. Para cada isoterma, se utilizó como blanco, un tubo conteniendo suelo y 0,02 M CaCl₂. Los tubos fueron agitados durante 15 minutos y se ajustó el pH en 6,0±0,2 por la adición de pequeños volúmenes (μL) de soluciones de NaOH o HCl. Luego se colocaron los tubos en un agitador rotatorio durante 24 horas, y se volvió a medir el pH para asegurar que la adsorción ocurra al pH deseado. Luego las dispersiones fueron centrifugadas a 1700 g durante 30 min y los sobrenadantes fueron separados para cuantificar el MM no adsorbido. La cantidad retenida por el suelo fue calculada resolviendo el balance de masas de los sistemas.

Para evaluar el efecto del pH en la adsorción de MM, se realizaron isotermas adicionales a pH 4,0 y 8,0 con la muestra de suelo número 5.

En todos los ensayos el pH fue medido con un pH metro Consort C231 con un electrodo de pH Altronix SilverCap PHS-0101-3B. La cuantificación de MM se realizó mediante espectroscopia UV-Vis utilizando un espectrofotómetro Agilent 8453 con detector de arreglo de diodos. El espectro del herbicida comercial fue idéntico al del MM de alta pureza. Esto indica que en la formulación comercial no existen sustancias que presenten absorbancia en el UV-Vis y que es posible cuantificar al MM por espectroscopia. Para cuantificar se colocó el sobrenadante en un cubeta de cuarzo y se registró el espectro en el intervalo entre 200 y 500 nm de longitudes de onda. La cuantificación se realizó a partir de la medida de absorbancia a 233 nm. Junto con las muestras fueron procesadas soluciones estándar cuyas concentraciones oscilaron entre 0,5 y 60 mg/L.

Las isotermas de adsorción fueron ajustadas con la ecuación de Freundlich (Stumm, 1992; Sparks, 2003), este ajuste es uno de los más utilizados para describir la adsorción de plaguicidas en suelos (Valverde-García et al., 1988). La isoterma de Freundlich se muestra en la ecuación 7.1.

$$q = K_f C^{1/n} \quad (7.1)$$

Donde q es la cantidad de MM adsorbido por unidad de masa de adsorbente (mg de MM por kg de suelo), C es la concentración de MM en el equilibrio (mg/L) y K_f y $1/n$ son constantes. De acuerdo con Sparks (2003), esta ecuación permite realizar una descripción macroscópica del sistema pero no brinda

información con respecto al mecanismo de reacción. Sin embargo, el ajuste mediante la ecuación de Freundlich es de gran utilidad cuando se está trabajando con diferentes suelos y se desea realizar un estudio comparativo. Por este motivo, en este capítulo se utilizó la ecuación de Freundlich para cuantificar la adsorción de MM en el intervalo de concentraciones estudiada y para comparar la capacidad de adsorción de los diferentes suelos.

7.3 Resultados y discusión

7.3.1 Efectos del pH

La figura 7.3 muestra las isotermas de adsorción de MM sobre la muestra de suelo número 5 a pH 4,0; 6,0 y 8,0. Se observa que la adsorción de MM disminuye en a medida que el pH aumenta, esta observación va en concordancia con la tendencia reportada para sulfonilureas (Beyer et al., 1988; Hay, 1990). Este comportamiento puede explicarse en términos de interacciones electrostáticas ya que dependiendo del pH se generan cargas eléctricas en la superficie de las partículas del suelo las cuales pueden atraer a las moléculas de herbicida con carga opuesta (Berglöf et al., 2003). A medida que el pH aumenta, las cargas de las partículas de suelo se vuelven más negativas y la adsorción de las especies aniónicas de MM se ve desfavorecida como consecuencia de la repulsión electrostática.

A partir de la figura 7.3 se puede deducir que los cambios en el pH afectan significativamente la adsorción de MM ($p < 0,05$) siguiendo la tendencia reportada para otras sulfonilureas. Por lo tanto, si se desea determinar correlaciones entre la adsorción del herbicida y otros parámetros tales como COT, es necesario realizar un buen control del pH con el fin de evitar conclusiones ambiguas. No obstante, hay que tener en cuenta que el control artificial de pH podría ocasionar diferentes inconvenientes, tales como la obtención de resultados que no reflejen el estado real de los suelos estudiados o la alteración de alguna característica del suelo (Kah y Brown, 2006).

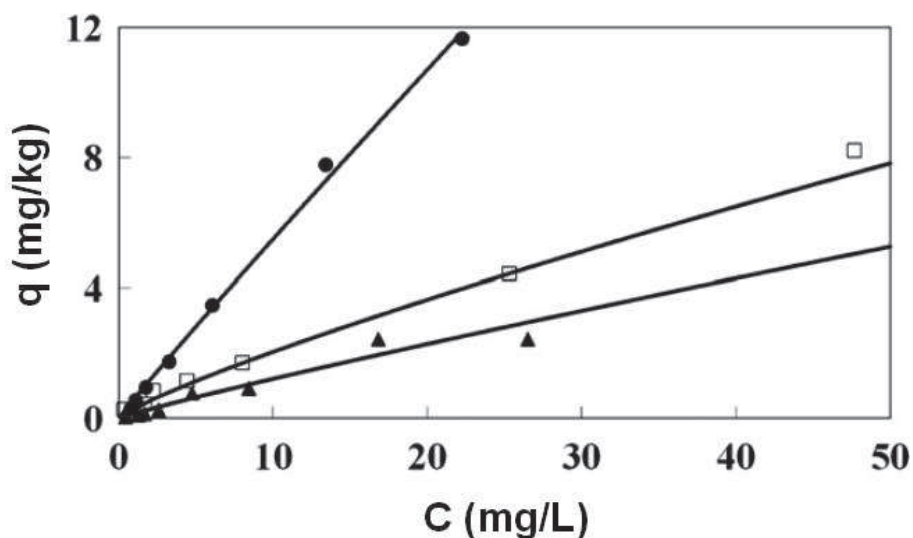


Figura 7.3 Isotermas de adsorción para la muestra de suelo número 5 (●) pH 4,0 (□) pH 6,0 (▲) pH 8,0. Las líneas se graficaron de acuerdo a la ecuación de Freundlich con los siguientes parámetros: (●) $K_f=0,60$; $1/n=0,96$; (□) $K_f=0,24$; $1/n=1,02$; (▲) $K_f=0,15$, $1/n=0,91$.

7.3.2 Adsorción sobre suelos a pH constante

Se realizaron isotermas de adsorción a $\text{pH } 6,0 \pm 0,2$ para las 30 muestras de suelo. En la figura 7.4 se observan las isotermas correspondientes a las muestras 1; 16 y 28. Estos suelos tienen ASE y contenido de arcilla muy similares y difieren en la cantidad de COT (0,98%, 2,18% y 4,02% respectivamente). Además, se supone que el tipo de MO es similar en los 30 suelos ya que están sujetos a las mismas prácticas agropecuarias (siembra directa y producción del mismo tipo de cultivo), de esta manera las diferencias registradas en la adsorción son adjudicadas a las cantidades de COT. En la figura 7.4 se puede ver que la adsorción de MM se incrementa significativamente ($p < 0,05$) cuando el contenido de COT es mayor.

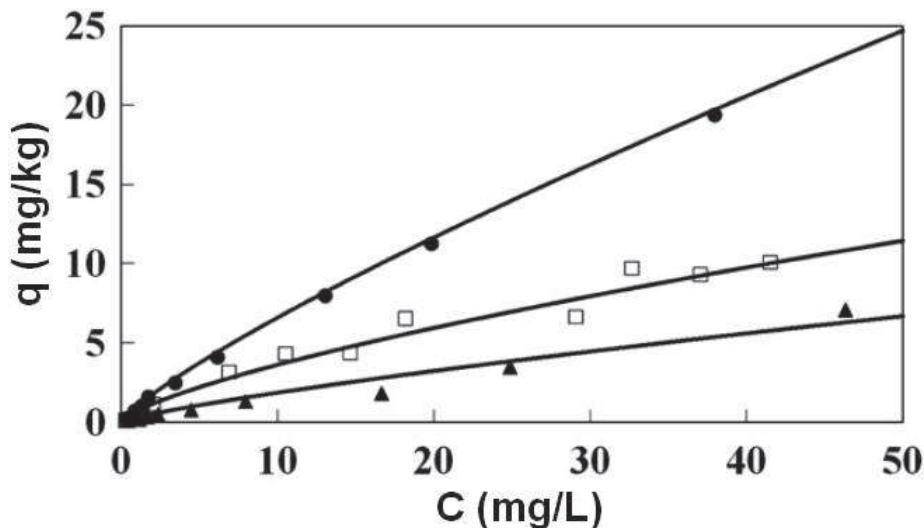


Figura 7.4 Isotermas de adsorción a pH 6,0 para muestras de suelo con diferentes cantidades de COT. (●) 4,02%, suelo 28; (□) 2,08%, suelo 16; (▲) 0,98%, suelo 1. Las líneas se dibujaron de acuerdo a la ecuación de Freundlich con los parámetros enumerados en la tabla 7.1

A partir de los parámetros de la ecuación de Freundlich se puede comparar la capacidad de adsorción de los diferentes suelos. Los valores de K_f y de $1/n$ se encuentran enumerados en la tabla 7.1. El valor de K_f , que representa la adsorción de MM en mg/kg cuando la concentración de MM en el equilibrio es de 1 mg/L, tiene una correlación positiva con la cantidad de COT ($R^2 = 0,48$; $p < 0,05$), sin embargo no se observa una correlación significativa con el contenido de la fracción arcilla ($R^2 = 0,01$; $p > 0,60$) ni con el ASE ($R^2 = 0,025$; $p > 0,57$). En la mayoría de las muestras, el parámetro $1/n$ tomó valores menores a 1 indicando que las isotermas obtenidas tienen forma de “L”; en los suelos 3, 5, 7 y 18 los valores de $1/n$ son cercanos a 1 indicando que las isotermas son lineales en las condiciones estudiadas (Sparks, 2003).

Los valores de K_f y $1/n$ de la ecuación de Freundlich se utilizaron para calcular la adsorción de MM en cuatro concentraciones en equilibrio (10, 20, 30 y 40 mg/L), con el objeto de cubrir el intervalo de concentraciones en estudio. Los resultados obtenidos para los 30 suelos se muestran en la figura 7.5. Se observó claramente que existe una relación lineal y positiva entre q y COT para todas las concentraciones (R^2 entre 0,68 y 0,78, $p < 0,05$). La cantidad de MM adsorbida sobre los suelos 20 y 22 después de la remoción de la mayor parte de la MO fue menor y respondieron a la relación lineal encontrada con la cantidad de COT.

Los resultados obtenidos muestran que COT es un factor importante que afecta a la adsorción de MM en el intervalo de concentraciones estudiadas.

Walker et al. (1989) en principio también informaron una correlación positiva entre la cantidad de metsulfurón adsorbida y la MO de los suelos, sin embargo uno de los suelos que influía en esa tendencia poseía una cantidad de MO del 26% mientras que en el resto oscilaba entre 1% y 4%. Al retirar dicho suelo del análisis, se evidenció una correlación negativa pero no estadísticamente significativa. Esta correlación es opuesta a la observada en la figura 7.4, y puede atribuirse a dos hechos principales. Por un lado, el pH de los suelos investigados por Walker et al. (1989) difirió en más de dos unidades ya que no fue ajustado durante los experimentos. Por otro lado, estos autores trabajaron sólo con un punto experimental (isoterma de un punto), y la concentración de equilibrio fue diferente para cada experimento. Esto puede llevar a conclusiones erróneas si las isotermas de adsorción no son lineales.

La necesidad de un buen control de pH también puede deducirse del análisis de las figuras 7.3 y 7.5. De la figura 7.3 se predice que para un mismo suelo a una concentración en equilibrio de 20 mg/L la cantidad adsorbida aumenta aproximadamente 5 veces al variar el pH de 8 a 4. A la vez si se analiza la figura 7.5 se observa que a la misma concentración en equilibrio (20 mg/L) y a pH 6,0, la cantidad adsorbida de metsulfurón, comparando entre los suelos 1 y 30, puede aumentar aproximadamente 4,6 veces. Esto nos indica que el efecto de pH es comparable al efecto de COT y no puede, por lo tanto, ser ignorado.

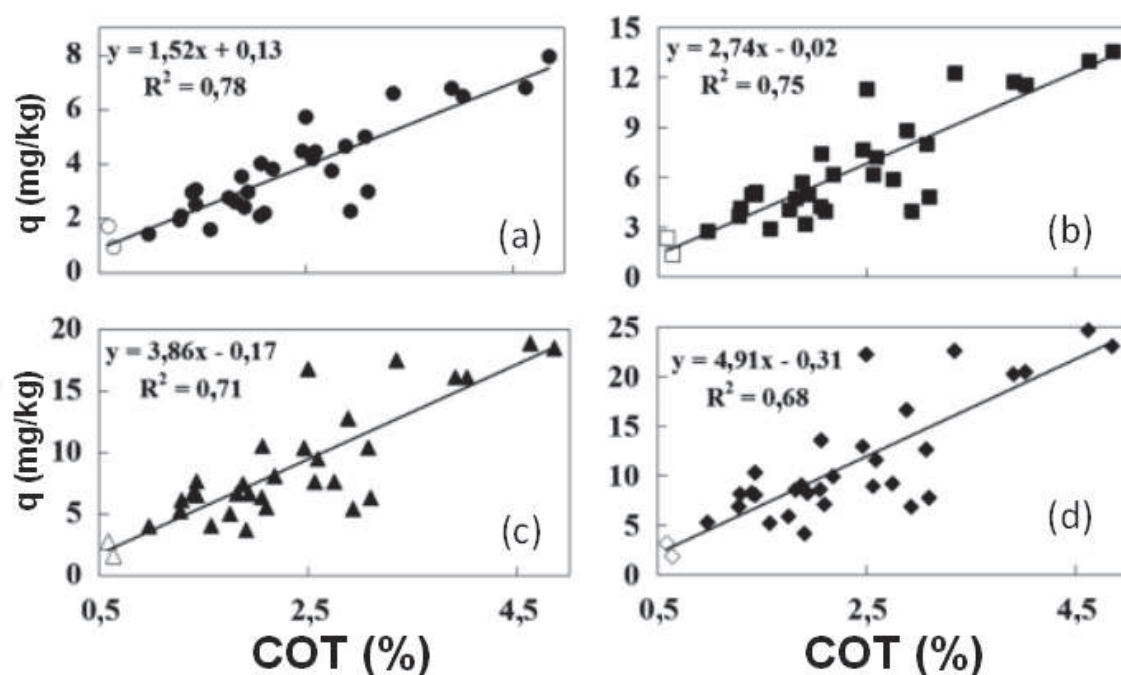


Figura 7.5 Cantidad de MM adsorbida (q) en función del porcentaje de carbono orgánico total (COT %) a pH 6,0 a cuatro concentraciones diferentes en el equilibrio para los 30 suelos estudiados. (a) 10 mg/L, (b) 20 mg/L, (c) 30 mg/L, (d) 40 mg/L. Los símbolos vacíos se corresponden a los suelos 20 y 22 después de la remoción de la mayor parte de la MO (COT 0,59% y 0,4% respectivamente).

En la figura 7.5, las líneas correspondientes al ajuste presentan una pequeña ordenada al origen. Esto sugiere que existen componentes inorgánicos del suelo que producen una débil influencia en la adsorción de MM para todo el grupo de suelos en estudio. Este leve efecto se pone en evidencia al graficar cantidad adsorbida en función del contenido de fracción arcilla (figura 7.6) en la cual se registra una correlación positiva poco significativa ($p > 0,05$).

Este no siempre es el caso para la adsorción de las sulfonilureas. Pussino et al. (2004), por ejemplo, informaron que los sólidos inorgánicos tales como óxidos amorfos de hierro y montmorillonitas intercambiadas con Fe^{3+} y/o con Al^{3+} fueron activos en la adsorción de primsulfurón, pero que montmorillonitas intercambiadas con Na^+ y Ca^{2+} no mostraron adsorción de este herbicida.

La ausencia de importantes cantidades de óxidos de Fe y de esmectitas intercambiables con cationes trivalentes en los suelos estudiados (Blanco y Stoops, 2007) podría explicar el débil efecto que los componentes inorgánicos tienen sobre la adsorción de MM.

Aunque no es mostrado aquí, una correlación no significativa también se encontró entre la adsorción de MM y el ASE ($R^2 = 0,003$, $p > 0,77$). Esto

probablemente se deba a que la fracción inorgánica, la cual representa el 95% de las muestras de los suelos estudiados, controle el ASE, haciendo que no haya una buena correlación.

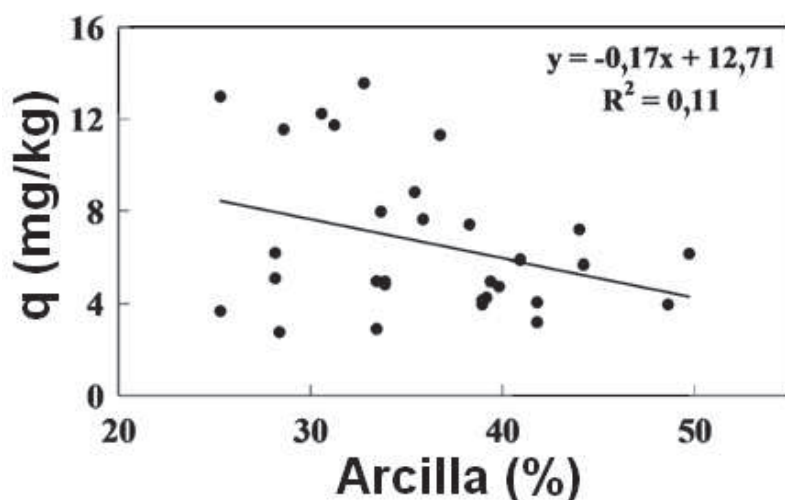


Figura 7.6 Cantidad de MM adsorbida (q) (para 20 mg/L de concentración en el equilibrio) en función del contenido de fracción arcilla.

De acuerdo a los resultados presentados, casi toda la adsorción de MM puede ser atribuida a la presencia de MO a pH constante.

La MO del suelo es una mezcla heterogénea de diferentes moléculas provenientes de la descomposición de restos de animales y vegetales. Estas moléculas contienen regiones hidrofóbicas debido a la presencia de segmentos alifáticos y aromáticos. También contienen regiones hidrofílicas por la presencia de grupos carboxílicos, fenólicos entre otros, los cuales se protonan y deprotonan de acuerdo al pH del medio, por ejemplo, en medios alcalinos se encuentran deprotonados adquiriendo carga negativa.

Si bien se desconoce el mecanismo por el cual los plaguicidas son retenidos por la materia orgánica, se cree que se debe a diversos tipos de interacciones tales como fuerzas de van der Waals, interacciones hidrofóbicas, enlace π , puente de hidrogeno, etc. (Yang y Koopal, 1999; Sparks, 2003; Kah y Brown, 2006). Aunque MM es un herbicida aniónico bajo las condiciones experimentales, presenta regiones hidrofóbicas las cuales pueden interactuar con los sitios hidrofóbicos de la MO. Es decir, que si bien existe repulsión electrostática, la interacción hidrofóbica es más fuerte. La presencia de cationes trivalentes también podría favorecer la adsorción de MM a la MO ya que pueden actuar como puentes. Además, la disminución de la carga negativa de los grupos

funcionales de la MO podría explicar el incremento en la adsorción con la disminución del pH como una consecuencia de la disminución de la repulsión electrostática (Berglöf et al., 2003).

7.3.3 Evaluación de la movilidad

La adsorción es uno de los principales procesos que controlan la movilidad de herbicidas en suelos. Se puede estimar de manera indirecta la movilidad a partir del índice de movilidad GUS (groundwater ubiquity score) (Gustafson, 1989), el cual se define de acuerdo con la ecuación 7.2.

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log K_{OC}) \quad (7.2)$$

Donde GUS es un índice adimensional, $t_{1/2}$ es el tiempo de vida media del herbicida en suelos y K_{OC} es el coeficiente de adsorción de carbono orgánico del suelo. De acuerdo a Oliveira et al. (2001), los herbicidas cuyo valor $GUS < 1,8$ son clasificados como no lixiviables, aquellos cuyo $GUS > 2,8$ son considerados lixiviables y los que tienen un índice $1,8 < GUS < 2,8$ son poco lixiviables. El valor promedio de $t_{1/2}$ para MM en suelos de la provincia de Buenos Aires es de 61 días (38-84 días) (Bedmar et al. 2006). De acuerdo a Raturi et al. (2005), el coeficiente K_{OC} puede calcularse de acuerdo a la ecuación (7.3)

$$K_{OC} = \frac{K_f}{0,01 COT} \quad (7.3)$$

Los valores calculados de K_{OC} y GUS están enumerados en la tabla 7.1. Los valores de K_{OC} oscilaron entre 9,7 L kg⁻¹ y 50.3 L kg⁻¹. Esto dio lugar a que el índice GUS tome valores entre 5,38 y 4,10. A pesar de estas variaciones considerables, se pudo determinar que en todos los suelos el índice GUS superó el valor de 2,8; esto significa que el MM es considerado un herbicida capaz de lixiviar en los 30 suelos estudiados.

Aunque los índices de lixiviación, tales como GUS son herramientas valiosas para estimar la movilidad de herbicidas en suelos, se debe tener en cuenta que un $t_{1/2}$ de 61 días es relativamente alto en comparación con los valores reportados para otros suelos. Juhler et al. (2008), por ejemplo, informó un promedio de $t_{1/2}$ de 20 días (rango de 3 a 135 días). Si se utiliza este valor de $t_{1/2}$

y los valores de K_{OC} reportados en la tabla 7.1, el índice GUS toma valores comprendidos entre 3,91 y 2,99. Si bien los valores calculados son menores, el MM aún puede ser clasificado como lixiviable en todos los casos estudiados.

Además, para realizar este análisis es importante tener en cuenta que la mayoría de las isothermas obtenidas tenían forma de “L”, eso significa que a medida que disminuye K_{OC} aumenta el índice GUS cuando aumenta C. Los valores de K_{OC} y GUS informados en la tabla 7.1 se corresponden con $C=1$ mg/L. Para mayores concentraciones de MM, el coeficiente K_{OC} disminuye y el índice GUS toma valores aún más grandes, lo cual indica que MM puede ser considerado como lixiviable para todo el intervalo de concentraciones estudiadas.

7.4 Conclusiones

A partir de los resultados de las isothermas de adsorción de MM en 30 muestras de suelo se observa que el COT y el pH son factores importantes que afectan la adsorción. La cantidad adsorbida es mayor cuando se incrementa el COT y disminuye el pH.

Por otra parte, es importante controlar el pH cuando se quiere evaluar el efecto de la cantidad de COT en la adsorción de MM, de lo contrario se pueden llegar a conclusiones erróneas.

La fracción inorgánica de estos 30 suelos al igual que el área superficial específica, no afectan significativamente a la adsorción de MM.

Si bien todos los suelos adsorbieron MM, esta cantidad adsorbida es pequeña obteniéndose un índice de GUS superior a 2,8 en todos los casos, esto indica que MM presenta gran movilidad pudiendo ser transportado a través del perfil del suelo y alcanzar cuerpos de aguas naturales.

Por último, puesto que el MM se une principalmente a la MO de los suelos, la movilidad del herbicida va a estar afectada por la movilidad de la MO. Condiciones que favorezcan la desorción y/o disolución de la MO, tales como altos pH o baja concentración de Ca^{2+} (Weng et al., 2002; Brigante et al., 2007), favorecerían también la movilidad del herbicida.

7.5 Bibliografía

Bazzigalupi, O., Cepeda, S., 2005. RIA 34, 101–110 INTA, Argentina.

- Bedmar, F., Perdigón, J.A., Monterubbianesi, M.G., *J. Environ. Biol.* 27 (2006) 175.
- Berglöf, T., Koskinen, W.C., Duffy, M.C., Norberg, K.A., Kylin, H., *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 3598.
- Beyer, E.M., Duffy, M.J., Hay, J.V., Schlueter, D.D., *Herbicides: chemistry, degradation and mode of action*. In: Kearney, P.C., Kaufman, D.D. (Eds.), *Sulfonylureas*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
- Blanco, M., Stoops, G., 2007. *J. South Am. Earth Sci.* 23 (2007) 30.
- Brigante, M., Zanini, G., Avena, M., *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 294 (2007) 64.
- Castro, M.C., Bedmar, M.G., Monterubbianesi, M.G., Peretti, A., Barassi, C.A., *J. Environ. Biol.* 23 (2002) 353.
- Fletcher, J.S., Pflieger, T.G., Ratsch, H.C., *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2250.
- Fletcher, J.S., Pflieger, T.G., Ratsch, H.C., Hayes, R., 1996. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (1996) 1189.
- Galantini, J.A., Rosell, R.A., *Carbon Sequestration in Soils of Latin America*. The Haworth Press Inc., New York, 2006.
- Gee, G.W., Bauder, J.W., *Methods of Soil Analysis, Part I. Physical and Mineralogical Methods*. American Society of Agronomy, Inc. Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1986.
- Gustafson, D.I., 1989. *Environ. Toxicol. Chem.* 8, 339.
- Hay, J.V., 1990. *Pestic. Sci.* 29, 247.
- Juhler, R.K., Henriksen, T.H., Ernstsen, V., Vinther, F.P., Rosenberg, P., *J. Environ. Qual.* 37 (2008) 1719.
- Kah, M., Brown, C.D., *Environ. Contam. Toxicol.* 188 (2006) 149.
- Kjær, Ch., Strandberg, M., Erlandsen, M., *Sci. Total Environ.* 356 (2006) 228.
- Nyström, B., Björnsäter, B., Blanck, I., *Aquat. Toxicol.* 47 (1999) 9.
- Oliveira Jr., R.S., Koskinen, W.C., Ferreira, F.A., *Weed Res.* 41 (2001) 97.
- Pusino, A., Pinna, V., Gessa, C., *J. Agric. Food Chem.* 52 (2003) 3462.
- Pusino, A., Petretto, S., Gessa, C., *Eur. J. Soil Sci.* 55 (2004) 175.
- Raturi, S., Islam, K.R., Carroll, M.J., Hill, R.L., *J. Environ. Sci. Health, Part B, Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* 40 (2005) 697.
- Sparks, D.L., *Environmental Soil Chemistry*, Second edition. Elsevier Science, San Diego. California, 2003.

Stumm, W., Chemistry of the solid–water interface. Processes at the Mineral–Water and Particle–Water Interface in Natural Systems. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.

Ukrainczyk, L., Ajwa, H.A., Soil Sci. Soc. Am. J. 60 (1996) 460.

Valverde-García, A., Gonzalez-Pradas, E., Villafranca-Sanchez, M., Del Rey-Bueno, F., García-Rodríguez, A., Soil Sci. Soc. Am. J. 52 (1988) 1571.

Walker, A., Jurado-Exposito, M., Weed Res. 38 (1998) 229.

Walker, A., Cotterill, E.G., Welch, S.J., Weed Res. 29 (1989) 281.

Weber, J.B., Wilkerson, G.G., Reinhardt, C.F., Chemosphere 55 (2004) 157.

Weng, L., Temminghoff, J.M., van Riemsdijk, W.H., Eur. J. Soil Sci. 53 (2002) 575.

Yang, Y.H., Koopal, L.K., Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp. 151 (1999) 201.

Zanini, G.P., Maneiro, C., Waiman, C., Galantini, J.A., Rosell, R.A., Geoderma, 149 (2009) 110.

CAPÍTULO 8

Conclusiones finales

El objetivo de este trabajo de tesis fue estudiar la interacción de plaguicidas con suelos y componentes del suelo tales como los óxidos de hierro. El estudio de estas reacciones reviste gran importancia en muchos aspectos (biológicos, toxicológicos, agronómicos, ecológicos, geoquímicos) dado que la presencia de plaguicidas en el ambiente representa un riesgo potencial para la salud de todos los organismos vivos que no sean las plagas a controlar.

La diseminación de un plaguicida en el ambiente depende de muchos factores, pero fundamentalmente depende de las características fisicoquímicas de los plaguicidas y de la composición del suelo.

Se realizaron diferentes estudios con dos herbicidas muy utilizados en la región semiárida pampeana: glifosato y metsulfurón metil.

Durante este trabajo de tesis:

- Se desarrolló una técnica sencilla para cuantificar glifosato. El método propuesto incluye un paso de derivatización para obtener un analito que presenta absorbancia en la región ultravioleta. Esta metodología permitió realizar isotermas de adsorción.
- Se estudió la adsorción de glifosato sobre goethita. La metodología utilizada fue muy variada (isotermas de adsorción, medidas de potencial zeta, XPS y monitoreo de la reacción “in situ” y a tiempo real mediante espectroscopia ATR-FTIR). Con respecto a este punto se puede decir que el glifosato se adsorbe a la goethita mediante la formación de complejos superficiales de esfera interna a través de su grupo fosfonato. Esta adsorción es dependiente del pH y ocurre en corto tiempo.
- Se estudió la adsorción competitiva entre glifosato y fosfato por los sitios de adsorción de una goethita sintética. Este tema fue abordado a distintos niveles. A nivel molecular se utilizó espectroscopia ATR-FTIR combinada con isotermas de adsorción de un solo ligando. Puesto que ambas sustancias forman complejos superficiales de esfera interna con los mismos grupos de la goethita, se propone un mecanismo de intercambio de ligando para esta reacción. A nivel macroscópico se trabajó con isotermas de adsorción de sistemas binarios (2 ligandos en simultáneo), este estudio se complementó con medidas de movilidad electroforética y XPS. Se evaluó el efecto de pH y de la concentración de fosfato. Los resultados obtenidos pueden ser interpretados teniendo en

cuenta la competencia entre glifosato y fosfato y la presencia de sitios superficiales libres disponibles para la adsorción. Cuando hay muchos sitios libres disponibles las dos sustancias se adsorben de manera prácticamente independiente. En cambio, cuando quedan pocos sitios libres la competencia se hace más evidente. Los datos de XPS corroboran también la adsorción competitiva.

- Se estudió la adsorción de glifosato sobre ferrihidrita a diferente pH mediante espectroscopia ATR-FTIR, isotermas de adsorción, movilidades electroforéticas y experimentos cinéticos por “batch”. Los resultados muestran que la adsorción de glifosato depende del pH, disminuyendo conforme el pH aumenta. Los complejos superficiales de esfera interna responsables de la adsorción se forman rápidamente, dentro de los primeros minutos de la reacción.
- Se estudió la cinética de desorción competitiva de glifosato inducida por la presencia de citrato sobre la superficie de ferrihidrita utilizando un sistema “batch” y por ATR-FTIR. El citrato desorbe de manera efectiva al glifosato a todos los pH investigados. Además, la invariabilidad en la forma de los espectros indica que no se modifica la identidad de las especies involucradas en la competencia.
- Se estudió la adsorción de metsulfurón metil sobre 30 suelos de la región semiárida pampeana mediante isotermas de adsorción. Se evaluó el efecto del pH, del contenido de materia orgánica, área superficial y contenido de arcilla. Tanto el pH como el contenido de materia orgánica influyen significativamente en esta adsorción, mientras que variaciones en el área superficial y contenido de arcilla no la afectaron. Por otra parte, la estimación de la movilidad a través del índice GUS mostró que este herbicida puede lixiviar en todos los suelos estudiados.