

RESUMEN

Dos de los elementos de gran interés en procesos relacionados con la contaminación del ambiente son el fósforo y el arsénico. El fósforo no es tóxico en sí, pero es el principal responsable del proceso de eutroficación de cuerpos de agua dulce, que afecta a la mayoría de los reservorios de agua para potabilización en las zonas templadas de nuestro país. El arsénico, eminentemente tóxico, se encuentra en concentraciones bastante elevadas en el agua subterránea de muchas provincias argentinas, agua que en muchos casos es utilizada para el consumo humano. Estos elementos se presentan en nuestros sistemas naturales principalmente como aniones fosfatos y arseniados, y es la química de estos aniones la que juega un papel preponderante en el comportamiento de estos dos elementos.

Tanto el fósforo como el arsénico pertenecen al grupo 5A(15) de la tabla periódica de los elementos, por lo que el arseniato y el fosfato son aniones de estructura y reactividad muy similar. Los dos aniones tienen gran afinidad por la superficie de óxidos y minerales. Justamente a través de reacciones de adsorción y desorción, o reacciones de precipitación y disolución, los minerales pueden regular la concentración de los aniones en medios acuosos. Si bien los estudios de adsorción de arseniato y fosfato en óxidos están bien documentados, mucho menos estudiada ha sido su cinética de adsorción y desorción.

En este trabajo de tesis se estudió y comparó la cinética de adsorción y desorción de fosfato y arseniato en dos goethitas sintéticas y en una montmorillonita intercambiada con Fe(III). Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopia IR, análisis térmicos y mediciones de área superficial y porosidad. En todos los casos, la cinética de adsorción y desorción de fosfato y arseniato presenta dos etapas bien diferenciadas: una etapa rápida que tarda menos de 5 minutos, seguida de una etapa más lenta, que tarda varias horas y hasta días. La etapa rápida es el resultado de la interacción directa sobre la superficie externa de los sólidos, y lleva a la formación de complejos superficiales de esfera interna. La etapa lenta parece ser un proceso de difusión en poros. Un seguimiento espectroscópico de la cinética de adsorción por medio de ATR-FTIR establece la formación en forma predominante de dos complejos superficiales de esfera interna: un complejo bidentado protonado y un complejo bidentado no protonado, los cuales pueden estar acompañados por otras especies minoritarias. Los datos muestran que los complejos superficiales evolucionan de manera independiente durante

el proceso de adsorción, manteniendo su identidad, sin mostrar interconversión neta entre ellos.

El paralelismo entre fosfato y arseniato es notable con todas las muestras y en todas las condiciones estudiadas, sugiriendo que los dos aniones (y sus especies protonadas) reaccionan con la superficie de los sólidos por el mismo mecanismo y generando el mismo tipo de complejos superficiales.

ABSTRACT

Phosphorus and arsenic are very important in processes related to environmental pollution. Phosphorus is not toxic, but it has been recognized as one of the main elements responsible for eutrophication of fresh water bodies, affecting many water reservoirs in Argentina. Arsenic is highly toxic, and can be found at relatively high concentrations in the groundwater of several Argentinean provinces, groundwater that is often used as drinking water. These two elements appear in our natural systems as phosphates and arsenates. Therefore, the chemistry of these anions plays a very important role in the environmental behavior of these two elements.

Since phosphorus and arsenic are both Group 5A(15) elements of the periodic table, phosphate and arsenate are anions of very similar structure and reactivity. Both anions have a high affinity for the surface of oxides and minerals. Thus, their concentration in aqueous systems is mainly controlled by minerals through adsorption-desorption reactions, or precipitation-dissolution reactions. Although there are many studies in the literature about phosphate and arsenate adsorption on oxides, the kinetics of the adsorption and desorption processes has been much less studied.

In this work, the adsorption and desorption kinetics of phosphate and arsenate on two synthetic goethites and one Fe(III) exchanged montmorillonite are studied and compared. The solids were characterized by X-ray diffraction, IR spectroscopy, thermal analyses and surface area and porosity measurements. In all cases, the adsorption and desorption of phosphate and arsenate takes place in two stages: a fast one that takes less than 5 minutes, followed by a slower stage that takes several hours or even days. The fast stage is the result of the direct interaction of anions with the external surface of solids, leading to the formation of inner-sphere surface complexes. The slow stage seems to be a process controlled by diffusion in pores. The ATR-FTIR study of the adsorption kinetics shows the formation of two inner-sphere surface complexes for phosphate: a protonated bidentate complex and a nonprotonated bidentate complex, which can be accompanied by other minor species. Data shows that the relative concentration of these surface complexes changes only slightly as the reactions proceed, and they seem to evolve in time rather independently.

The parallelism between phosphate and arsenate is remarkable with all samples and under all studied conditions, suggesting that both anions (and their protonated species) react with the solid surface by the same mechanism, forming the same type of surface complexes.