



# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

COMPLEJANTES FOSFÓNICOS COMO AGENTES DE EXTRACCIÓN DE  
ELEMENTOS METÁLICOS EN SUELOS

BIOQ. MARÍA DEL PILAR MORALEJO

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2010

## **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 16 de Mayo de 1996 y el 31 de Marzo de 2010, bajo la dirección de la Dra. Silvia Graciela Acebal.

Bioq. María del Pilar Moralejo



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

*A mis hijos María de la Paz, Javier y Mercedes  
A ese sol que es Jazmín*

*Deseo expresar mi reconocimiento al Dr. Reynaldo L. Grassi, Director inicial de esta Tesis, quién me brindó la oportunidad de realizarla. Después de su fallecimiento, la Dra. Silvia G. Acebal se hizo cargo de la misma, a partir del 15 de Junio de 1999, reformulando los objetivos y contenidos.*

## *Agradecimientos*

*A la Dra. Silvia G. Acebal, Directora de Tesis, por brindarme sus conocimientos científicos, su experiencia, su comprensión y estímulo permanente para desarrollar este Trabajo.*

*A la Mg. Marilina Aguirre, por la provisión de los suelos y su disposición y colaboración, siempre atenta, en las determinaciones edafológicas realizadas.*

*Al Dr. Ricardo M. Ferullo, por su generosa contribución en la resolución de las estructuras moleculares incluídas en esta Tesis.*

*A las Dras. Olga Pieroni y Carina Luengo por el aporte tecnológico brindado.*

*A todos mis compañeros del Área Química General e Inorgánica del Departamento de Química por los momentos compartidos.*

*A las Autoridades del Departamento de Química, por el apoyo recibido.*

*A mis amigas de siempre, Inés, Gabriela y Lidia y sus familias, por su cariño y contención.*

*A mis hijos María de la Paz, Javier y en especial a Mercedes, por su paciencia, sus valiosas observaciones y su colaboración permanente.*

## ***Resumen***

En este trabajo se estudió la capacidad complejante de algunos ácidos fosfónicos y aminopolifosfónicos en la extracción de elementos esenciales  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en suelos originarios del sudoeste de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. Los suelos denominados A, B y C fueron caracterizados analizándose tanto sus propiedades físicas como químicas. La mineralogía de la fracción arcilla se caracterizó por difracción de Rayos X y métodos térmicos (ATD) y (ATG). Se hallaron minerales arcillosos del grupo de las esmectitas, interstratificados illita/esmectita e illita en las tres muestras de suelo.

Los ácidos fosfónicos empleados en este estudio fueron: ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, (HEDP); ácido nitrilotris(metilen)fosfónico, (NTMP); ácido 1,2-diaminoetano-tetrakis(metilen)fosfónico, (EDTMP) y ácido dietilentriaminopentakis (metilen)fosfónico, (DTPMP), con dos, tres, cuatro y cinco grupos fosfónicos en su estructura respectivamente. Los métodos de extracción utilizados fueron:

- a) extracción única con los agentes fosfónicos,
- b) extracción química secuencial, usando un protocolo con soluciones con poder de disolución creciente, para evaluar la distribución de los iones metálicos asociados a diferentes formas geoquímicas y,
- c) extracción única con los ácidos policarboxílicos análogos: ácido oxálico, ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiaminotetracético (EDTA) y ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).

En los incisos a) y c) se usaron dos concentraciones de agente complejante,  $10^{-3}\text{M}$  y  $3 \times 10^{-2}\text{M}$ , en un rango de pH comprendido entre 5,0 y 9,0. Los microelementos extraídos se determinaron usando Espectrometría de Absorción Atómica (EAA-llama).

Estos complejantes-extractantes, ya sean compuestos fosfónicos o carboxílicos permitieron la movilización simultánea de los cationes metálicos y demostraron tener (considerando los niveles de extracción obtenidos) la habilidad de liberar iones metálicos retenidos en sitios de intercambio iónico, adsorbidos débilmente a superficies, precipitados y coprecipitados como óxidos y oxohidróxidos amorfos y coordinados a la materia orgánica.

Se observó para los cuatro complejantes fosfónicos y carboxílicos, un incremento de los niveles de extracción a medida que aumentaba la concentración del agente complejante de acuerdo con la siguiente tendencia: suelo C > suelo B > suelo A.

A medida que aumentaba el número de grupos fosfónicos (HEDP < NTMP < EDTMP < DTPMP) la capacidad de formación de especies complejas no se vio incrementada, dado que, la mayor cantidad de grupos donores alrededor del ión metálico aumentaba la presencia de fuerzas coulómbicas repulsivas y estéricas. Estos resultados, asociados con

las posibles geometrías moleculares calculadas, indicaron que a medida que el tamaño del ligando crecía, disminuía el número de los mismos que conseguían coordinar al ión metálico, con la consecuente disminución en la capacidad extractiva.

Las extracciones secuenciales mostraron, para todas las fracciones, una asociación preferencial del  $\text{Cu}^{2+}$  por la materia orgánica; el  $\text{Fe}^{3+}$  por la fracción residual mineral y los óxidos y oxohidróxidos; mientras que, los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  se hallaron en las fases oxidable y reducible.

Se correlacionó el tenor de microelementos presentes en extractos de tejido vegetal [cebolla (*Allium cepa*)] con los niveles de éstos presentes en los suelos utilizando como complejantes-extractantes HEDP y EDTA. Se observó buena correlación entre la concentración de los iones metálicos en la solución del suelo y los niveles foliares en el cultivo.

## ***Abstract***

The ability of phosphonic and aminopolyphosphonic acids to bind metal ions such as  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ , commonly known as microelements, present in soils from the southwest of Buenos Aires Province, Argentina, was studied.

The soils named as A, B, and C were characterized analyzing their physical and chemical properties. X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) were applied to identify the clay fraction mineralogy. Clay minerals of the smectite group, interstratified illite/smectite, and illite were found in the three soil samples.

The phosphonic acids 1-hydroxyethane-(1,1-diphosphonic acid), (HEDP); nitrilotris(methylenephosphonic acid), (NTMP); 1,2-diaminoethanetetakis (methylene phosphonic acid), (EDTMP); and diethylenetriaminepentakis(methylenephosphonic acid), (DTPMP), with two, three, four, and five phosphonate groups in their structure respectively, were used.

The used extraction methods were

- a) single (one-step) chemical extraction with the mentioned phosphonic complexing agents.
- b) selective sequential extraction using chemicals with increasing dissolving power in order to evaluate the different geochemical forms that metal ions can be associated with.
- c) single (one-step) chemical extraction with analogue polycarboxylic acids such as oxalic acid, nitrilotriacetic acid (NTA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA).

In a) and c) two concentrations of the complexing agents,  $10^{-3}\text{M}$  y  $3 \times 10^{-2}\text{M}$ , were used in the range of pH 5.0 – 9.0. Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) was used to determine the amounts of extracted microelements.

Both phosphonic and carboxylic complexing-extractant agents allowed simultaneous metal ions release and showed to have the ability (considering the extracted amounts) to release metal ions bound to cation exchange sites, sorbed on different surfaces, precipitated and co-precipitated as amorphous oxides and oxyhydroxides and bound to organic matter.

The extractable amounts of trace elements increased as the concentration of complexing phosphonic and carboxylic agents increased. The sequence was as follows: soil C > soil B > soil A.

The ability of the phosphonic acids to form soluble complexes did not vary, as it was expected (increasing complex formation by increasing the number of phosphonate groups in the molecule). This is due to unfavourable electrostatic interactions between arms of the multidentate ligands and to steric considerations, which prevent donor groups to coordinate metal ions. These results, together with possible molecular geometries, showed that the ligand extracting capacity became less effective as the ligand size increased.

Selective sequential extraction techniques indicated for all soil fractions that  $\text{Cu}^{2+}$  was preferentially associated with organic matter;  $\text{Fe}^{3+}$  was primarily held in the residual mineral fraction, and oxides/oxyhydroxides, and  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  were mainly found in oxidisable and reducible phases.

Finally, samples of onion (*Allium cepa*), together with the corresponding soils on which they were cultivated, were collected and analysed for  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . Single (one-step) chemical extraction techniques were carried out using EDTA and HEDP in soils and vegetal tissues at different pH values in the range 5.0 – 9.0. The data obtained in onions could be well correlated with soil-extractable trace elements.

# ÍNDICE GENERAL

	Página
<b>1. Introducción</b>	
1.1. El ambiente suelo	2
1.1.1. Macro y microelementos en suelos	6
1.1.1.1. Elementos esenciales	6
1.1.1.2. Microelementos	6
1.1.1.2.1. Cobre. Características generales	13
1.1.1.2.2. Zinc. Características generales	14
1.1.1.2.3. Manganeso. Características generales	15
1.1.1.2.4. Hierro. Características generales	17
1.2. Agentes complejantes	19
1.3. Objetivos	21
1.3.1. Objetivo general	21
1.3.2. Objetivos particulares	21
<b>2. Suelos</b>	
2.1. Caracterización de los suelos	24
2.1.1. Ubicación	24
2.1.2. Características climatológicas	24
2.1.3. Caracterización edafológica	25
2.1.3.1. Clasificación	26
2.1.3.2. Toma de muestras	27
2.1.3.3. Procesamiento de las muestras	28
2.1.4. Caracterización fisicoquímica	29
2.1.4.1. Análisis de propiedades físicas	29
2.1.4.1.1. Textura. Análisis Granulométrico	29
2.1.4.1.2. Agua del suelo. Determinación de humedad	36
2.1.4.1.3. Área superficial específica	37
2.1.4.1.4. Resultados y discusión	41
2.1.4.2. Análisis de propiedades químicas	43
2.1.4.2.1. Análisis químico elemental	43
2.1.4.2.2. Determinación de componentes orgánicos del suelo (Materia orgánica)	43
2.1.4.2.3. Capacidad de intercambio catiónico	45
2.1.4.2.4. Reacción del suelo	47
2.1.4.2.5. Resultados y discusión	48

2.2. Mineralogía de la fracción de suelo <2 µm	51
2.2.1. Análisis de difracción de rayos X	51
2.2.1.1. Resultados y discusión	52
2.2.2. Análisis por métodos térmicos	58
2.2.2.1. Análisis termogravimétrico (ATG)	59
2.2.2.1.1. Resultados	59
2.2.2.2. Análisis térmico diferencial (ATD)	61
2.2.2.2.1. Resultados	61
2.2.2.3. Análisis de los resultados	63
<b>3. Agentes complejantes fosfónicos</b>	
3.1. Introducción	65
3.2. Compuestos de coordinación	67
3.2.1. Complejos de esfera externa y de esfera interna	68
3.2.2. Relaciones catión metálico-ligando en los complejos	69
3.2.3. Ácidos-bases-duros-blandos de Pearson	69
3.3. Ácidos fosfónicos	71
3.3.1. Propiedades físicoquímicas generales de los ácidos fosfónicos	73
3.3.2. Características particulares	74
3.3.2.1. Ácido 1-hidroxietano -1,1- difosfónico (HEDP)	74
3.3.2.2. Ácido nitrilotris(metilen)fosfónico (NTMP)	75
3.3.2.3. Ácido 1,2 - diaminoetano-tetrakis-(metilen)fosfónico (EDTMP)	76
3.3.2.4. Ácido dietilentriamino-N,N,N',N'',N'''-pentakismetileno-fosfónico (DTPMP)	76
3.3.3. Especiación	77
3.3.3.1. Constantes de estabilidad	77
3.3.3.2. Cálculos de especiación	80
<b>4. Extracción de cationes metálicos</b>	
4.1. Metodología. Instrumentación	84
4.1.1. Espectrometría Atómica	84
4.1.2. Relación entre señal y concentración atómica	85
4.1.3. Determinación de metales y/o cationes metálicos por Espectrometría de Absorción Atómica con llama	86
4.2. Especiación o fraccionamiento de microelementos metálicos	86

4.2.1. Extracciones parciales de cationes metálicos con reactivos específicos en una sola etapa o con reactivo único	<b>88</b>
4.2.1.1. Extracciones en una sola etapa o con reactivo único empleando agentes complejantes fosfónicos	<b>91</b>
4.2.1.2. Extracciones en una sola etapa o con reactivo único empleando agentes complejantes carboxílicos	<b>92</b>
4.3. Resultados	<b>95</b>
4.3.1. Extracciones en una sola etapa o con reactivo único empleando agentes complejantes fosfónicos	<b>95</b>
4.3.1.1. Agente extractante: ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico)	<b>95</b>
4.3.1.2. Agente extractante: ácido nitrilotris-(metilen fosfónico)	<b>100</b>
4.3.1.3. Agente extractante: ácido etilendinitrilotetrakis-(metilen fosfónico)	<b>104</b>
4.3.1.4. Agente extractante: ácido dietilentrinitrilopentakis-(metilen fosfónico)	<b>108</b>
4.3.2. Extracciones en una sola etapa o con reactivo único empleando agentes complejantes carboxílicos	<b>112</b>
4.3.2.1. Agente extractante: ácido oxálico	<b>112</b>
4.3.2.2. Agente extractante: ácido nitrilo triacético	<b>115</b>
4.3.2.3. Agente extractante: ácido etilendiamino tetraacético	<b>117</b>
4.3.2.4. Agente extractante: ácido dietilen triamino penta acético	<b>119</b>
4.4. Análisis de los resultados	<b>121</b>
4.4.1. HEDP	<b>121</b>
4.4.1.1. Cobre	<b>123</b>
4.4.1.2. Zinc	<b>126</b>
4.4.1.3. Manganeso	<b>127</b>
4.4.1.4. Hierro	<b>129</b>
4.4.1.5. Formación de los complejos metálicos con HEDP	<b>131</b>
4.4.1.6. Geometrías moleculares	<b>132</b>
4.4.1.7. Agente extractante: Ácido Oxálico	<b>133</b>
4.4.2. NTMP	<b>135</b>
4.4.2.1. Cobre	<b>136</b>
4.4.2.2. Zinc	<b>136</b>
4.4.2.3. Manganeso	<b>137</b>

4.4.2.4.	Hierro	138
4.4.2.5.	Formación de complejos metálicos con NTMP	138
4.4.2.6.	Geometrías moleculares	140
4.4.2.7.	Agente extractante: Ácido Nitrilo triacético (NTA)	141
4.4.3.	EDTMP	144
4.4.3.1.	Cobre	145
4.4.3.2.	Zinc	146
4.4.3.3.	Manganeso	146
4.4.3.4.	Hierro	147
4.4.3.5.	Formación de complejos metálicos con EDTMP	147
4.4.3.6.	Geometrías moleculares	149
4.4.3.7.	Agente extractante: Ácido Etilendiamino tetraacético (EDTA)	152
4.4.4.	DTPMP	154
4.4.4.1.	Cobre	157
4.4.4.2.	Zinc	157
4.4.4.3.	Manganeso	158
4.4.4.4.	Hierro	158
4.4.4.5.	Formación de complejos metálicos con DTPMP	158
4.4.4.6.	Geometrías moleculares	159
4.4.4.7.	Agente extractante: Ácido dietilentriamino penta acético (DTPA)	162
<b>5. Extracción de cationes metálicos. Etapas Múltiples secuenciales</b>		
5.1.	Introducción	164
5.2.	Extracciones parciales de cationes metálicos con reactivos específicos en etapas múltiples secuenciales	166
5.3.	Resultados	170
5.4.	Análisis de los resultados	172
5.5.	Comparación del procedimiento de extracción simple con el procedimiento de extracción secuencial	177
<b>6. Extracción de cationes metálicos. Relación Suelo-Planta Cultivo Cebolla (Allium Cepa)</b>		
6.1.	Introducción	180
6.2.	Suelos	181
6.2.1.	Determinación de los cationes metálicos en las parcelas	

cultivadas. Parte experimental	181
6.3. Tejido vegetal	183
6.3.1. Determinación de los cationes metálicos en el tejido vegetal.	
Parte experimental	183
6.4. Resultados	183
6.5. Análisis de los resultados	190
<b>7. Conclusiones</b>	<b>193</b>
<b>8. Referencias Bibliográficas</b>	<b>197</b>

# ***Capítulo 1***

## **INTRODUCCIÓN**

# 1 **Introducción**

## **El ambiente suelo**

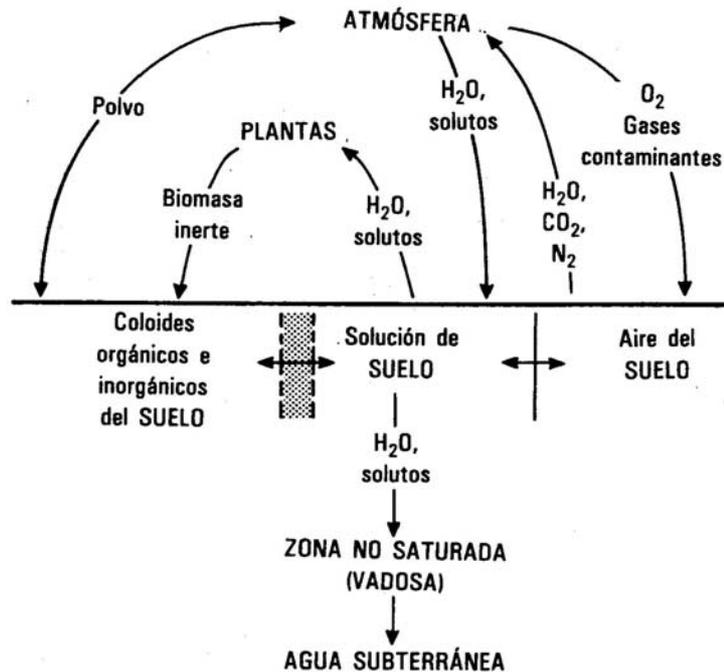
El suelo es un sistema muy específico de la biosfera ya que actúa como un amortiguador natural controlando el transporte de elementos químicos y sustancias entre la atmósfera, la hidrosfera y la biomasa. El rol más importante es su productividad, por lo tanto el mantenimiento de las funciones ecológicas y agrícolas del suelo es responsabilidad del género humano (Kabata-Pendías y Pendías, 2001).

Es, además, un medio dinámico, lo que es importante no sólo para la producción de alimentos y fibras, sino también para el balance global y la función de los ecosistemas que determinan la sustentabilidad de la vida sobre la Tierra. Es un recurso tan vital como el agua, pero a diferencia de ésta, no es renovable en una escala de tiempo humana, por cuanto el mal manejo constituye una amenaza para la supervivencia.

Los suelos se forman lentamente, a razón de 1 cm cada 100 años, a través de la interacción del clima, topografía, material parental y organismos vivos (Doran *et al.*, 1996). El término meteorización comprende la transformación de los minerales y rocas sobre la corteza terrestre que tienen lugar por contacto con la atmósfera, hidrosfera y biosfera. En la meteorización están comprendidos procesos físicos, químicos y biológicos. La meteorización física causa una disgregación mecánica de las rocas en pequeños trozos sin que por ello la composición de los minerales varíe. La meteorización química se basa en procesos de disolución, disgregación e hidratación de rocas y minerales; el agente más importante es el agua bajo el efecto de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  originando hidrólisis de silicatos, disolución de sales, entre otros procesos (Sparks, 2003).

El suelo es un sistema abierto, cambiante, constituido por tres fases. La fase sólida está formada por los componentes inorgánicos y los orgánicos, que dejan un espacio de huecos (poros, cámaras, galerías, grietas) en el que se hallan la fase líquida, conocida como solución de suelo y la fase gaseosa. El volumen de huecos está ocupado parcialmente por agua como componente principal de la fase líquida, que puede llevar iones y sustancias en solución o suspensión; por aire, que constituye la fase gaseosa o atmósfera del suelo y por las raíces y organismos que viven en el suelo (Porta *et al.*, 1999).

El comportamiento de un mismo elemento, su movilidad y disponibilidad para las plantas serán totalmente distintos según la posición ocupada por dicho elemento en cada fase (Porta *et al.*, 2003). La solución de suelo, los sólidos y el aire del mismo interactúan con el resto del medio tal y como se muestra esquemáticamente en la **Figura 1.1**.



**Figura 1.1.-** El ciclo de masa se transfiere entre la atmósfera, biosfera, las tres fases del suelo, la zona no saturada (vadosa) y el agua subterránea (Bohn, 1993)

En la fase líquida, los solutos, electrolitos y no electrolitos, contenidos en la solución de suelo son las fuentes inmediatas de los nutrientes que las plantas requieren. Los elementos en la fase líquida presentan una elevada movilidad, pudiendo ser transportados dentro del suelo (translocados) o bien fuera de él (pérdidas por lavado). Los mecanismos que permiten la entrada de iones a la solución de suelo incluyen la meteorización mineral, descomposición de la materia orgánica, la lluvia, las sales contenidas en el agua de riego, la fertilización y la liberación de iones retenidos por la fracción coloidal del suelo (Bohn *et al.*, 1993).

En la interfase sólido-líquido, las interacciones adquieren especial relevancia a través de procesos de adsorción e intercambio iónico debido a la existencia, en la fase sólida, de partículas cargadas eléctricamente y de elevada superficie específica.

En la fase sólida, los elementos se encuentran inmovilizados en una estructura mineral cristalina, en aluminosilicatos amorfos y cristalinos, y en compuestos orgánicos. A los componentes inorgánicos del suelo, que conforman la fase sólida, se los clasifica según su origen, en minerales primarios y secundarios (Fassbender y Bornemizsa, 1987). Los minerales primarios son aquellos que se encuentran presentes en la roca madre y que aún no se han meteorizado. Su contenido es mayor en las fracciones gruesas del suelo (arenas y limos). Dentro de este grupo, los más abundantes suelen ser del tipo de los silicatos: feldespatos, anfíboles, piroxenos, micas y cuarzo. Y cabe citar además por su importancia,

óxidos y carbonatos. Los minerales secundarios se forman a través de los procesos de meteorización. Son de pequeño tamaño, generalmente  $\leq$  a  $2\mu\text{m}$ . Dentro de este grupo aparecen los minerales arcillosos y las arcillas propiamente dichas, por lo que también se les suele denominar genéricamente minerales de arcilla, aunque en este grupo encontramos también compuestos simples como ciertos óxidos y otros más complejos como silicatos, sulfatos, arseniatos, etc.

Las neoformaciones de meteorización, típicas en suelos, comprenden la mayoría de los óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos de Al, Fe, Ti y Mn como así también  $\text{SiO}_2$  y ácido silícico. El término óxidos involucra óxidos puros e hidróxidos y productos amorfos hidratados sin composición definida. Los óxidos suelen acumularse sobre la superficie de otros minerales en forma de películas finas, actuando como agentes cementantes entre las partículas de menor tamaño del suelo.

Como minerales de arcilla del suelo se designa a un conjunto de minerales de pequeño tamaño de partícula, pertenecientes a la sub-clase de los filosilicatos. Son aluminosilicatos hidratados con estructura en hojas, con espaciamientos y especies presentes en los espacios interlaminares, característicos para cada mineral. Confieren a los suelos la propiedad de retención e intercambio iónico y molecular, la adsorción de gases y agua, la contracción y la expansión por lo que constituyen un componente fundamental del suelo.

El sistema, a lo largo del proceso de meteorización, experimenta cambios de composición, los cuales están acompañados por variaciones en el valor de la capacidad de intercambio de cationes, superficie específica, carga eléctrica y otras características fisicoquímicas.

Las cargas superficiales presentes en los minerales de arcilla tienen su origen en sustituciones isomórficas, ya que un átomo de tamaño semejante y estado de oxidación diferente, reemplaza al elemento que tendría que ocupar un lugar en la red cristalina, esto determina una densidad de carga superficial, que tiene carácter permanente y que es negativa en la mayoría de los casos.

Además existe una carga variable, dependiente del pH y del tamaño de partícula, que se localiza únicamente en los bordes del cristal debida a roturas o discontinuidades y a la disociación de grupos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ), coordinados con átomos de Si y/o con átomos de Al. Este tipo de carga se presenta generalmente en óxidos y oxohidróxidos y en menor grado en algunos tipos de arcillas.

La carga eléctrica negativa de la superficie es compensada por la adsorción de iones de signo contrario que pueden ser o no intercambiables. La unión tiene lugar por la formación de complejos de superficie con dichos cationes o ser enlaces de tipo electrostático con moléculas polares. Estos complejos de superficie (Spósito,1989)

constituyen la base de las propiedades de intercambio de iones, trascendentes al hacer del suelo un suministrador de nutrientes para las plantas, al evitar su pérdida por lavado y un depurador natural, al actuar como filtro de contaminantes.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un mineral depende de la densidad de carga superficial ( $\sigma$ ) y del área superficial específica (ASE).

En los componentes orgánicos del suelo se reconocen las estructuras morfológicas de los tejidos, hojarasca y de productos de alto peso molecular más fuertemente transformados de color oscuro, los compuestos húmicos. Los compuestos húmicos son compuestos orgánicos de alto peso molecular. Forman partículas de pequeño tamaño ( $<2\mu\text{m}$ ), por lo que su tamaño asociado a su superficie específica le permiten retener agua como así también iones en forma reversible. Contiene iones metálicos en forma intercambiable (sobre todo  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) o en forma de complejos ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ). Las funciones de la materia orgánica en el suelo son múltiples y benéficas para la producción de cultivos y la conservación de suelos: es una fuente de alimentos y energía para microorganismos, asiste a la nutrición de las plantas, provee el material necesario para la formación y estabilización de los agregados del suelo, mejora la capacidad de retención de agua y la capacidad de conducción de agua en suelos y asiste también al control del escurrimiento superficial del suelo y su erosión. En los componentes orgánicos, la disociación y la unión con  $\text{H}^+$  afecta a los grupos funcionales hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), carboxilo ( $-\text{COO}^-$ ), fenólico ( $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) y amina ( $\text{NH}_2^-$ ).

Las características físicas y químicas del suelo y los intercambios que ocurren entre las fases líquida, sólida y gaseosa influyen y están a su vez influenciados por la actividad biológica.

Las características físicas se indican mediante la textura, el análisis granulométrico, estabilidad de agregados, contenido de humedad, entre otros.

Las características químicas tienen implicancia en la absorción y adsorción de nutrientes y en el crecimiento de las plantas y los organismos edáficos. Los indicadores químicos son Carbono y Nitrógeno total, relación C/N, pH, CIC, ASE, cationes intercambiables, fusión total de suelos, determinación de microelementos mediante técnicas de extracción, entre otros.

Los iones de la solución de suelo y los de la fase sólida más importantes son los esenciales para la vida y para el mejoramiento del suelo (Bohn *et al.*, 1993).

Los materiales constitutivos de los suelos determinan los contenidos de sus elementos menores, particularmente en los casos de suelos poco desarrollados o muy meteorizados donde se ha producido una fuerte pérdida de microelementos, además la mineralización de la materia orgánica es una fuente importante de elementos menores en los suelos (Fassbender y Bornemizsa, 1994).

## 1.1.1 Macro y Microelementos en suelos

### 1.1.1.1. Elementos esenciales

Un elemento es esencial para los vegetales:

- si su carencia hace imposible que se completen las fases vegetativas o reproductoras que componen el ciclo vital de la planta;
- si la deficiencia es específica y no puede ser prevenida o corregida más que con el aporte de este elemento; y
- si el elemento está directamente relacionado con la nutrición de la planta (Wild y Jones, 1992).

Los elementos esenciales para las plantas se pueden subdividir en los que se requieren en cantidades relativamente grandes, los macroelementos, C, H, O, N, P, K, Ca, Mg y S; y los necesarios en cantidades pequeñas, en su relación con el crecimiento, desarrollo e incidencia sobre el rendimiento de los cultivos, son los microelementos B, Cl, Mn, Fe, Cu, Zn y Mo.

### 1.1.1.2. Microelementos

También llamados elementos traza o micronutrientes según sea la óptica del análisis. Se denominan de la primera forma desde el punto de vista medioambiental mientras que, desde el punto de vista agroquímico son denominados micronutrientes. Éstos últimos son requeridos en cantidades definidas entre límites bastante estrechos, sobre los cuales resultan tóxicos. Una disminución de estos elementos causa, a menudo, daños internos en las plantas, ocasionando cambios en las hojas, flores y frutos produciendo deformidades y alteraciones en los colores de los mismos, de tal modo que frecuentemente afectan su calidad.

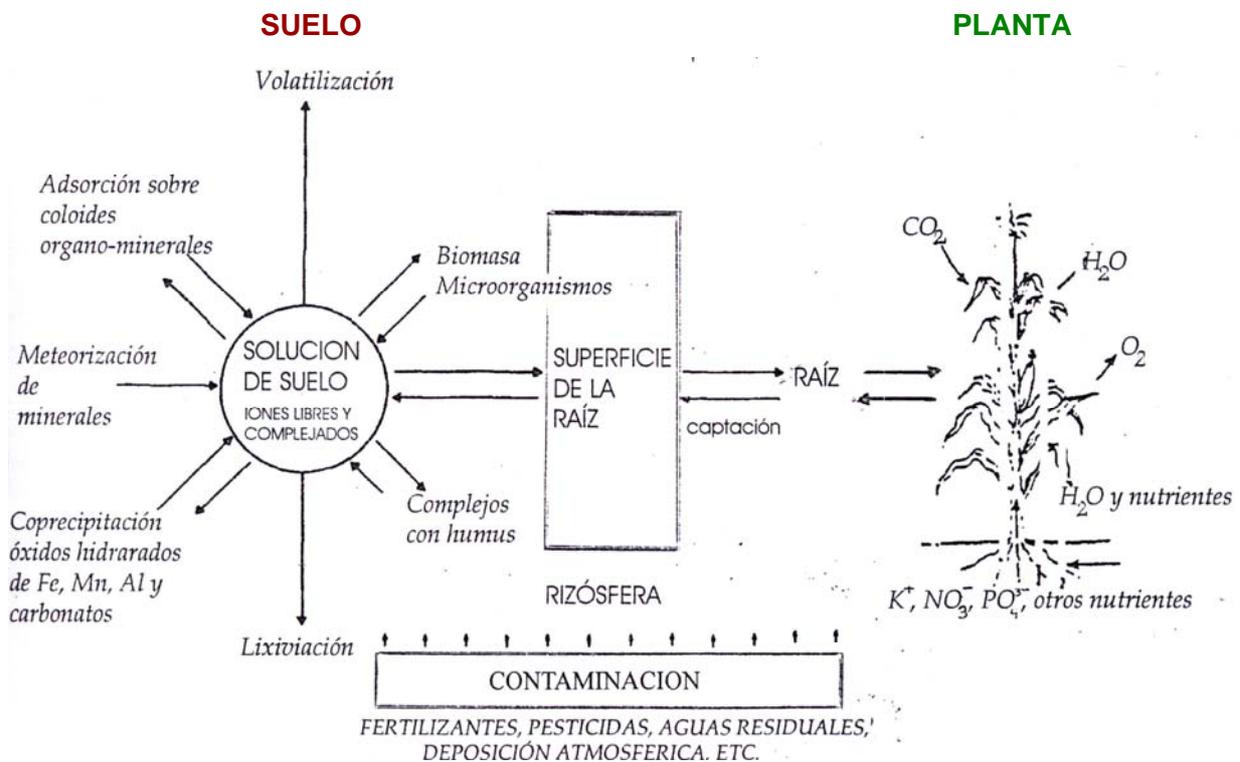
Un esquema completo de las principales interrelaciones que afectan la dinámica de los elementos traza entre el suelo y la planta se muestran en la **Figura 1.2**. El sistema suelo-planta es un sistema abierto sujeto a aportes, tales como contaminantes, fertilizantes y pesticidas; y a pérdidas, tales como la remoción de metales, lixiviación, erosión y volatilización.

A medida que las plantas remueven un microelemento de la solución del suelo, la concentración de ese nutriente disminuye. Si dicho microelemento está presente en el complejo de intercambio del suelo, parte del nutriente adsorbido es liberado para reestablecer su nivel en la solución. El agotamiento de un nutriente de la solución causa que los minerales cristalinos y otros precipitados se disuelvan para aportar nuevamente a la solución del suelo y restaurar los sitios de intercambio agotados del mismo. Además,

durante la descomposición de la materia orgánica, algunos microelementos pueden ser liberados a la solución del suelo.

El suelo comprende un sistema dinámico en el cual numerosas reacciones químicas se llevan a cabo simultáneamente. Las fases sólidas proporcionan el control final de las actividades de sus constituyentes iónicos en solución.

Conociendo los minerales que aportan microelementos presentes en los suelos, sus propiedades termodinámicas y las velocidades a las que alcanzan el equilibrio con la solución del suelo, se pueden predecir las relaciones de solubilidad de los microelementos en el sistema (Mortvedt *et al.*, 1983).



**Figura 1.2.-** Representación esquemática de la disponibilidad de elementos traza en el suelo, reposición y transferencia a las raíces y partes aéreas de la planta (adaptado de Alloway, 1993)

En los suelos, los elementos B, Cl y Mo se presentan como aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  y  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ), mientras que el Cu, Zn, Mn y Fe se presentan en la solución del suelo, como cationes y/o en forma de complejos, pudiendo ser absorbidos en ambas formas por las plantas (Fassbender *et al.*, 1994). Todos estos elementos forman complejos más o menos solubles que, regulan en un alto grado, su comportamiento en los suelos. De éstos, Fe, Mn y Cl son elementos que están presentes en proporciones más elevadas en la corteza terrestre y en el agua de mar. Los otros cuatro son más escasos. Los datos analíticos para los materiales geológicos más comunes se dan en la **Tabla 1.1.**

**Tabla 1.1.-** Abundancia de microelementos en la corteza terrestre, en las rocas, suelos y agua de mar (Van Raij, 1991)

Elemento	Corteza		Rocas ígneas		Rocas sedimentarias			Suelos
	ppm	H <sub>2</sub> O mar %	Granito ppm	Basalto ppm	Limo ppm	Arena ppm	Arcilla ppm	
Fe	56.000	2x10 <sup>-3</sup>	27.000	86.000	3.800	9800	47.000	7.000-550.000
Mn	950	2x10 <sup>-4</sup>	400	1.500	1.100	10-100	850	20-3.000
Cu	55	5x10 <sup>-4</sup>	10	100	4	30	45	2-100
Zn	70	1x10 <sup>-6</sup>	40	100	20	16	95	10-300
Mo	1,5	0,01	2	1	0,4	0,2	2,6	0,2-10
B	10	4,4	15	5	20	35	100	2-100
Cl	---	1,9	70	200	---	10	180	20-900

Según la posición de los siete microelementos en la Tabla Periódica, los elementos B y Cl son no metales. Cuatro son metales de la primera serie de transición (Cu, Fe, Mn y Zn) y el restante es un metal de la segunda serie de transición (Mo). Los cinco metales tienen densidad por encima de 5 g/cm<sup>3</sup> y son considerados metales pesados (Van Raij, 1991). En la **Tabla 1.2** se dan algunas propiedades importantes de los cuatro elementos estudiados en esta Tesis.

**Tabla 1.2.-** Algunas propiedades atómicas de los microelementos (Wells, 1984; Van Raij, 1991)

Elemento	Número atómico	Masa Atómica g/mol	Electro-Negatividad kcal/ g átomo	Configuración Electrónica del Elemento	Potencial de ionización V				Potencial de Electrodo V	Radio iónico Å
					1º	2º	3º	4º		
Mn	25	54,9	1,5	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	7,4	15,6	33,7	52,0	-1,18	0,81 (Mn <sup>2+</sup> )
									---	0,65 (Mn <sup>3+</sup> )
									+1,23	0,53 (Mn <sup>4+</sup> )
Fe	26	55,8	1,8	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	7,9	16,2	30,6	56,8	-0,44	0,78 (Fe <sup>2+</sup> )
									+0,77	0,65 (Fe <sup>3+</sup> )
Cu	29	63,5	1,9	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	7,7	20,3	36,8		+0,52	0,96 (Cu <sup>+</sup> )
									+0,34	0,72 (Cu <sup>++</sup> )
Zn	30	65,4	1,7	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	9,4	18,0	39,7		-0,76	0,74 (Zn <sup>2+</sup> )

Según conceptos geoquímicos, los microelementos en los que fue centrado el estudio, se reconocen como elementos litofílicos (Mn); litofílico y calcófilico (Zn); calcófilico y siderofílico (Cu), mientras que, el Fe tiene propiedades de los tres grupos nombrados. Estos términos griegos indican que el Mn está presente en forma dominante en los silicatos, el Zn

está presente en silicatos y  $S^{2-}$ , el Cu aparece como  $S^{2-}$  o como elementos nativos con Fe; por último el Fe está presente en silicatos, sulfuros y como metal nativo, (Van Raij, 1991).

Los metales traza pueden estar presentes en distintas formas químicas en los suelos:

- Soluble: como iones libres o complejos solubles con aniones inorgánicos o ligandos orgánicos. Los iones  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$  tienden a complejar más fuertemente que el anión  $NO_3^-$  y los aniones orgánicos solubles son más fuertes que los demás.

- Intercambiable: retenidos fundamentalmente por fuerzas electrostáticas sobre sitios con carga negativa sobre las arcillas, materia orgánica y otros minerales. La energía de activación del intercambio es baja ya que el proceso es usualmente rápido y completo.

- Adsorción específica: los elementos de transición son retenidos fuertemente sobre sitios específicos de adsorción por fuerzas covalentes o coordinadas. Este número de sitios varía con el pH. Habrá un pequeño número de sitios específicos sobre los minerales arcillosos y otras superficies minerales y muchos pero variados sitios sobre las superficies de precipitados amorfos de aluminosilicatos, u óxidos de Fe, Al y Mn a pH neutro y alcalino.

- Retenidos por la materia orgánica: incluye cationes de metales traza inmovilizados, principalmente cationes complejados, por materiales orgánicos.

- Ocluidos en óxidos de Fe, Al y Mn: los cationes de metales traza precipitan sobre la superficie de estos óxidos amorfos; a medida que los óxidos cristalizan, los cationes adsorbidos quedan ocluidos en las estructuras cristalinas. Los óxidos de Fe y Mn han sido diferenciados como “fácilmente”, “moderadamente” y “difícilmente reducibles” de acuerdo a los reactivos que los disuelven. La facilidad para liberar los cationes de metales traza ocluidos depende de la solubilidad de los óxidos que los contienen.

- Precipitados: de formación reciente ( $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $OH^-$ ) y frecuentemente no específicos.

Estas distintas formas químicas presentes gobiernan la movilidad y fitodisponibilidad de estos metales traza en los horizontes del suelo. La fracción móvil de los mismos generalmente se comporta como cationes bivalentes en las fases del suelo, (aunque con un ambiente oxidante el Mn puede actuar con estado de oxidación +3 y +4; y el Fe predominantemente con +3) y es controlada por equilibrios dinámicos entre las fases sólida y líquida.

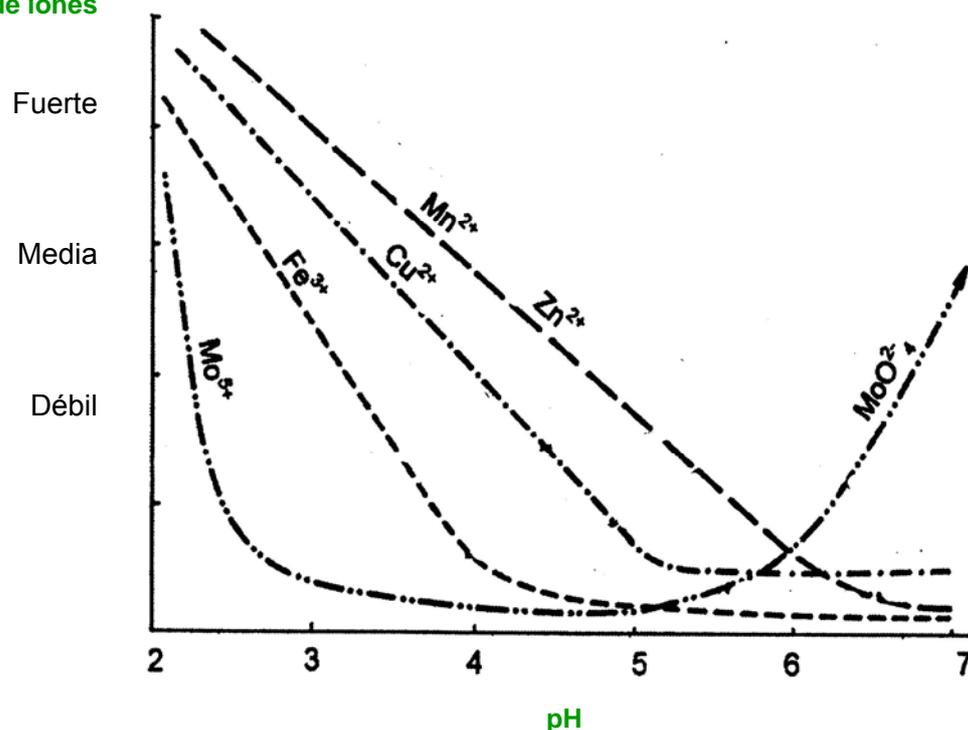
Como ya se ha expresado el destino de estas especies químicas depende de diversos procesos en los suelos, los cuales pueden generalizarse como sigue: disolución, sorción, complejación, migración, precipitación, oclusión, difusión (al interior de minerales), enlace a sustancias orgánicas, adsorción y sorción por la microbiota y volatilización. Todos estos procesos están gobernados por distintas propiedades del suelo, de las cuales el pH y

el potencial redox (Eh) son algunos de los parámetros más importantes (Kabata-Pendías, 2001).

El Fe, el Mn y el Zn se caracterizan por una solubilidad fuertemente influenciada por el pH; a ellos se agrega el Cu, cuya solubilidad es menos afectada por el pH. La literatura presenta diagramas de estabilidad para especies iónicas de elementos traza en función del pH y del Eh. En general, en condiciones naturales, el pH del suelo oscila entre 4 y 8,5 unidades (aunque el máximo rango de pH informado ha sido 2-10,5) (Alloway, 1993) y el rango de Eh oscila entre 400 y -200 mV, excepto donde hay estados de reducción presentes, por ejemplo: suelos inundados. El pH del suelo está afectado por cambios en el potencial redox lo cual ocurre en suelos que periódicamente se inundan.

Entonces, usualmente las fracciones más móviles de los iones aparecen en rangos de pH ácido y más bajos valores de potencial redox, lo cual se ilustra en la **Figura 1.3**. Puede anticiparse que con un pH creciente del sustrato suelo, la solubilidad de la mayor parte de los cationes traza disminuirá.

#### Movilidad de iones



**Figura 1.3.-** Movilidad de distintas especies iónicas influenciada por el pH del suelo. Se destacan los cationes metálicos de relevancia en este estudio (Kabata-Pendías, 2001).

La diversidad de especies iónicas de los elementos traza en suelos y las diversas afinidades para complejar con ligandos orgánicos e inorgánicos hacen posible la disolución de cada elemento en un amplio rango de pH y Eh. La solubilidad de estas especies tiene una gran significación en su biodisponibilidad y en su migración.

En la solución del suelo, los compuestos orgánicos y el H<sub>2</sub>O son los más abundantes ligandos; por lo tanto la hidrólisis y la complejación orgánica son las reacciones más comunes. Estas reacciones son sensibles al pH y están correlacionadas con el tamaño y la carga de los iones.

En este trabajo, el grupo de microelementos en estudio está limitado a las especies catiónicas, es decir Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. Si bien el Fe no es un microelemento desde el punto de vista del contenido del mismo en el suelo, sí lo es desde el punto de vista de la nutrición y la fisiología vegetal.

Para este determinado grupo de cationes es importante conocer los factores que interfieren en su disponibilidad y en sus relaciones de sinergismo y antagonismo (Fancelli y Vázquez, 2006). En la **Tabla 1.3** se destaca la acción de los principales factores involucrados en el aprovechamiento efectivo de estos elementos.

El contenido total de un elemento en el suelo no siempre se relaciona con la fertilidad química, ya que la fracción biodisponible depende en gran medida de otros atributos edáficos, como el pH, la materia orgánica y la actividad microbiana. Es un indicador a utilizar para tener una aproximación de la riqueza potencial del elemento, aunque para evaluar disponibilidad es necesario contar con un conocimiento mayor de los factores edáficos que influyen en la solubilidad. La determinación del total elemental en suelos y rocas permite elaborar hipótesis acerca de los procesos de transformación, translocación y acumulación de materiales en el perfil del suelo (Bufa y Ratto, 2005<sup>a</sup>).

Las cantidades totales incluyen los iones que se encuentran presentes dentro de las distintas fracciones que lo conforman: arcilla, limo y arena. Por lo tanto, estos valores totales no son buenos indicadores de la biodisponibilidad.

**Tabla 1.3.-** Principales factores influyentes en la disponibilidad de micronutrientes para las plantas

Microelemento = Micronutriente	Rango adecuado de pH (Mayor disponibilidad)	Factores o condiciones que reducen la disponibilidad y aumentan pérdidas
Cobre	5,0 – 6,5	Suelos arenosos. Períodos de deficiencia hídrica. Alto tenor de materia orgánica en el suelo (complejación). Presencia excesiva de iones metálicos en el suelo ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ y $\text{Al}^{3+}$ ).
Zinc	5,0 – 6,5	Suelos arenosos. Dosis altas de fertilizantes fosfatados, en la siembra. Alto tenor de materia orgánica en el suelo ("fijación" temporaria). Temperaturas bajas junto a humedad elevada. Alta pluviosidad (o condiciones de anaerobiosis)
Manganeso	5,0 – 6,5	Suelos orgánicos o suelos arenosos. Condiciones de anaerobiosis (elevada humedad del suelo). Suelos con baja CIC. Presencia excesiva de $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}$ ).
Hierro	4,0 – 6,0	Presencia excesiva de $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ y $\text{Zn}^{2+}$ . Alto tenor de materia orgánica en suelo. Condiciones de anaerobiosis.

La biodisponibilidad está estrechamente ligada a la forma química del elemento y a las condiciones ambientales que favorecen o disminuyen su solubilización. Las formas en las que el elemento está rápidamente disponible son:

- i) fracción soluble en agua,
- ii) fracción intercambiable y
- iii) fracción unida a compuestos orgánicos.

Las fracciones poco disponibles son las asociadas a óxidos de Mn, óxidos de Fe amorfos y cristalinos y a la matriz de los aluminosilicatos, en la fracción residual.

Para reconocer las especies químicas predominantes se realizan estudios de fraccionamiento a través de procedimientos de extracción secuencial (Tessier *et al.*, 1979; Sposito *et al.*, 1982; Sposito, 1989; Shuman, 1991).

### 1.1.1.2.1 Cobre

#### Características generales

Una característica común de la distribución de este elemento en los perfiles de suelo, es su acumulación en los horizontes superficiales. En la bibliografía internacional es frecuente, al comentar la descripción del mismo en un perfil, resaltar el aumento de la concentración del elemento en los primeros centímetros del mismo asociado a la presencia de compuestos orgánicos y a un mayor contenido de arcilla en el perfil (Kabata-Pendías y Pendías, 1985).

El contenido de Cu en suelos superficiales presenta niveles extremos que varían de 2 a 100 ppm en diversas partes del mundo, con un promedio de 30 ppm (Lindsay, 1979). En el sistema productivo del área pampeana argentina el contenido total de Cu oscila de 19 a 45 ppm (Mizuno, 1988). La expresión de concentración ppm (muy habitual en el campo edafológico) es equivalente a  $\text{mg.Kg}^{-1}$ .

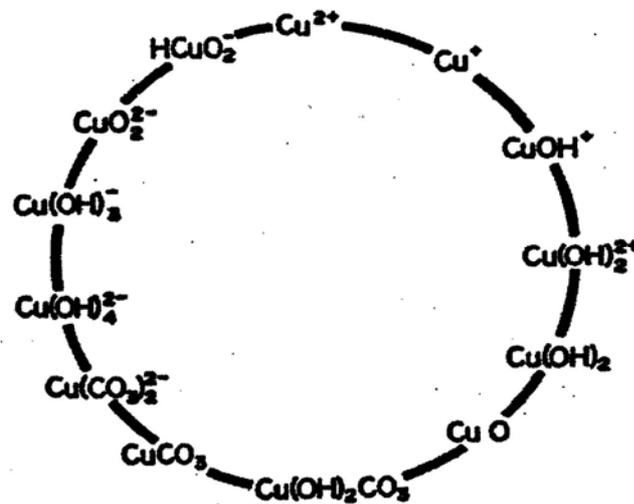
El Cu muestra dos estados de oxidación en los compuestos en que se presenta en forma natural. Generalmente, el estado de oxidación +1 es más común en los minerales que se forman a una profundidad considerable y +2 en los compuestos que se forman cerca de la superficie terrestre. Los radios de sus iones ( $\text{Cu}^{1+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ) son bastante semejantes a los de aquellos elementos que normalmente forman los silicatos, pero debido al fuerte carácter covalente de sus enlaces, éstos sustituyen escasamente en las estructuras de los silicatos.

El ión  $\text{Cu}^{2+}$  es un catión traza muy versátil, en suelos o en material deposicional, exhibiendo una gran habilidad para interactuar químicamente con componentes minerales y orgánicos del suelo. Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  pueden precipitar con diversos aniones tales como  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{OH}^-$ , siendo el más abundante de sus minerales la calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$ .

Con respecto a las reacciones de estos iones con componentes del suelo, aunque el Cu móvil más común en el ambiente superficial es el catión con estado de oxidación +2, diversas especies iónicas pueden estar presentes en suelos. Los iones  $\text{Cu}^{2+}$  están asociados a sitios orgánicos e inorgánicos de intercambio. Los procesos que controlan la fijación por los constituyentes del suelo se relacionan con los siguientes fenómenos: adsorción, oclusión y precipitación, quelación orgánica y complejación y fijación microbiana.

Este elemento es bastante abundante, tanto como ión libre o complejado, en la solución del suelo de todos los tipos de suelo del mundo.

En la **Figura 1.4** se observan las especies iónicas y algunos compuestos de Cu presente en los suelos.



**Figura 1.4.-**

Especies iónicas y compuestos de Cu presentes en los suelos (Kabata-Pendías, 2001)

### 1.1.1.2.2 Zinc

Características generales

La solubilización de minerales de Zn durante la meteorización produce  $\text{Zn}^{2+}$  móvil, especialmente en ambientes ácidos y oxidantes. Sin embargo, éste es fácilmente adsorbido por componentes minerales y orgánicos. Los contenidos totales de Zn en la superficie de los suelos de diferentes países alcanza un rango de valores comprendidos entre 10 y 300 ppm, con un promedio de 50 ppm, observándose acumulación en los horizontes superficiales (Lindsay, 1979).

Diversos estudios sobre la adsorción y retención de  $\text{Zn}^{2+}$  en los suelos fueron realizados por Lindsay (1972b) y han mostrado que las arcillas y la materia orgánica son capaces de retener fuertemente al ión  $\text{Zn}^{2+}$  aunque los complejos orgánicos de Zn son menos importantes que los de  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución del suelo.

Este ión está asociado a la fracción arcilla, que controla aproximadamente el 60 % de la distribución del mismo en los suelos (el ión  $\text{Zn}^{2+}$  puede penetrar en las estructuras de los aluminosilicatos, inmovilizándose).

Las formas solubles de Zn están inmediatamente disponibles para las plantas y la remoción del mismo mantiene una relación lineal con la concentración en la solución.

Las formas más comunes y móviles del Zn son los iones libres y complejados en la solución del suelo, pero otras especies iónicas que están presentes tanto como cationes adsorbidos específicamente y no-específicamente pueden ser también movilizados en los suelos (Figura 1.5) (Kabata-Pendías, 2001).

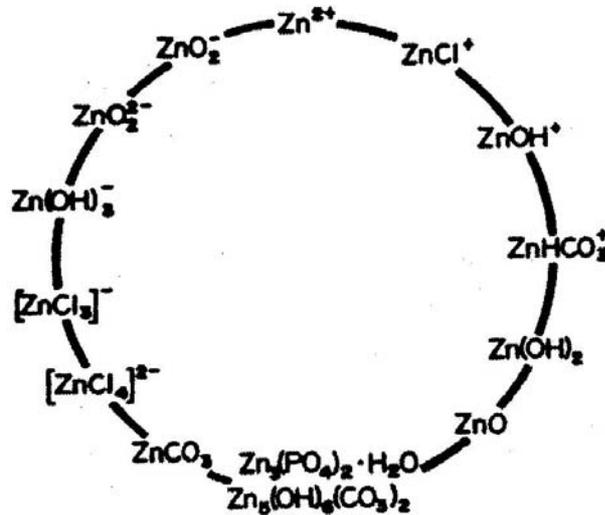


Figura 1.5.-

Especies iónicas y compuestos de Zn presentes en los suelos

### 1.1.1.2.3. Manganeseo

Características generales

Durante la meteorización, los compuestos de Mn son oxidados bajo condiciones atmosféricas y luego son liberados en la forma de minerales secundarios como óxidos de Mn. El comportamiento de las especies de Mn en los depósitos superficiales es complejo y está gobernado por factores ambientales de los cuales el potencial de reducción y el pH son las condiciones más importantes. Éstas son fácilmente removidas, bajo condiciones climáticas frías, de las zonas de meteorización y de los suelos, mediante soluciones ácidas.

En los suelos se encuentra en forma de diversos óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos anhidros e hidratados, también como parte de silicatos y carbonatos. El aspecto físico de los óxidos e hidróxidos de Mn, (cristales de pequeño tamaño y extensa área superficial), tiene importantes implicancias geoquímicas.

De todos los óxidos de Mn, los más estables bajo condiciones oxidantes son la pirolusita ( $\beta$ - $MnO_2$ ), la manganita ( $\gamma$ - $MnOOH$ ) y la hausmannita ( $Mn_3O_4$ ). Existe en estas especies una cierta analogía con los óxidos y oxohidróxidos de Fe.

Los contenidos totales de Mn en la superficie de los suelos de diferentes países alcanza un rango de valores comprendido entre 20 y 3000 ppm, con un promedio de 600 ppm (Lindsay, 1979).

El Mn es absorbido de la solución del suelo en forma de ión  $Mn^{2+}$  siendo luego translocado a la parte aérea de la planta (Davies y Jones, 1992). Este elemento puede presentar desde el más elevado estado de oxidación permitido por el número total de electrones presentes en orbitales 3d y 4s, o sea +7, hasta el estado de oxidación +2, el más común. En solución el  $Mn^{3+}$  es inestable y el ión  $Mn^{4+}$  sólo existe a valores de pH muy bajos. El elemento tiende a precipitar como hidróxido en soluciones de pH elevado (Van Raij, 1991).

La textura fina, el contenido de arcilla y el contenido de materia orgánica inciden positivamente sobre los niveles de Mn, según Shuman (1991).

Este elemento puede formar un número de iones simples y complejos en la solución del suelo y diversos óxidos de composición variable (Figura 1.6).

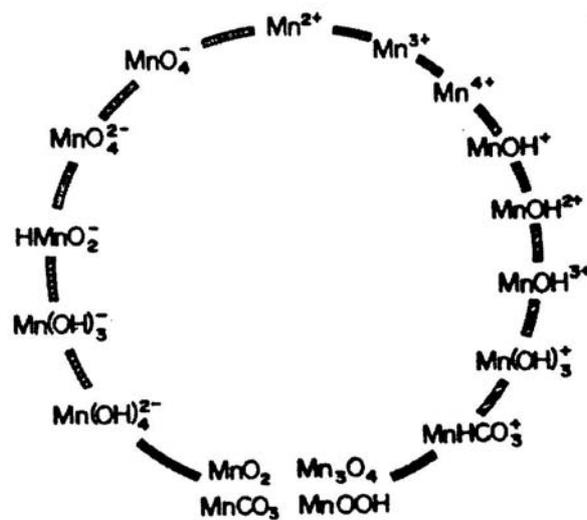


Figura 1.6.-

Especies iónicas y compuestos de Mn presentes en los suelos (Kabata-Pendías, 2001)

La Figura 1.7 muestra el ciclo de este elemento en los suelos, este sistema, centrado en el  $Mn^{2+}$  presente en la solución del suelo, se caracteriza por ser muy dinámico. Se ha constatado mayor capacidad para fijar especies de Mn en los minerales de arcilla tipo 2:1 que en los del tipo 1:1 (Fassbender *et al.*, 1994).

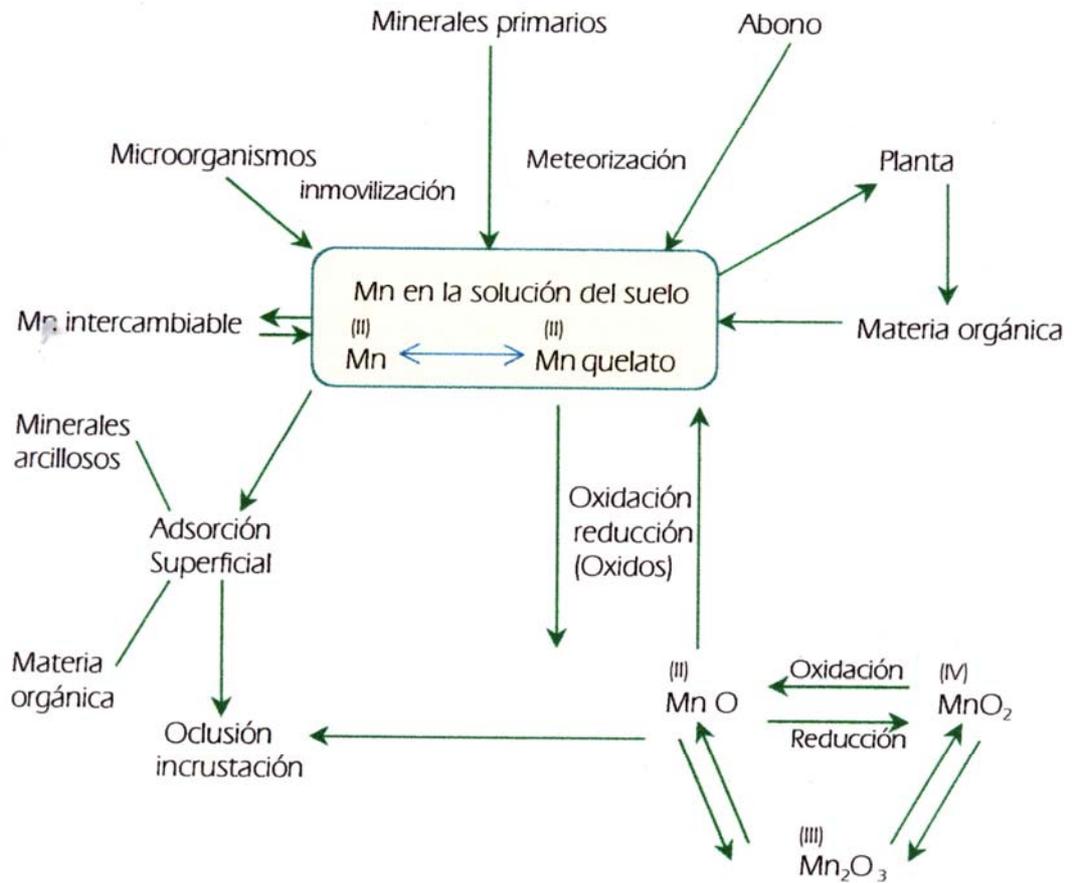


Figura 1.7.- El ciclo del Mn en los suelos (Fassbender *et al.*, 1994)

### 1.1.1.2.4 Hierro

#### Características generales

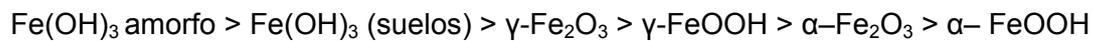
Este elemento corresponde a un caso especial, ya que es el cuarto en abundancia en la corteza terrestre superior, mientras que el contenido de Fe en suelos superficiales presenta niveles que oscilan entre 7.000 y 550.000 ppm, con un promedio de 38.000 ppm (Lindsay, 1979).

Las reacciones en las que participan minerales de Fe en los procesos de meteorización son ampliamente dependientes del sistema Eh-pH del medio ambiente y del estado de oxidación de los compuestos de Fe involucrados.

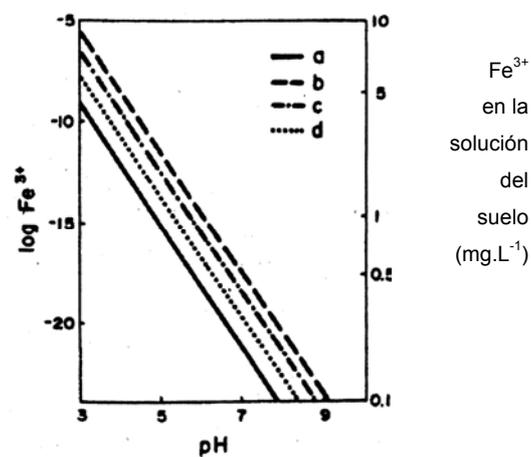
En los suelos, el Fe es un componente importante tanto de silicatos primarios como de los minerales de arcilla. Sus compuestos principales son óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos anhidros o hidratados, en general, finamente divididos. Éstos tienen un rol

decisivo impartiendo la coloración a los suelos. Entre los compuestos más relevantes tenemos la goetita ( $\alpha$ -FeOOH) de color amarillo parduzco, también la hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de color rojo sangre, la lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), de color naranja, menos común pero presente en suelos arcillosos, húmedos y libres de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y la maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de color pardo rojizo que se asocia con la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) acumulándose en suelos meteorizados. Se reconoce también la presencia de ferrihidrita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O), que se suele formar cuando el Fe<sup>3+</sup> precipita muy rápidamente siendo fácilmente transformada en hematita y goetita.

La solubilidad de los óxidos de Fe(III) comúnmente encontrados en los suelos se grafican en la **Figura 1.8**. Estos óxidos disminuyen en solubilidad, en función del pH, según este orden:



**Figura 1.8.-** Influencia del pH del suelo sobre la actividad del Fe<sup>3+</sup> en los óxidos de Fe:  
 (a)  $\alpha$ -FeOOH, goetita;  
 (b) Fe(OH)<sub>3</sub> amorfo;  
 (c) Fe(OH)<sub>3</sub> constituyente del suelo;  
 (d) concentración de Fe<sup>3+</sup> en la solución de suelo.  
 (Kabata-Pendías, 2001)



El nivel de Fe<sup>3+</sup> soluble alcanza un mínimo en el rango de pH alcalino. Cuando los suelos están inundados tiene lugar la reducción de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> y esto se refleja en un aumento en la solubilidad del Fe.

Existe una estrecha relación entre las especies de Fe y Mn presentes en el sistema: si en los suelos hay presencia de elevados niveles de especies de Mn con estados de oxidación altos, éstos oxidarán a los iones Fe<sup>2+</sup> a iones Fe<sup>3+</sup>, reduciendo así su disponibilidad (Fassbender *et al.*, 1994). Por lo tanto, los procesos redox como los procesos ácido-base influyen muy fuertemente sobre los niveles solubles de este elemento.

Es absorbido en cantidades muy pequeñas por los cultivos, esto es debido a la escasa solubilidad de la gran mayoría de sus compuestos en el estado trivalente (Fe<sup>3+</sup>) habitualmente presentes en los suelos bien aireados. Davies y Jones (1992) han demostrado que las raíces de las plantas reducen Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> y este proceso es un requisito esencial para absorberlo a partir de la solución del suelo.

## 1.2 Agentes complejantes

El análisis de suelos para la determinación de microelementos ha sido objeto de diversos estudios y distintos autores (Trierweiler y Lindsay, 1969; Lindsay y Norvell, 1978; Sillanpää, 1982; Wolf, 1982; Melich, 1984; Mengel y Kirby, 1987; Shuman, 1991; Buffa y Ratto, 2002 y 2005b, Rao *et al.*, 2010) han establecido que los agentes complejantes son los más recomendados para valorar la disponibilidad de los mismos para las plantas.

Schwarzenbach *et al.*, (1949) demostraron que los ácidos fosfónicos son efectivos agentes complejantes. Ellos son compuestos orgánicos sintéticos que contienen uno o más grupos funcionales  $R-C-PO(OH)_2$ .

Esta estructura química les da propiedades tales como:

- i) fuerte carga aniónica,
- ii) elevada solubilidad en agua,
- iii) capacidad para complejar metales, aún a pH elevado,
- iv) capacidad para prevenir la formación de incrustación en calderas, evitando fenómenos de corrosión,
- v) una buena estabilidad química.

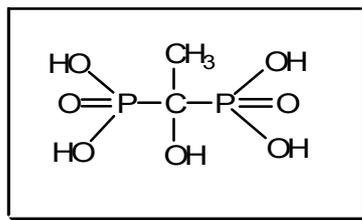
Esto los hace compatibles para el uso, en una gran variedad de aplicaciones industriales. Son usados en la producción de gas y petróleo, en aguas de refrigeración y en sistemas de desalinización y calderas, por su capacidad para inhibir la formación de incrustaciones a nivel industrial (precipitación de  $CaCO_3$  y  $CaSO_4$ ), ya que inhiben la nucleación y la adsorción sobre sitios de crecimiento del cristal (Kan *et al.*, 2005; Gal *et al.*, 1996). Se emplean, además, en la industria textil estabilizando agentes blanqueadores basados en peróxidos, en formulaciones de detergentes a nivel industrial y hogareño. También en medicina nuclear como transportadores de radionucleídos en el tratamiento del cáncer óseo (de Klerk *et al.*, 1992; Nowack, 1998). Los fosfonatos, sus sales, presentan una fuerte tendencia a la adsorción sobre casi todos los tipos de superficies minerales y esta propiedad les permite actuar como agentes de remoción de metales en sistemas industriales y naturales (Nowack, 2003; Nowack, 2004).

Recientemente los organofosfonatos han sido identificados como promisorios reactivos para materiales microporosos, en catálisis y en tratamiento electroquímico de suelos contaminados. La elevada actividad biológica de carboxialquilfosfonatos y aminoalquilfosfonatos los constituye en útiles agentes como componentes de microfertilizantes y pesticidas en la agricultura (Monsanto, 1998).

Los complejantes fosfónicos usados en este estudio se muestran en la **Figura 1.9**.

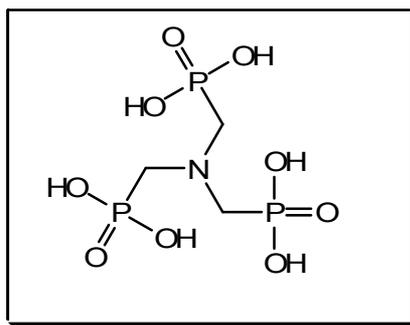
**HEDP**

Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico



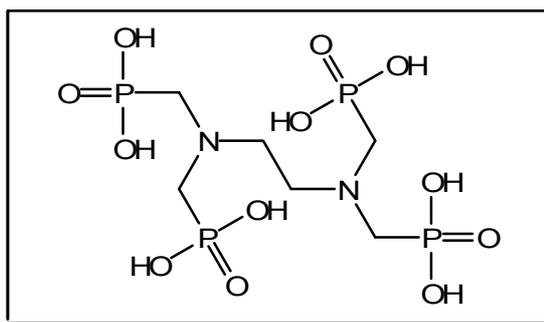
**NTMP**

Ácido nitrilotris-(metileno)fosfónico



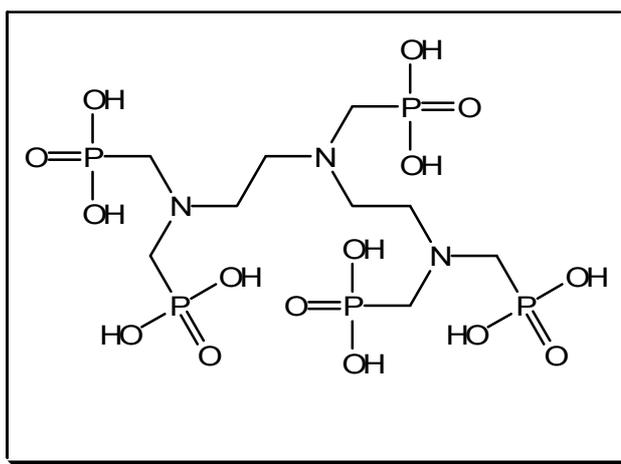
**EDTMP**

Ácido  
1,2 - diaminoetano -  
tetrakis-(metileno)fosfónico



**DTPMP**

Ácido  
dietilentriaminopentakis-  
(metileno)fosfónico



**Figura 1.9.-** Agentes complejantes fosfónicos empleados en este estudio

En el desarrollo de este estudio analizaremos la capacidad extractante simultánea para los microelementos presentes en los componentes naturales que forman el sistema suelo, mediante la utilización de cuatro agentes extractantes conteniendo grupos fosfónicos ( $R-PO_3H_2$ ), haciéndolo extensivo a su serie análoga de compuestos carboxílicos ( $R-COOH$ ). Si bien los compuestos carboxílicos han sido utilizados anteriormente con este propósito (Means y Alexander, 1981; Wolf y Gilbert, 1992; Bucheli-Witschel y Egli, 2001; Nowack, 2002), el empleo de agentes complejantes fosfónicos y polifosfónicos como extractantes simultáneos de microelementos metálicos  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , en diferentes suelos de importancia económica regional, constituye un aporte innovador.

### 1.3 Objetivos

#### 1.3.1 Objetivo general

Durante los últimos años numerosos estudios de investigación se han aplicado al conocimiento de la riqueza potencial de los suelos argentinos en microelementos. Lograr una producción sostenida, sin producir daños ambientales requiere mantener la calidad del suelo, para ello es necesario conocer el tenor de microelementos presentes en los mismos (Ron y Loewy, 2006).

El propósito de esta investigación fue la evaluación de los agentes complejantes fosfónicos y polifosfónicos mencionados, como extractantes simultáneos de microelementos metálicos presentes en diferentes suelos.

Se han elegido como objeto de estudio tres tipos de suelos de la Región Pampeana, ubicados en el Sudoeste de la Provincia de Buenos Aires, en los Partidos de Villarino, Bahía Blanca y Coronel Pringles. Estos suelos presentan propiedades fisicoquímicas diferentes y están ubicados en sitios de importancia económica regional donde la aptitud de producción es mixta, agrícola-ganadera.

La finalidad última y quizás la más importante de esta Tesis es conocer e investigar para *resguardar y proteger un recurso natural no renovable: el suelo*.

#### 1.3.2 Objetivos particulares

- Selección de las muestras de suelo.
- Obtención de las fracciones de suelo (2mm - 50 $\mu$ m), (50 $\mu$ m - 2 $\mu$ m) y (<2 $\mu$ m) sobre las que se realizarán los estudios con los agentes complejantes.
- Caracterización de los suelos y sus fracciones.
- Obtención de extractos de suelo, con soluciones de complejante a diferentes concentraciones y pHs.

- Correlacionar las cantidades determinadas de aquellos microelementos, con las cantidades totales de los mismos en los suelos y sus fracciones.
- Relacionar las constantes de estabilidad de los complejos formados por los diferentes complejantes y los cationes metálicos en estudio, con las cantidades extraídas por estos compuestos de la solución del suelo.
- Establecer un estudio comparativo del comportamiento extractivo de los complejantes fosfónicos con el mostrado por una serie análoga de agentes carboxílicos.
- Extracciones secuenciales para conocer la especiación y las formas químicas presentes en los suelos.
- Realizar un ensayo en parcelas cultivadas para establecer una relación suelo-planta.

## ***Capítulo 2***

### **SUELOS**

## **2 Suelos**

### **2.1 Caracterización de los suelos**

Se han elegido tres suelos representativos de la Región Pampeana, ubicados en el Sudoeste de la Provincia de Buenos Aires, en los Partidos de Villarino, Bahía Blanca y Coronel Pringles. Los suelos presentan propiedades fisicoquímicas diferentes y están ubicados en sitios de importancia económica regional donde la aptitud de producción es mixta, agrícola - ganadera.

#### **2.1.1 Ubicación**

El primer sitio que denominamos “Ascasubi”, se encuentra ubicado al Sur de la provincia de Buenos Aires, en el partido de Villarino, en las inmediaciones de la Estación Experimental del INTA Hilario Ascasubi. Las coordenadas geográficas son 39° 23´ latitud Sur y 62° 37´ longitud Oeste.

El segundo sitio llamado “Bahía Blanca” se ubica al Sudoeste de la provincia de Buenos Aires, en el partido homónimo. Las coordenadas geográficas son 38° 44´ latitud Sur y 62° 10´ longitud Oeste.

El tercer sitio denominado “Coronel Pringles” se halla al Sudoeste de la provincia de Buenos Aires, en el partido homónimo a 38° de latitud Sur y 61° 15´ longitud Oeste. En la **Figura 2.1** se presenta la ubicación geográfica de los sitios de muestreo.

#### **2.1.2 Características climatológicas**

La provincia de Buenos Aires se encuentra dentro del clima templado sub-húmedo. En la zona de Hilario Ascasubi, el clima de la región es templado a templado frío con régimen hídrico semiárido. Según datos estadísticos, la temperatura media anual fue de 14,8 °C y la precipitación media anual ha sido del orden de los 507,9 mm.

En la zona de Bahía Blanca la temperatura media anual ha sido de 15,4 °C, la precipitación media anual fue de 666,8 mm.

Para la región de Coronel Pringles la temperatura media anual ha sido de 15,3 °C y la precipitación media anual fue de 683 mm (Zalba, 1989; Sánchez *et al.*, 1998; FAA - Estadísticas Climatológicas 1992).

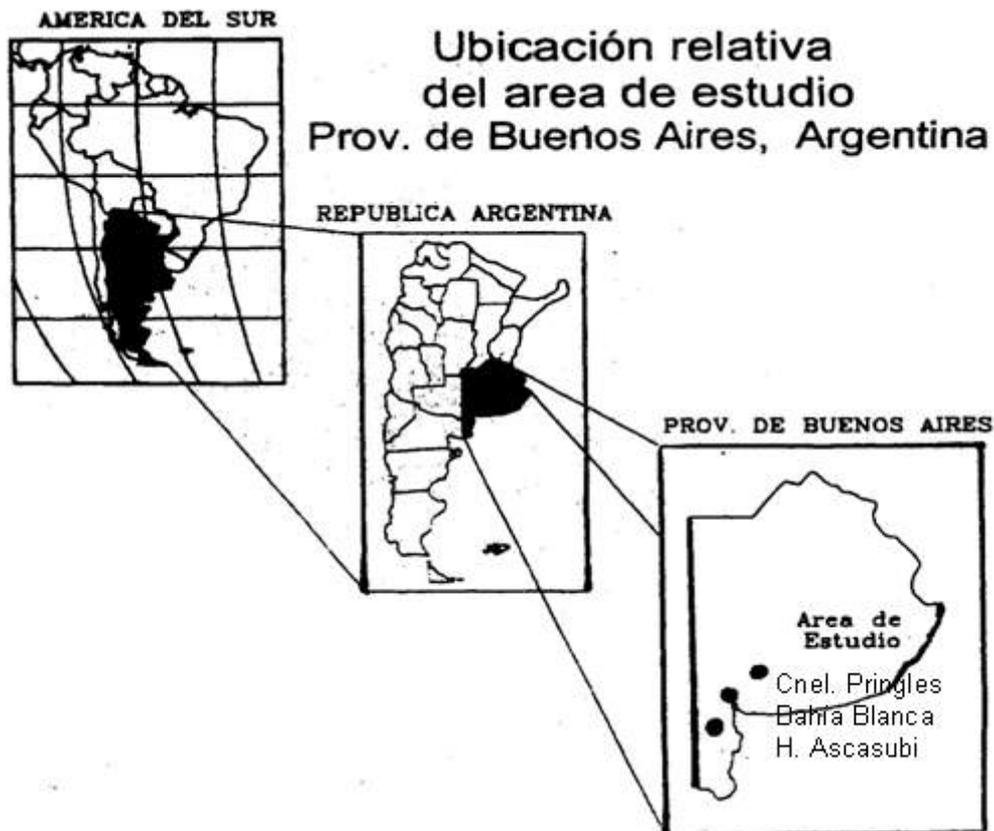


Figura 2.1.- Ubicación geográfica de los sitios de muestreo

### 2.1.3 Caracterización edafológica

La provincia de Buenos Aires es, en esencia, una amplia llanura cuya superficie está formada por sedimentos no consolidados de edad cuaternaria (hace un millón de años), aportados en su mayor parte por el viento y redistribuidos luego parcialmente por acciones hídricas. En varios sectores adyacentes a la costa actual, los terrenos están constituidos por depósitos de origen marino.

Dentro de la gran llanura se destacan dos sistemas serranos que ocupan el centro y centro-sur del territorio, en los cuales afloran rocas consolidadas de edad precámbrica (hace 600 millones de años) y paleozoica (230 millones de años).

Las mesetas que se encuentran en el extremo austral de la provincia, están constituidas por rocas semiconsolidadas de edad terciaria (hace 70 millones de años), cubiertas generalmente por depósitos delgados de sedimentos cuaternarios. Estas mesetas corresponden a las últimas estribaciones de un sistema de terrazas bien definidas en la región patagónica, fuera de la provincia (Mapa de Suelos de la Provincia de Buenos Aires, 1989).

### 2.1.3.1 Clasificación

Los suelos en estudio corresponden a dos órdenes, Molisoles y Aridisoles, del sistema de clasificación “Soil Taxonomy” (Soil Survey Staff, 1999).

En la zona denominada “Ascasubi”, el suelo fue clasificado dentro del Orden de los Aridisoles, Suborden: Ortides, Gran grupo: Cambortid, Subgrupo: típico. Son suelos que presentan poca diferenciación de horizontes y su perfil modal responde al carácter aluvional del ambiente que los contiene. El perfil se compone básicamente de sedimentos arenosos superficiales, en parte redepuestos por el viento, con horizontes edáficos poco diferenciados, seguidos por camada de tosca rodada y por capas profundas de arcilla. Se trata en general de suelos de textura arenosa a arenosa franca, muy sueltos, con baja retención de agua debido al tamaño de grano. Los Cambortides típicos se desarrollan en todo el ámbito de clima edáfico arídico (Zalba, 1989; Sánchez *et al.*, 1998).

Según el Mapa de Suelos de la Provincia de Buenos Aires (1989), el área de estudio de la zona de Bahía Blanca pertenece al dominio edáfico ocupado por Haplustoles énticos. El suelo fue clasificado como perteneciente al Orden de los Molisoles, Suborden: Ustoles, Gran grupo: Haplustol, Subgrupo: éntico. El concepto central de los Molisoles es el de un suelo con horizonte superficial muy oscuro, relativamente fértil, profundo y rico en bases. Es el orden que abarca la mayor superficie dentro de la provincia. El material original predominante (loess), los regímenes de humedad údico, ústico y el régimen de temperatura (régimen térmico es aquél en el cual la temperatura media anual del suelo es igual o mayor de 15 °C e inferior a 22 °C) han favorecido la extensión. Los Subórdenes Ustoles y Udoles son suelos localizados en las partes altas donde el relieve es ondulado o suavemente ondulado con buen drenaje.

El área de estudio de la zona de Coronel Pringles pertenece al dominio edáfico ocupado por Argiudoles típicos. El suelo fue clasificado como perteneciente al Orden de los Molisoles, Suborden: Udoles, Gran grupo: Argiudol, Subgrupo: típico. Los Argiudoles constituyen el Gran Grupo más representativo de los Udoles y el Subgrupo típico ejemplifica el resultado de la acción del clima húmedo o subhúmedo sobre materiales loésicos, en posiciones bien drenadas. La sucesión de horizontes bien expresada, el enriquecimiento de materia orgánica en el horizonte superficial y el incremento de arcilla en el horizonte siguiente son los rasgos distintivos de este Subgrupo. En la parte sur de la provincia (Coronel Pringles) el epipedón contiene tenores de materia orgánica del orden de 5%. El

mineral de arcilla predominante es la illita. Los Argiudoles típicos son los suelos donde se desarrolla la mayor parte de la actividad agrícola de la provincia.

A modo de ejemplo, en la **Figura 2.2** se observa el perfil de un Argiudol típico (suelo Coronel Pringles) desarrollado en llanuras onduladas de la provincia sobre depósitos loésicos de gran espesor. La cinta que se observa en la fotografía del perfil está dividida en tramos de veinte centímetros de longitud y las flechas indican los límites entre los horizontes reconocidos.



**Figura 2.2.-** Vista y paisaje de un perfil de Argiudol típico

### 2.1.3.2 Toma de muestras

En vista de la variabilidad de los suelos parece imposible establecer un método completamente satisfactorio para la toma de muestras. Es obvio que los detalles del

procedimiento deben quedar determinados por el propósito con que se toma la muestra, es decir, los tipos de análisis que han de ser realizados sobre las mismas.

El suelo que se muestrea debe considerarse como un volumen de muestra, más que como un área, considerando la profundidad. El perfil del suelo es el terreno visto como horizontes desarrollados a lo largo de un eje vertical.

En todos los casos la descripción del perfil se limitó al horizonte superficial ubicado a una profundidad de hasta 20 cm.

Los análisis fisicoquímicos de los perfiles de un suelo se hacen con el fin de obtener información acerca de los procesos acaecidos durante la formación del mismo y también para la determinación de la fertilidad a largo plazo. Por ello es muy importante la selección de los tipos de suelo. La toma de muestras para determinar las propiedades de los suelos que luego tienen influencia sobre sus rendimientos, se deben realizar mediante las denominadas muestras compuestas. Es decir, la muestra de un suelo debe incluir un número suficiente de muestras individuales para asegurar una muestra compuesta representativa (Jackson, 1964).

Se determinó la selección del lugar en que debía tomarse la muestra del perfil, se anotó la localización detallada del mismo. Se efectuó la excavación con pala, avanzando a lo largo de una parcela siguiendo un camino en zig-zag, Se tomaron así entre diez y treinta muestras individuales que se unieron para formar una muestra compuesta, introduciéndolas en una bolsa de papel claramente etiquetada.

Las muestras se introdujeron luego en cajas de cartón adecuadas y se transportaron al laboratorio sin desecarlas.

### **2.1.3.3 Procesamiento de las muestras**

El manejo de las muestras de suelo en el laboratorio está relacionado con procedimientos para su desecación, molienda, tamizado, mezcla, partición y conservación.

#### *Procedimiento*

**Desecación:** Las muestras de suelo se secaron parcialmente al aire a una temperatura de 25 a 35 °C.

**Molienda:** Los agregados del suelo se sometieron a fractura moliéndolos ligeramente con un rodillo y luego en un mortero de ágata.

**Tamizado:** Se tomó cada una de las tres muestras, de los diferentes suelos y se hicieron pasar a través de un tamiz de 2mm (10 mallas por pulgada). Este tamaño de partícula se lo suele denominar comúnmente suelo entero.

**Mezcla:** Las muestras se mezclaron por un proceso de balanceo.

Partición: Todo el material se repartió en muestras parciales efectuando una partición en cuatro partes, es decir las muestras pudieron “cuartearse”.

Conservación: Lo más satisfactorio fue colocar las muestras en frascos de vidrio con tapones roscados y colocar éstos en estantes en el orden apropiado.

## 2.1.4 Caracterización fisicoquímica

Los análisis fisicoquímicos de laboratorio constituyen la metodología clásica para caracterizar un suelo. Se utilizan principalmente para determinar los elementos constituyentes, la fertilidad química, las sustancias contaminantes, entre otros aspectos.

Las muestras de suelo utilizadas en este estudio fueron sometidas a los siguientes análisis:

Análisis de propiedades físicas:

- Textura. Análisis granulométrico.
- Agua del suelo: Determinación de humedad.
- Área superficial específica.

Análisis de propiedades químicas:

- Análisis químico elemental.
- Determinación de componentes orgánicos (Materia orgánica).
- Capacidad de intercambio iónico.
- Acidez del suelo.

### 2.1.4.1 Análisis de propiedades físicas

#### 2.1.4.1.1 Textura. Análisis granulométrico

La textura es el ámbito de estudio de la fase sólida del suelo por la distribución de partículas minerales según tamaños. Es una expresión sintética de las características de cada horizonte dependientes del tamaño de las partículas.

La granulometría expresa las proporciones relativas de las distintas partículas minerales inferiores a 2mm, agrupadas por clases de tamaños en fracciones granulométricas, tras la destrucción de los agregados. Es una de las características más estables en el tiempo y puede considerarse una determinación básica de cada horizonte de un suelo. Una vez que se dispone de esta información para una parcela determinada, no es preciso repetir el análisis al cabo del tiempo.

Para separar las distintas fracciones granulométricas, arena, limo y arcilla, es necesario establecer los límites entre cada una de ellas. Los criterios más comunes en Edafología son los propuestos por Atterberg, adoptados por la International Society of Soil Science (ISSS) y los del United States Department of Agriculture (USDA). Estos sistemas han adoptado como límites extremos comunes 2 mm y 2  $\mu\text{m}$ . Además el establecimiento de tamaños lleva a introducir el concepto de esfera de volumen equivalente o el de diámetro aparente (No hay que olvidar que cuanto menores sean las partículas, más lejos estarán de la esfericidad, dado que se trata de microcristales minerales, muchos de ello de forma laminar).

En la **Tabla 2.1** se muestran las distintas fracciones granulométricas establecidas. La diferente proporción de arena, limo y arcilla define la textura. Las combinaciones posibles de estos porcentajes se agrupan en las llamadas clases texturales. Para representar las distintas clases texturales se han construido los denominados triángulos de textura o diagramas triangulares. A modo de ejemplo se muestra en la **Figura 2.3** el correspondiente triángulo, según los criterios ISSS para establecer los límites.

**Tabla 2.1.-** Fracciones granulométricas establecidas

Granulometría	FRACCIONES	
	Denominación	Diámetros aparentes ( $\mu\text{m}$ )
USDA	Arena	$50 < \emptyset < 2000$
	Limo	$2 < \emptyset < 50$
	Arcilla	$\emptyset < 2$
ISSS	Arena	$20 < \emptyset < 2000$
	Limo	$2 < \emptyset < 20$
	Arcilla	$\emptyset < 2$

La importancia de la textura del suelo reside en el hecho que indica la superficie total de exposición o de actividad fisicoquímica de la fracción mineral, el número y el tamaño de los poros del suelo. A medida que disminuye el tamaño de partícula aumenta la superficie total expuesta y el volumen total de poros.

Es decir que la textura determina en gran parte:

- a) la superficie total disponible para los posibles fenómenos de absorción y/o adsorción-desorción.
- b) el tamaño y cantidad de los poros disponibles para la solución del suelo y el aire que puede contener el mismo.

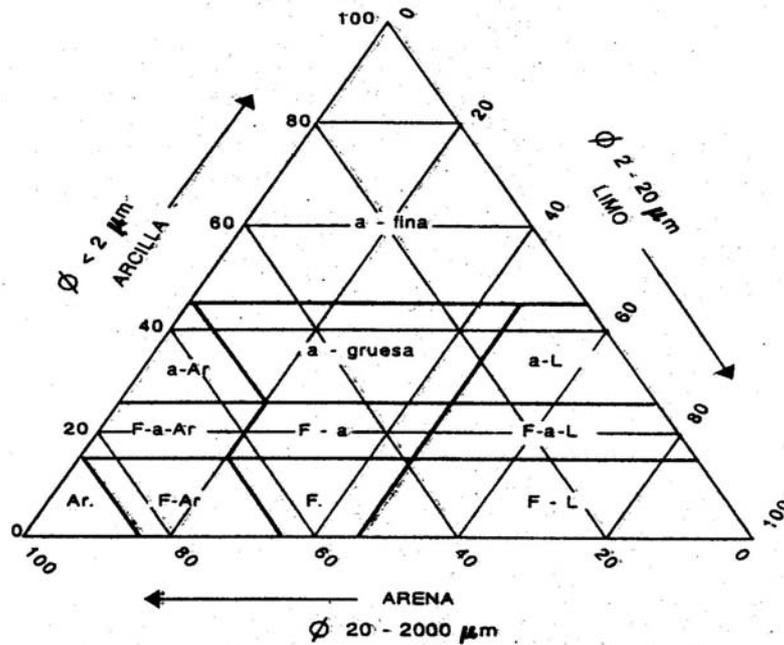
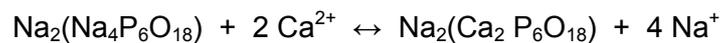


Figura 2.3.- Determinación de la clase textural según criterio ISSS

Las partículas minerales del suelo se clasifican en diferentes grupos. El procedimiento analítico mediante el cual se separan, se conoce como análisis granulométrico. Está basado en la distribución del tamaño de las partículas del suelo. Consiste en un proceso de segregación de partículas individuales agrupadas en fracciones. Para que las partículas estén separadas se requiere la destrucción de los componentes que las mantienen unidas formando agregados. Los más importantes agentes cementantes son: la materia orgánica (MO), los minerales arcillosos, los óxidos y oxohidróxidos de Fe y Al y los  $\text{CO}_3^{2-}$  de tamaño coloidal.

El calentamiento de los suelos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 6% ha sido oficialmente adoptado por la ISSS para la remoción de la materia orgánica, ya que es altamente efectivo y produce solamente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  como productos de oxidación. La dispersión de los agregados cementados por arcilla de tamaño coloidal requiere una rehidratación de la misma, acompañada por una agitación mecánica en  $\text{H}_2\text{O}$ . Si están presentes iones divalentes básicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), éstos deben ser removidos por lavado con ácidos diluidos. Se utilizó hexametáfosfato de sodio,  $[\text{Na}_2(\text{Na}_4\text{P}_6\text{O}_{18})]$ , como agente dispersante. El ión  $\text{Ca}^{2+}$  en solución se elimina por formación de un complejo no disociado con el mencionado reactivo.



El procedimiento de tamizado es útil para las partículas mayores de 0,05 mm mientras que, las fracciones menores se determinan por sedimentación, según la ley de Stokes. Esta ley expresa que la velocidad terminal de una partícula esférica bajo la

influencia de la gravedad en un fluido de viscosidad y densidad conocidas, es proporcional al cuadrado del radio de la partícula. Según la expresión:

$$V = [d^2 g (\delta_r - \delta_l)] / 1,8 \eta \quad [2.1]$$

Donde: V = velocidad de caída, en cm.seg<sup>-1</sup>;

g = aceleración de la gravedad (g = 9,80 m.seg<sup>-2</sup>);

$\delta_r$  = densidad real de la partícula, en g.cm<sup>-3</sup>;

$\delta_l$  = densidad del líquido, en g.cm<sup>-3</sup>;

d = diámetro de la partícula, en cm;

$\eta$  = viscosidad del líquido, en poise (g.cm<sup>-1</sup>.seg<sup>-1</sup>).

Además el tiempo en segundos ( $t_{seg.}$ ) para una partícula de diámetro d (cm), en determinar una distancia h (cm), está dado por la siguiente ecuación:

$$t_{seg} = 1,8 \eta h / [ d^2 g (\delta_r - \delta_l) ] \quad [2.2]$$

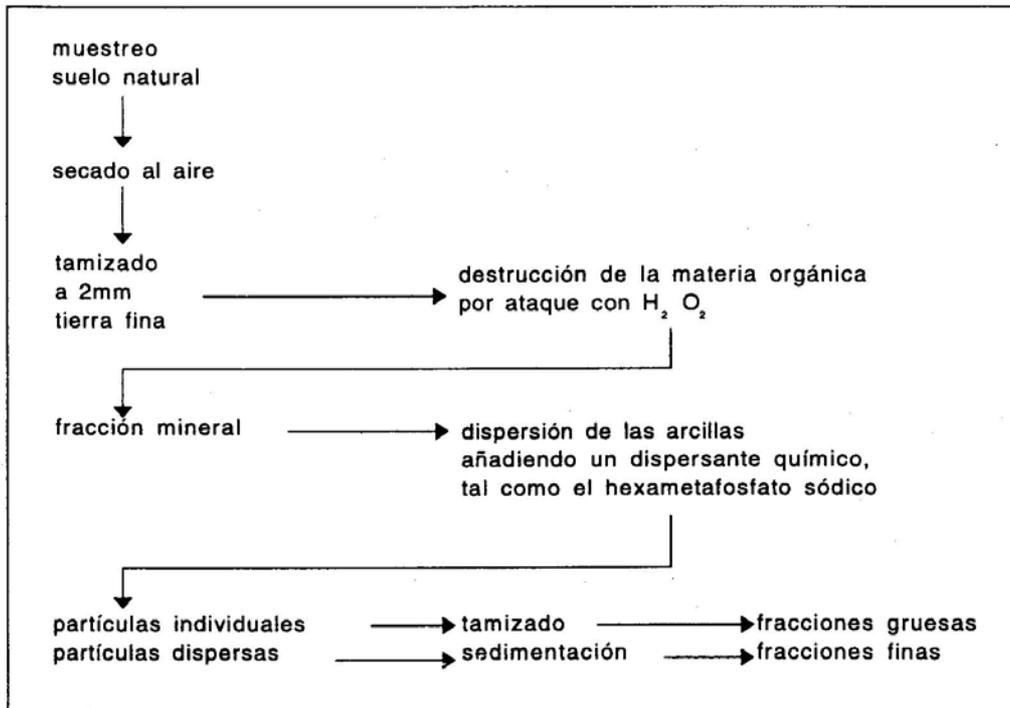
### *Procedimiento*

Considerando una suspensión de concentración uniforme de partículas del suelo, tan pronto como se deja de agitar la suspensión, las partículas comienzan a caer en forma independiente con velocidad uniforme (determinada por su radio efectivo).

El método empleado fue el denominado Método de la Pipeta (Robinson, 1922; Day, 1965; Green, 1981). Consistió en extraer muestras, mediante una pipeta, de un volumen definido de la suspensión a una determinada profundidad y después de tiempos preestablecidos, determinar la materia seca contenida en ese volumen. Los tiempos "t" de sedimentación para una profundidad h =10 cm, adecuados para permitir la separación de las fracciones "limo + arcilla" y "arcilla" están tabulados.

El método consta de las siguientes etapas, según se observa en la **Figura 2.4**:

- a) Preparación de la muestra
- b) Destrucción de la materia orgánica y agentes cementantes
- c) Peso exacto de la muestra
- d) Dispersión química
- e) Fraccionamiento
- f) Obtención cuantitativa de las distintas fracciones de suelo



**Figura 2.4.-** Procedimiento para el Análisis Granulométrico (adaptado de Porta, 1999)

a) Preparación de la muestra: Se utilizaron 15 g de la muestra de suelo seca al aire y tamizada por malla de 2 mm. Simultáneamente se determinó la humedad del suelo llevando una submuestra a estufa a 105 °C hasta peso constante (de 6 a 24 hs).

b) Destrucción de la materia orgánica y agentes cementantes: Su destrucción se logró mediante la acción oxidante del  $H_2O_2$ . La muestra de suelo se colocó en un vaso de precipitado alto (de 500 o de 1.000 mL), se le agregaron 50 mL de  $H_2O_2$  al 39%. El reactivo se agregó de a 5 mL por vez hasta completar el volumen, para que la reacción de oxidación sea más completa y efectiva. Se dejó reposar una noche en frío y al día siguiente se calentó sobre placa calefactora para acelerar la descomposición de la materia orgánica. Se trabajó por debajo de 60 °C, semitapando con un vidrio de reloj para evitar salpicaduras. Se consideró finalizada la reacción cuando el suelo estuvo decolorado.

Destrucción de  $CO_3^{2-}$ : Se tomó de cada muestra una pequeña cantidad de suelo y se hizo la reacción de  $CO_3^{2-}$  con HCl 1M. Si no hay reacción (no hay efervescencia), debida a la liberación de  $CO_2$ , se usa HCl diluido 0,1M para eliminar el catión intercambiable  $Ca^{2+}$ . En particular, ninguna de las tres muestras evidenció reacción. Si el suelo hubiera reaccionado frente al HCl 1M, se debía agregar al vaso de precipitado, en el cual estábamos trabajando, HCl 1M en suficiente cantidad y de a poco, hasta total destrucción de  $CO_3^{2-}$ .

c) Peso exacto de la muestra: La muestra de suelo se colocó en un papel de filtro y se ubicó en una caja de Petri marcada. Se llevó a estufa a 60 °C hasta peso constante. Se sacó, se enfrió y se pesó con el papel, dentro de una cápsula de aluminio tapada. Luego de sacar el suelo, operación que se detalla a continuación, se vuelve la cápsula a estufa a la misma temperatura y se pesa nuevamente una vez fría. Por diferencia, se determinó el peso exacto del suelo.

d) Pasaje del suelo a la probeta de sedimentación. Dispersión química.

Se preparó un soporte con un embudo grande y se ubicó la probeta debajo. Se pasó el contenido del papel de filtro a la misma con ayuda del chorro de una piceta. Se lavó bien el papel de manera de extraer todo su contenido. A cada probeta de sedimentación se le agregaron 25 mL de solución dispersante de  $\text{Na}_2(\text{Na}_4\text{P}_6\text{O}_{18})$ , llevándose hasta aproximadamente 400 mL con agua destilada. Se tapó, se agitó y se verificó que el pH de la suspensión sea superior a 8,3 (para evitar la floculación). Una vez verificado el pH, se tapó y se puso a agitar en un agitador mecánico giratorio. El tiempo de agitación fue de 16 horas.

e) Fraccionamiento

Separación de las fracciones gruesas por tamizado húmedo:

Se tomó una probeta vacía, se colocó un embudo grande y sobre él, el tamiz de 54  $\mu\text{m}$ . Se volcó el contenido de la probeta ya agitada y se lavó con suficiente agua con una piceta. El tamiz, previo al uso, debe ser humedecido por debajo, con NaOH 0,5 M para reducir la floculación que pueda ocurrir sobre la malla. Con este tamizado se separaron las fracciones gruesas (>54  $\mu\text{m}$ ). Este material se trasladó del tamiz a una cápsula de porcelana, con el chorro de una piceta. Se secó primero a 60 °C y luego a 105 °C. Se enfrió, se pesó y se calculó su porcentaje.

Pipeteo de las fracciones finas: La probeta de sedimentación se enrasó (en nuestro caso el enrase es a 1.250 mL). Se tapó y agitó por inversión, durante unos minutos, a mano. Se colocó debajo de la pipeta de Robinson. Se anotó el tiempo desde que se terminó la agitación. Se destapó la probeta con cuidado y se pipetearon las fracciones a los tiempos calculados por medio de la ecuación [2.2] (fijando la profundidad en 10 cm). Alrededor de unos segundos antes de tomar la alícuota, se baja la pipeta lentamente hasta llegar al nivel del líquido. La pipeta tiene una llave que permite hacer entrar el líquido y luego deja caer solamente los 20 mL de alícuota en una cápsula de porcelana para llevar a estufa a peso constante. Se sacó luego de estufa y se pesó, calculándose su porcentaje.

Aplicando una expresión equivalente a la ley de Stokes:

$$V = k \cdot r^2 \quad [2.3]$$

Conociendo la temperatura, densidad y viscosidad del agua a esa temperatura y la densidad de la fase sólida, se puede calcular  $k$ .

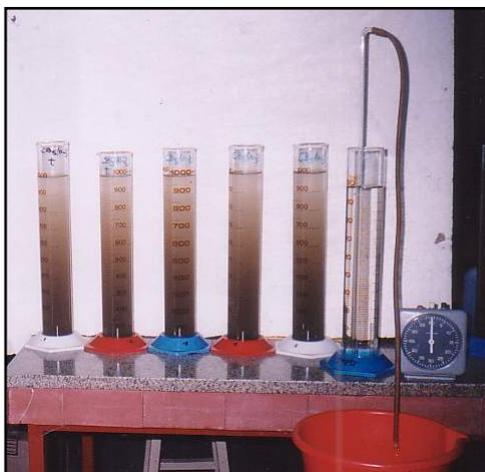
Para la fracción “limo + arcilla” se considera  $r = 0,001$  cm, que corresponde al límite superior de fracción arena, es decir, que la arena ha sedimentado y quedan en suspensión “arcilla + limo”. Si se considera la profundidad de pipeteo  $h = 10$  cm, se puede calcular el tiempo de sedimentación para esta fracción:

$$V = h / t \quad \text{Por tanto,} \quad t = h / V \quad [2.4]$$

El dato obtenido indica en qué momento, luego de iniciada la sedimentación, se debe pipetear a una profundidad de 10 cm para obtener la fracción “limo + arcilla”.

Para la fracción arcilla se considera  $r = 0,0001$  cm. Los valores de tiempo de pipeteo para las fracciones “limo + arcilla” y “arcilla”, para una profundidad de 10 cm, se encuentran tabulados, según la temperatura de trabajo.

Para ambas fracciones “limo + arcilla” y “arcilla” se pipeteó cada vez, una muestra alícuota de 20 mL que se colocó en un pesafiltro, se llevó a estufa a 105 °C hasta peso constante y se pesó. Los valores obtenidos corresponden a “limo + arcilla” y “arcilla” en los 20 mL extraídos. Por diferencia se obtuvo el valor del “limo”. Paralelamente se realizó un blanco que lleva 25 mL de solución dispersante en 1.250 mL de agua destilada. El valor de la alícuota pipeteada de este blanco, se restó de cada lectura. Concluida la separación de las distintas fracciones, se calculan los porcentajes de arena, limo y arcilla considerando el peso de la muestra de suelo seco a estufa a 105 °C. En las suspensiones así preparadas, cuya concentración inicial de sólido fue del 4% se determinó, entonces, la clase textural para cada uno de los suelos en estudio y la composición granulométrica por duplicado mediante combinación de los métodos de la pipeta y tamizado en húmedo, como se recomienda en la bibliografía específica [Narro Farías (1994), Gavande (1972), Klute (1986)]. Los resultados se informan integrados en la **Tabla 2.3**.



**Foto N° 1.-**  
 Probetas de sedimentación  
 utilizadas para el fraccionamiento de  
 las muestras

f) Obtención cuantitativa de las distintas fracciones de suelo

Por último, se fraccionaron las muestras de suelo para obtener las fracciones: arcilla (<2  $\mu\text{m}$ ) y limo (2 - 50  $\mu\text{m}$ ). Luego del agotamiento completo de cada fracción se comenzaba con la próxima de tamaño creciente (**Foto N° 1**), posteriormente por tamizado en húmedo se obtuvo la fracción remanente: arena (50 - 2000  $\mu\text{m}$ ) mediante un procedimiento similar al descrito en los incisos precedentes.

Esta tarea se realizó seis veces consecutivas con la finalidad de obtener suficiente cantidad de cada fracción para realizar posteriormente las determinaciones químicas y mineralógicas.

#### 2.1.4.1.2 Agua del suelo. Determinación de humedad

El agua del suelo interviene en el ciclo hidrológico que se considera integrado por un conjunto de compartimientos. El suelo constituye uno de ellos y es el principal suministrador de agua para las plantas, por su capacidad para almacenarla e ir cediéndola a medida que se requiere. El agua que entra en el suelo circula por el espacio de macroporos y pasa a ocupar total o parcialmente los poros capilares, donde puede ser retenida. Presenta un comportamiento dinámico, con variaciones a escala diaria.

El contenido de agua del suelo se refiere a la cantidad de agua (masa o volumen) que se halla en cada posición de un suelo en un momento determinado. Se establecen una serie de definiciones y relaciones:

- Contenido másico de agua

$$W = M_w / M_s \quad [2.5]$$

donde  $M_w$  = masa de agua (Kg) y  $M_s$  = masa de suelo seco (Kg)

- Contenido volumétrico de agua

$$\Theta = V_w / V_t \quad [2.6]$$

donde  $V_w$  = volumen de agua ( $\text{m}^3$ ) y  $V_t$  = Volumen total de suelo ( $\text{m}^3$ ).

La determinación de la humedad másica (W) por pérdida de peso tras mantener la muestra a 105 °C, hasta peso constante, constituye el método de referencia.

Debe considerarse que la humedad del suelo presenta una gran variabilidad espacio-temporal; es un ensayo destructivo; en general se trabaja con una muestra pequeña, lo que puede influir en su representatividad y es un método lento y laborioso.

Se determinó el contenido de agua de los suelos mediante el método gravimétrico de secado en estufa (Gardner, 1986).

##### *Procedimiento*

Se pesaron al miligramo en balanza analítica, pesafiltros limpios y secos provistos de sus correspondientes tapas. Se colocaron en los pesafiltros, 10 g de suelo secado al aire

y pasado por tamiz de 2mm. Se llevaron destapados a estufa, a temperatura comprendida entre 105 °C y 110 °C, hasta peso constante (72 horas). Se sacaron de la estufa y se colocaron en un desecador con  $\text{CaCl}_2$  donde se los dejó enfriar durante 15 minutos. Se sacaron del desecador, se taparon y se pesaron nuevamente al miligramo. La pérdida de peso experimentada, luego del secado a estufa, representa la humedad del suelo en estudio, eliminada por evaporación, la que se expresa en términos de porcentaje. Se calculó la humedad del suelo expresándola como porcentaje en base al peso seco. Los resultados se informan integrados en la **Tabla 2.3**.

#### 2.1.4.1.3 Área superficial específica

En los suelos se ha demostrado que varias propiedades físicas y químicas están muy correlacionadas con su área superficial. El área superficial por unidad de peso del material ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) se denomina área superficial específica (ASE).

Las propiedades que determinan la reactividad de los suelos son el área superficial y la carga de superficie. La primera es el resultado directo de las dimensiones y forma de la partícula. La mayor parte del área superficial total de un suelo se debe a las partículas con las dimensiones de la arcilla y a la materia orgánica. La formación de carga se encuentra íntimamente ligada con estas mismas fracciones.

El área superficial de los silicatos laminares se relaciona con sus propiedades de expansión; el área puede considerarse solamente externa o externa e interna. La superficie externa se refiere a las caras y aristas de todo el cristal; mientras que la superficie interna se refiere al área de las superficies interlaminares. El área superficial interna es mucho más grande que la externa. Los minerales que no se expanden presentan únicamente superficie externa.

Entonces, si se desea obtener un esquema definido de lo que acontece en la superficie de un suelo, debe estimarse el valor de la extensión de su superficie. Dado que son adsorbentes irregulares y porosos, no es posible medir éste área directamente y lo que suele utilizarse son técnicas de adsorción.

Comúnmente, se mide el área superficial mediante el método B.E.T. (Brunauer *et al.*, 1938) usando  $\text{N}_2$  como adsorbato. La adsorción se lleva a cabo al vacío y a temperaturas cercanas a la de ebullición del nitrógeno líquido (-196 °C). Este método implica la medición de la adsorción de  $\text{N}_2$  en un sólido desgasificado en función de la presión relativa,  $p/p_0$ , es decir, la obtención de la isoterma de adsorción;  $p$  es la presión parcial del adsorbato y  $p_0$  es su presión de vapor en equilibrio.

Existe una relación lineal entre  $1/v(p_0/p - 1)$  y la presión relativa  $p/p_0$ :

$$\frac{p/p_0}{v(1 - p/p_0)} = 1/v(p_0/p - 1) = 1/v_m c + (c-1)/(v_m c) p/p_0 \quad [2.7]$$

Donde  $v$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) es la cantidad adsorbida,  $v_m$  es la capacidad de adsorción de la monocapa y  $c$  es la constante BET,  $c$  y  $v_m$  son obtenidos de la pendiente de la curva. El área superficial es luego calculada a partir de  $v_m$  y del área ocupada por una molécula de adsorbato. La constante BET  $c$  está relacionada a la energía de adsorción, es decir la diferencia entre el calor molar de adsorción de la primera capa y el calor molar de condensación del adsorbato.

Esta técnica no proporciona valores confiables para sistemas dispersos con superficies expandibles. Las moléculas no polares de  $\text{N}_2$  están casi inhabilitadas para penetrar las regiones de las capas intermedias entre las laminillas adyacentes del mineral de los silicatos laminares expandibles, donde se localiza entre el 80 y 90 % del área superficial total.

Otros métodos para la determinación de áreas superficiales de materiales porosos y finamente divididos implican la adsorción de moléculas polares tales como las que se observan en la **Tabla 2.2** (Helmy *et al.*, 1999).

**Tabla 2.2.-** Denominación, áreas moleculares, fórmulas y siglas de adsorbatos

Adsorbato	Área ( $\text{Å}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$ )	Fórmula	Sigla
Glicerol	29,3	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	G
Etilenglicol	22,4	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	EG
Etilenglicol monoetil éter	52,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	EGME
1,10-fenantrolina (Ortofenantrolina)	60,0	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	OP

El procedimiento básico indica aplicar abundantemente el solvente polar y, luego, retirarlo de las superficies del adsorbente, todo, excepto una monocapa. Por lo común el exceso de material se elimina al vacío, en presencia de un desecante para eliminar la competencia del vapor de agua en los sitios de reacción.

La retención de G y EG queda determinada por la naturaleza del catión intercambiable que está sobre las superficies del suelo, ya que tanto las superficies de éste como las de los cationes están solvatadas parcialmente durante las determinaciones del área

superficial. Con la aplicación de EGME, los resultados son esencialmente los mismos que en el método del EG, pero se logran más rápidamente.

También es posible determinar el ASE empleando soluciones acuosas de moléculas polares. Este método se basa en la adsorción, por parte de los sistemas en estudio, de moléculas tales como la 1,10-fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ) presentes en solución acuosa. Si la adsorción a partir de un medio líquido da una isoterma que se ajusta a la ecuación de Langmuir, se puede obtener la adsorción de la monocapa y conociendo el área que ocupa una molécula de soluto, es posible calcular la superficie específica del adsorbente.

Es importante establecer ventajas e inconvenientes de los métodos usados cuando se trabaja con sistemas complejos y heterogéneos tales como el suelo y con adsorbatos diferentes. Se determinó, entonces, el área superficial específica de los tres suelos en estudio, considerándolos sistemas adsorbentes, mediante métodos de adsorción, usando tres adsorbatos de distintos tamaños.

Se efectuó luego un estudio comparativo de los resultados obtenidos por los diferentes métodos, analizándose la relación existente entre el valor del ASE, el adsorbato usado y algunos parámetros fisicoquímicos de los suelos.

Los métodos empleados fueron:

- Adsorción de  $N_2$  (B.E.T)
- Retención de líquidos polares: Etilenglicol monoetil éter (EGME)
- Adsorción molecular de soluciones acuosas: 1,10-fenantrolina (OP)

#### Método de adsorción de $N_2$ (B.E.T)

Se determinaron las isotermas de adsorción de  $N_2$  por la técnica de dosaje usual, después de sumergir el bulbo con la muestra en un baño de nitrógeno líquido, previa desgasificación de las muestras a 80 °C. Se obtuvo una serie de valores de presiones para determinado volumen de gas  $N_2$  adsorbido y así se construyó la isoterma correspondiente. Trabajando con la ecuación B.E.T. en su forma lineal se pudo obtener el valor del área superficial para cada muestra de suelo. El área molecular del  $N_2$  usado es de  $16,20 \text{ \AA}^2$ .

#### Método de retención de etilenglicol monoetil éter (EGME)

Este método se basa en la capacidad que tienen los compuestos polihidroxilados de formar adsorbatos con los silicatos, óxidos y demás componentes presentes en el suelo. Las muestras secadas al aire se pasaron por un tamiz de 60 mesh (60 mallas por pulgada), se obtuvieron partículas de 0,25 mm, luego se trataron con  $H_2O_2$  para destruir la materia orgánica y se lavaron con cantidades sucesivas de  $CaCl_2$  1 M hasta saturación cálcica. El

exceso de sal se removió con tres lavados sucesivos de H<sub>2</sub>O destilada. Las muestras se secaron y se pasaron nuevamente por un tamiz de 60 mesh.

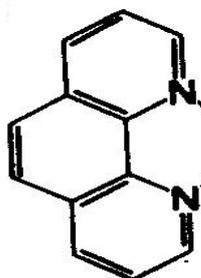
Luego de este tratamiento se procedió a la determinación de la superficie específica por el método del EGME (Eltantawy y Arnold, 1973 y 1974).

#### *Procedimiento*

Se colocó 1,0 g de muestra en recipientes de aluminio anteriormente tarados, se secaron hasta peso constante en un desecador con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> previamente evacuado. Se agregaron aproximadamente 2 mL de EGME a la muestra seca para formar un adsorbato. Se permitió el equilibrio por lo menos durante una hora. Las muestras fueron ubicadas en pesafiltros sobre un adsorbato formado por EGME-CaCl<sub>2</sub> y luego los pesafiltros se colocaron en desecadores para determinar la retención de equilibrio de EGME a temperatura ambiente. El desecador se evacuó con una bomba de vacío durante 45 minutos. Una vez alcanzado el peso constante se calculó el contenido de H<sub>2</sub>O higroscópica y el área superficial empleando el factor 2,86.10<sup>-4</sup> g de EGME necesarios para cubrir 1 m<sup>2</sup> de superficie, es decir cada molécula de EGME ocupa un área de 52 Å<sup>2</sup>.

Método de adsorción molecular de soluciones acuosas: 1,10-fenantrolina (OP)

El reactivo 1,10-fenantrolina (ortofenantrolina) usado es grado analítico y monohidratado. Su fórmula estructural es la siguiente:



La solubilidad en H<sub>2</sub>O es de 14 mmol/L, lo que determina una solución de pH 6,4.

#### *Procedimiento*

La adsorción de ortofenantrolina se llevó a cabo agregando a 0,1 g de suelo, 20 mL de solución de ortofenantrolina de 5 concentraciones diferentes (3 - 6 - 8 - 11 - 14 mmol.L<sup>-1</sup>) preparadas a partir de una solución saturada de 14 mmol/L, en frascos de 40 mL. Se agitaron los frascos durante 30 minutos y se dejaron en contacto, en reposo, durante 24 horas. Se tomó una alícuota del sobrenadante y se determinó colorimétricamente la ortofenantrolina por el color desarrollado con ión Fe<sup>2+</sup>, (formación del complejo ferroso), en presencia de NH<sub>2</sub>OH·HCl (monoclorhidrato de hidroxilamina) al 5% y buffer NaCH<sub>3</sub>COO/HCH<sub>3</sub>COO a pH 3,5. El área superficial de cada muestra se calculó por la cantidad de ortofenantrolina adsorbida en la formación de la monocapa, asumiendo que cada molécula de ortofenantrolina ocupa un área de 60 Å<sup>2</sup>.

Los resultados obtenidos para las determinaciones del área superficial específica por los tres métodos empleados se informan integrados en la **Tabla 2.3**.

#### 2.1.4.1.4 Resultados y discusión

Todas las determinaciones se refieren a suelo seco en estufa a 105 °C. En la **Tabla 2.3** se presentan los resultados del análisis granulométrico, la clase textural de cada suelo, la determinación del contenido de humedad y el área superficial específica.

El comportamiento mostrado por un suelo será la respuesta a la acción combinada de las distintas fracciones que interaccionan entre sí. La distinta significación de las diferentes fracciones granulométricas se debe al tamaño, cantidad y superficie específica de sus partículas.

Como ha sido informado por otros autores (Stolzy y Jury, 1982), (Helmy *et al.*, 1999a), (Ferreiro *et al.*, 2002) la superficie específica es importante para determinar la reactividad de los suelos y varía en forma inversamente proporcional al tamaño de las partículas.

**Tabla 2.3.-** Análisis granulométrico, clase textural, humedad y área superficial específica (Área Molecular correspondiente a N<sub>2</sub>:16,20 Å<sup>2</sup>, EGME: 52 Å<sup>2</sup>; ortofenantrolina: 60 Å<sup>2</sup>)

Suelo	Arena %	Limo %	Arcilla %	Clase Textural	Contenido de Humedad %	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) Fracción <2mm		
						B.E.T-N <sub>2</sub>	EGME	OP
<b>Ascasubi</b>	78,98	6,35	14,67	Arenoso-franco	2,29	17,60	49	58
<b>Bahía Blanca</b>	64,77	15,95	19,28	Franco-arcillo-arenoso	3,13	28,45	69	82
<b>Coronel Pringles</b>	52,64	21,10	26,26	Franco	3,83	34,50	88	105

La clase textural para cada suelo quedó definida por los diferentes porcentajes de arena, limo y arcilla que presentaron y se estableció según criterio ISSS (**Figura 2.3**).

Los elementos gruesos (arena) presentan poca reactividad, su superficie específica es baja y suelen ser resistentes a la meteorización. El predominio de elementos gruesos en un suelo hace que éste actúe como un tamiz frente al agua, a la que no es capaz de retener y por otro lado presenta escasas posibilidades para el suministro de

nutrientes. Si la fracción predominante es limo, los suelos presentan velocidad de infiltración baja, permeabilidad escasa y un almacenamiento de nutrientes medio. Un mayor porcentaje de la fracción arcilla implica una mejor fertilidad química, dependiendo de la mineralogía de las arcillas; presentando superficies específicas más altas, mayor capacidad de intercambio iónico y una considerable energía de retención de la humedad con baja permeabilidad. Los suelos con mayor porcentaje de minerales arcillosos tienen mayor porcentaje de humedad. Estas afirmaciones se verifican en los resultados de los análisis de estos tres tipos de suelos. Las muestras correspondientes a Coronel Pringles presentan mayor porcentaje de fracción arcilla, mayor contenido de humedad y mayor superficie específica.

Con respecto a los resultados obtenidos para las determinaciones del área superficial específica, el método B.E.T-N<sub>2</sub> mostró valores más bajos que los otros dos adsorbatos, lo que podría deberse al tamaño de la molécula adsorbida o a las dimensiones pequeñas de los microporos del suelo, lo cual los hace inaccesibles para la adsorción de la molécula de N<sub>2</sub>. Además la molécula de N<sub>2</sub> apolar, no está en condiciones de penetrar entre los espaciados que existen en las arcillas, en contraste con las moléculas polares. Esto puede ocurrir en suelos, con aluminosilicatos de red expandida del tipo montmorillonita e interstratificados illita/montmorillonita y también está influenciado por los cationes intercambiables que pueden estar presentes en la superficie. Un comportamiento semejante fue observado por otros autores, Acebal (1989) y Ferreiro *et al.*, (2002), para suelos de esta región y por Torres Sánchez y Falasca (1997), para otros suelos argentinos.

Cuando se trabajó con EGME y OP como adsorbatos, los valores de ASE obtenidos para estos suelos, fueron más altos que los encontrados con el método B.E.T-N<sub>2</sub>, ya que al ser moléculas polares pueden actuar como dispersantes y así cubrir las superficies tanto internas como externas de las partículas del suelo. Las áreas superficiales obtenidas con EGME presentaron la misma tendencia que con OP, si bien con valores levemente menores.

Bussetti y Ferreiro, (2006) informaron que algunos materiales adsorbentes pueden presentar una dependencia con el adsorbato usado. Si existe esa dependencia, pueden obtenerse diferencias en las áreas superficiales cuando se usan moléculas de distintos tamaños. Estas diferencias estarían más relacionadas con la energía de la reacción de adsorción, que con la geometría propia del adsorbato.

### 2.1.4.2 Análisis de propiedades químicas

#### 2.1.4.2.1 Análisis químico elemental

El análisis químico elemental informa sobre la composición química de un suelo por elementos. Para la aplicación de técnicas de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) en esa determinación, es necesario disolver la muestra y obtener una solución homogénea (Hossner, 1996). Los procedimientos más usuales para ello son: a) la fusión alcalina ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y b) la digestión ácida ( $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

En el procedimiento analítico general se usan dos muestras de 0,1 g de suelo, de las cuales una se atacó con  $\text{HF}$  al 48% y  $\text{HClO}_4$  al 60%, mientras que la otra se disgregó por fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro.

La muestra atacada con la mezcla ácida se utilizó para la determinación de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  por EAA.

La muestra fundida con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se utilizó para la determinación de  $\text{Si}^{4+}$ . La fusión se realizó en crisol de platino, hasta 900 °C, por aproximadamente 30 minutos, hasta que la mezcla fundida quedó cristalina. Se utilizó para ello un horno de vacío programable modelo Centurión VPM, marca NEY Dental International. La gran mayoría de los componentes del suelo son silicatos insolubles y a través de su fusión con el  $\text{CO}_3^{2-}$  forman silicatos solubles de Na lo que hace factible la determinación del elemento. Luego éstos se determinaron empleando un método analítico adecuado tal como la EAA. Detalles pormenorizados de los procedimientos técnicos han sido descritos por Jackson (1964). Los resultados se informan integrados en la **Tabla 2.5**.

#### 2.1.4.2.2 Determinación de componentes orgánicos del suelo (Materia orgánica)

El conocimiento del contenido de la materia orgánica (MO) presente en los suelos merece atención dada la importancia que ésta ejerce en el funcionamiento de los ecosistemas. Interviene de forma activa en la formación del suelo, condiciona su comportamiento en relación al crecimiento de las plantas y microorganismos al afectar el movimiento y almacenamiento de agua e influye fuertemente en la capacidad de intercambio de los suelos.

Los componentes orgánicos del suelo proceden de la acumulación de restos y residuos de plantas y animales, la descomposición de tejidos orgánicos, la degradación de moléculas orgánicas complejas y la reorganización de algunos productos de la degradación.

El concepto de materia orgánica incluye:

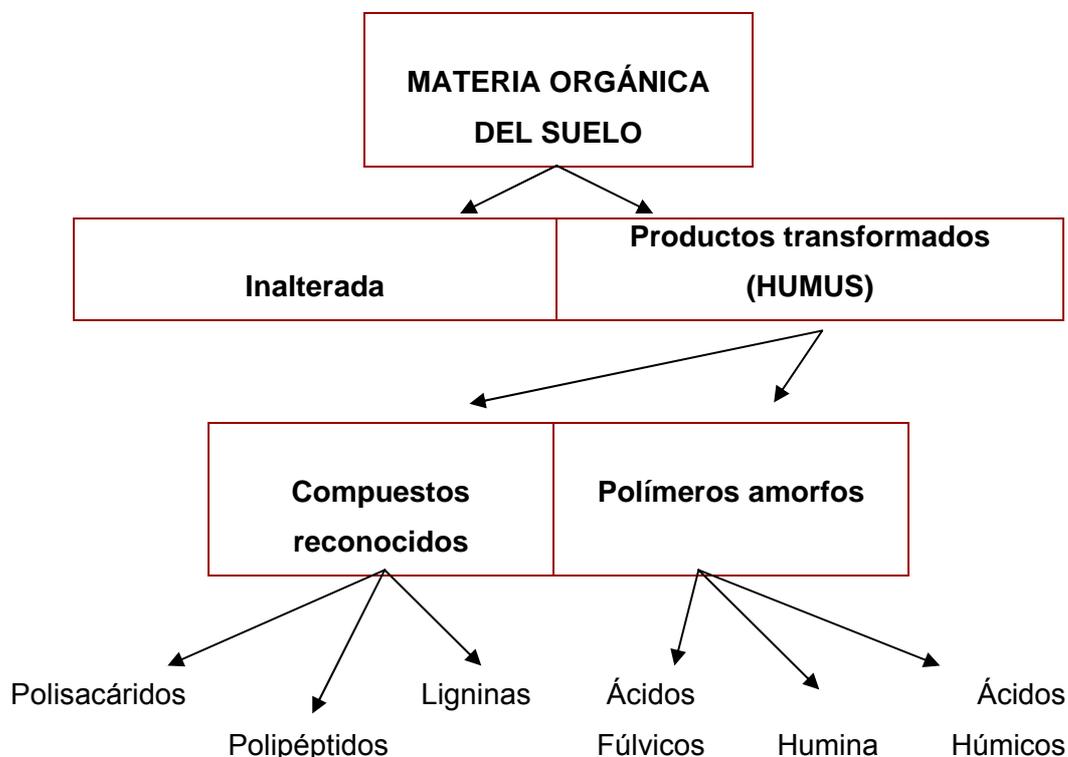
- Materia orgánica no humificada (inalterada): biomasa vegetal, animal y microbiana.
- Humus:
  - Sustancias no húmicas (compuestos reconocidos). Materiales orgánicos sencillos y de elevado peso molecular: aminoácidos, proteínas y polisacáridos.
  - Sustancias húmicas -humus en sentido estricto- (polímeros amorfos). No presentan características físicas y químicas específicas, tales como una composición elemental definida o un punto de fusión concreto. Son de color oscuro, con carga negativa, de carácter ácido, predominantemente aromáticas, hidrófilas, química-mente complejas y de elevado peso molecular (**Figura 2.5**). Los principales grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas son:

*Grupos ácidos:* carboxilo (-COOH), fenólico (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH).

*Grupos neutros:* alcohólico (-OH), éster (-COO-).

*Grupos básicos:* amina (-NH<sub>2</sub>) y amida (-CO-NH<sub>2</sub>).

El humus presenta carga eléctrica negativa dependiente del pH confiriéndole un considerable poder tampón al suelo. Las sustancias húmicas participan en reacciones de superficie formando complejos, ya sea directamente o a través de iones metálicos, influyendo tanto en la agregación de partículas de arcilla estructurando el suelo, como en la persistencia y degradación de plaguicidas, herbicidas u otros agentes agregados al mismo.



**Figura 2.5.-** Esquema de clasificación para la materia orgánica del suelo.

(adaptado de Mc Bride, 1994)

*Procedimiento*

La determinación del C-orgánico total de los suelos se realizó (después de eliminar  $\text{CO}_3^{2-}$ ) por combustión seca a 1.550 °C mediante la medición de  $\text{CO}_2$  producido, por absorción infrarroja utilizando un Analizador Automático de carbono marca LECO, modelo CR-12. Este método incluye todo el C elemental. Esta determinación fue realizada en el LANAIS N-15 (CONICET-UNS). Los resultados se informan integrados en la **Tabla 2.4**.

**2.1.4.2.3 Capacidad de Intercambio iónico**

Los procesos de intercambio catiónico y aniónico, que resultan de las interacciones de la fase sólida y líquida del suelo, dependen de las características cuali y cuantitativas de las partículas de los minerales arcillosos, de la materia orgánica y de los óxidos que componen el suelo. Se consideran equilibrios químicos reversibles y éstos pueden variar de acuerdo a las influencias ambientales que actúan sobre el suelo y que también regulan la disponibilidad de los microelementos.

Se entiende por capacidad de intercambio catiónico (CIC), a los procesos reversibles por los cuales las partículas sólidas del suelo adsorben cationes de la fase acuosa, desadsorbiendo simultáneamente cantidades equivalentes de otros cationes, estableciendo un equilibrio entre ambas fases. Estos fenómenos se deben a las propiedades específicas del complejo coloidal del suelo que presenta cargas electrostáticas y una gran superficie.

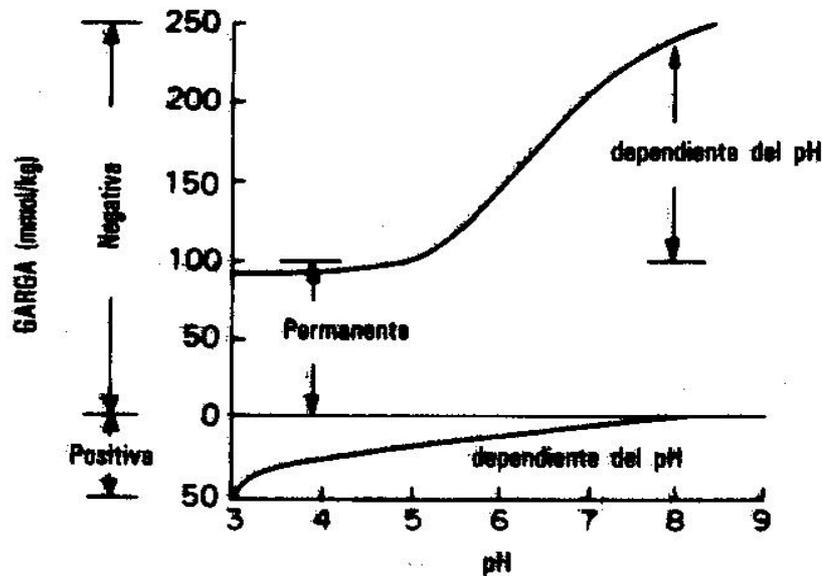
Los cationes cambiables del suelo son  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{H}^+$ . A la suma de los cationes ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$ ) cambiables se la denomina globalmente bases cambiables. En cambio a los iones  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{H}^+$  cambiables se los agrupa bajo el nombre de acidez cambiable. La suma de la acidez cambiable y de las bases cambiables es la denominada capacidad de intercambio catiónico.

Del mismo modo, la cantidad de aniones cambiables en los suelos depende de sus minerales, de la superficie, de las cargas del complejo coloidal y de las características de los iones presentes en la solución del suelo. Este tipo de intercambio se denomina intercambio aniónico (CIA).

Existen diferentes tipos de cargas electrostáticas en el complejo coloidal del suelo. Las cargas negativas denominadas permanentes se originan a través de los procesos de sustitución isomórfica en las estructuras de los filosilicatos. Mientras que las cargas denominadas variables surgen de acuerdo al pH del medio por lo que se las denomina también dependientes del pH.

La carga total del suelo es la suma algebraica de sus cargas positivas y negativas. La contribución de la carga permanente y la dependiente del pH es función, como ya se ha

expresado, de la composición del suelo y del medio iónico circundante. En la **Figura 2.6** se observa la relación entre tipo y cantidad de carga y el pH (Bohn, 1993).



**Figura 2.6.-** Cambio de las cargas positivas y negativas de los suelos con el pH

La CIC de una muestra de suelo, o de alguno de sus componentes expresa “el número de moles de iones con carga positiva adsorbidos que pueden ser intercambiados por unidad de masa seca, bajo condiciones dadas de temperatura, presión, composición de la fase líquida y una relación de masa-solución dada”. Un mol de carga positiva equivale a  $6,02 \cdot 10^{23}$  cargas de cationes adsorbidos. En unidades S.I. la CIC se expresa en centimoles de carga positiva por Kilogramo,  $\text{cmol}(+) \text{Kg}^{-1}$  o bien  $\text{cmol}_c \text{Kg}^{-1}$ .

La CIC depende de la superficie específica (ASE) y de la densidad de carga superficial ( $\sigma$ ). Ésta última se define como la cantidad de carga por unidad de superficie, generalmente se expresa como  $\text{cmol}$  de carga por  $\text{cm}^2$ . Entonces, si hay existencia de cargas permanentes (p) y cargas variables (v) la CIC estará dada por:

$$\text{CIC} = \sigma_p (\text{cmol}_c \text{m}^{-2}) \times \text{ASE}_p (\text{m}^2 \text{Kg}^{-1}) + \sigma_v (\text{cmol}_c \text{m}^{-2}) \times \text{ASE}_v (\text{m}^2 \text{Kg}^{-1}) \quad [2.8]$$

Dado que la carga neta procede de cargas permanentes y cargas variables, la CIC depende del pH, entonces se determina a un pH establecido: generalmente 7,0 y también 8,2. Los métodos más frecuentemente utilizados emplean como catión índice el  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{Ba}^{2+}$ . Podría usarse  $\text{NH}_4\text{COO-CH}_3$  a  $\text{pH} = 7$  pero presenta dos inconvenientes: el  $\text{NH}_4^+$  puede formar complejos de superficie de esfera interna con las arcillas 2:1 lo que provoca imprecisión en los resultados; por otro lado disuelve los  $\text{CO}_3^{2-}$ , si los hubiera, lo que falsearía los valores de las bases de cambio. Se prefirió usar el  $\text{NaCOO-CH}_3$  a  $\text{pH} = 8,2$  que no presenta estos inconvenientes.

### Procedimiento

Se pesaron 4 g de suelo, cantidad que se corresponde con la textura media o fina que presentaron las tres muestras de suelo en estudio (**Tabla 2.3**). Se corrigió por la humedad del suelo secado al aire. Se ubicó la muestra en un tubo de centrifuga y se agregaron 33 mL de  $\text{NaCOO-CH}_3$  1M (pH 8,2), agitando por 5 minutos. Se quitó el tapón y se centrifugó por 5 minutos a 1000 r.p.m. para que el líquido quede claro. Se decantó y se desechó el sobrenadante. Se trató al residuo en la misma forma tres veces más, desechando el líquido. Se agregaron 33 mL de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (al 95%), se tapó y agitó por 5 minutos, luego se destapó y centrifugó hasta que el líquido estuvo claro. Se decantó desechándose el líquido sobrenadante. Se lavó la muestra tres veces con cantidades iguales de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (33 mL). La conductividad eléctrica del tercer lavado fue menor a 40  $\mu\text{mhs/cm}$ .

Se reemplazó el ión  $\text{Na}^+$  adsorbido con tres porciones de 33 mL de  $\text{NH}_4\text{COO-CH}_3$  1M y se determinó la concentración de ión  $\text{Na}^+$  de los extractos combinados después de diluir a 100 mL. Los resultados se informan integrados en la **Tabla 2.4**.

#### 2.1.4.2.4 Reacción del suelo

La reacción de un suelo hace referencia al grado de acidez o basicidad del mismo, generalmente se expresa por medio de un valor de pH.

La acidez del suelo está determinada por la composición del mismo y por las reacciones de intercambio iónico y de hidrólisis que presentan los componentes inorgánicos y orgánicos existentes. Los componentes inorgánicos que deben considerarse son: los minerales de arcilla, los óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos, compuestos amorfos y ácidos solubles en suelos.

Con respecto a los minerales de arcilla, la carga permanente de los mismos es, como ya se ha expresado, un aporte a la CIC, aunque los grupos  $\text{SiOH}$  son ácidos tan débiles que, en el ámbito de un pH común en suelos, no producen cantidades apreciables de  $\text{H}^+$ . Casi todos los suelos tienen óxidos de  $\text{Al(III)}$  o  $\text{Fe(III)}$  y son éstos los que, con frecuencia, debido a su carga neta positiva, cubren los minerales arcillosos formando los denominados “coatings”/“cubrimientos” o directamente adsorbiéndose sobre ellos, modificando su capacidad de cambio.

La reacción del suelo se evaluó midiendo su pH, es decir el logaritmo negativo de la actividad de iones  $\text{H}^+$  en la suspensión. Este valor expresa la acidez activa del suelo, esto es, la cantidad de acidez que se encuentra en la suspensión en equilibrio con el suelo. Es una pequeña parte de la acidez total o acidez potencial del suelo, la que incluye a todos los  $\text{H}^+$  y  $\text{Al}^{3+}$  cambiables.

*Procedimiento*

La reacción del suelo se midió por métodos potenciométricos. Las determinaciones se efectuaron por duplicado sobre las tres muestras de suelo en estudio (fracción < 2mm) midiéndose el pH en H<sub>2</sub>O y en una solución de KCl 1M.

Método de medición del pH en H<sub>2</sub>O:

Para esta determinación pueden emplearse relaciones suelo seco:H<sub>2</sub>O 1:1 ó 1:2,5. Se utilizó una relación suelo:H<sub>2</sub>O de 1:2,5. Se añadieron, a una muestra de 10 g de suelo, 25 mL de agua destilada. Se dejó el suelo en equilibrio con el H<sub>2</sub>O y se agitó la suspensión obtenida a intervalos regulares durante 20 a 30 minutos. Se midió a continuación el pH, habiendo agitado en forma enérgica la suspensión inmediatamente antes de sumergir el electrodo.

Método de medición del pH en una suspensión de KCl:

Para esta determinación se usó una proporción suelo:KCl = 1:2,5. Se añadió a una muestra de 10 g de suelo, un volumen de 25 mL de KCl 1M, agitando el suelo durante una hora. Se midió luego el pH mediante un electrodo de vidrio. Los resultados se muestran integrados en la **Tabla 2.4**.

**2.1.4.2.5 Resultados y discusión**

En la **Tabla 2.4** se presentan los resultados de las determinaciones químicas efectuadas a los tres tipos de suelo.

**Tabla 2.4.-** Algunas propiedades químicas de la fracción <2mm

Suelo Fracción <2mm	CIC cmol <sub>c</sub> .Kg <sup>-1</sup>	Materia Orgánica %	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	ΔpH
<b>Ascasubi</b>	18,05	2,56	6,45	5,68	- 0,77
<b>Bahía Blanca</b>	19,55	2,65	6,80	5,92	- 0,88
<b>Coronel Pringles</b>	21,63	3,80	6,58	5,28	- 1,30

Los valores de pH observados nos indican la presencia de suelos débilmente ácidos con pHs cercanos a la neutralidad. Considerando ambos valores de pH, se puede calcular el denominado ΔpH; es decir:

$$\Delta\text{pH} = (\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}) \quad [ 2.9 ]$$

En suelos ácidos o neutros se observa una disminución del pH de aproximadamente 0,5 unidades en comparación con el medido en H<sub>2</sub>O ( $\Delta\text{pH}$  es negativo). El catión añadido desplaza al H<sup>+</sup> de la suspensión y compensa el efecto de dilución. El pH inferior es más cercano al valor en la solución del suelo y, por tanto, probablemente sea más representativo del valor de pH en el suelo.

Cuando un suelo tiene una carga neta positiva, la adición de una sal a la suspensión del suelo causa un aumento del pH ( $\Delta\text{pH}$  es positivo), en este caso el anión desplaza OH<sup>-</sup> intercambiables. Entonces el valor de  $\Delta\text{pH}$  es una indicación de la carga neta del suelo; como regla general, los suelos que presentan superficies con cargas constantes dan valores de  $\Delta\text{pH}$  negativos, ya que son cargas netas negativas, mientras que los suelos con cargas dependientes del pH pueden presentar cargas negativas, positivas o iguales a cero dependiendo de la carga neta superficial. Los resultados de  $\Delta\text{pH}$  de las muestras de suelo dieron valores negativos y pequeños, lo que nos indicaría presencia de carga superficial negativa. Como la carga negativa es aportada por los minerales arcillosos y la materia orgánica presente en los suelos, estos valores se pueden correlacionar con los niveles de MO (**Tabla 2.4**) y con los valores informados en el correspondiente análisis granulométrico (**Tabla 2.3**). A mayor presencia de minerales arcillosos y mayor contenido de MO mayor es el  $\Delta\text{pH}$  observado en los suelos.

Los resultados obtenidos para la CIC también presentan una correlación positiva con la presencia de materia orgánica y con el porcentaje de la fracción <2 $\mu\text{m}$ .

Es decir, a mayor porcentaje de MO y mayor porcentaje de fracción arcilla, mayor es la CIC (**Tabla 2.3** y **Tabla 2.4**).

Con respecto al aporte de la MO a la CIC, la formación de la carga en la materia orgánica es extensa y depende totalmente del pH. Está relacionada primordialmente con la disociación del H<sup>+</sup> de los grupos carboxilos (-COOH) y fenólicos (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH). La CIC depende también de la superficie total que presenten los minerales arcillosos expandibles y de acuerdo a la **Tabla 2.3** se puede observar un aumento de la CIC concordante con el aumento del área superficial específica calculado.

Entonces, se puede afirmar que, a mayor porcentaje de MO y mayor porcentaje de fracción arcilla, mayor es el ASE y mayor es la CIC.

En la **Tabla 2.5** se muestran los valores totales de los cuatro cationes metálicos estudiados [Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>] y los contenidos totales de Si<sup>4+</sup> y Al<sup>3+</sup> expresados como porcentaje del óxido correspondiente. Como el ión oxígeno es el anión más abundante en

los silicatos, los constituyentes elementales suelen expresarse como tanto por ciento de óxidos.

**Tabla 2.5.-** Contenidos elementales totales de la fracción <2mm

Suelo Fracción <2mm	Cu total % óxido CuO	Zn total % óxido ZnO	Mn total % óxido MnO <sub>2</sub>	Fe total % óxido Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si total % óxido SiO <sub>2</sub>	Al total % óxido Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Ascasubi</b>	0,30	0,14	0,12	4,77	77,40	7,38
<b>Bahía Blanca</b>	0,39	0,44	0,12	4,80	71,90	8,28
<b>Coronel Pringles</b>	0,07	0,02	0,12	4,30	62,80	6,72

Se incluyeron los niveles de Si<sup>4+</sup> y Al<sup>3+</sup> porque constituyen la base estructural de los aluminosilicatos presentes en los suelos. Las cantidades elementales totales incluyen los iones que se encuentran dentro de las celdas cristalinas de las diferentes fracciones: arena, limo y arcilla constituyendo formas de reserva, es decir, no inmediatamente disponibles para la solución del suelo.

En la **Tabla 2.6** se expresan estos resultados totales para los cuatro microelementos estudiados en mg.Kg<sup>-1</sup>, unidad equivalente a ppm.

**Tabla 2.6.-** Contenidos elementales totales de la fracción <2mm

Suelo Fracción <2mm	Cu total (mg.Kg <sup>-1</sup> )	Zn total (mg.Kg <sup>-1</sup> )	Mn total (mg.Kg <sup>-1</sup> )	Fe total (mg.Kg <sup>-1</sup> )
<b>Ascasubi</b>	161,5	386,3	1.426,0	30.086,0
<b>Bahía Blanca</b>	186,1	422,6	2.596,0	33.652,0
<b>Coronel Pringles</b>	153,4	282,3	3.481,0	35.310,0

Los valores obtenidos se corresponden adecuadamente a lo informado por Kabata Pendías (2001) para diferentes suelos del mundo. Estos niveles promedio se informaron en el **Capítulo 1**, secciones **1.1.1.2.1**, **1.1.1.2.2**, **1.1.1.2.3** y **1.1.1.2.4**.

## 2.2 Mineralogía de la fracción del suelo < 2µm

De los tres componentes texturales de un suelo, aquel denominado arcilla, que está constituido por partículas cuyo tamaño es <2µm, presenta características físicas y químicas tan peculiares que merece un análisis particular.

El término arcilla se usa para definir un producto natural originado a partir de la meteorización de las rocas, estando constituido principalmente por aluminosilicatos de origen secundario y por componentes accesorios, primarios, secundarios u orgánicos, en el cual radica gran parte de la actividad fisicoquímica del suelo (Besoain, 1985).

A su vez dentro de los aluminosilicatos existe una clase denominada filosilicatos que son, en general, los minerales dominantes de la fracción <2µm de los suelos. Estos minerales influyen fuertemente sobre las propiedades físicas y químicas de los mismos debido a la combinación de su muy pequeño tamaño de partícula, elevada área superficial específica, alta carga superficial, una capacidad única de intercambio y la posibilidad de presentar, alguno de ellos, fenómenos de contracción-expansión. Algunos filosilicatos son denominados expansibles porque adsorben H<sub>2</sub>O y cationes sobre las superficies internas dentro de la estructura del cristal. La expansión de estas superficies o superficies interlaminares les imparte una elevada capacidad de intercambio catiónico con respecto a filosilicatos no expansibles y a otros minerales secundarios presentes.

Entre las técnicas avanzadas de estudio de suelos se hallan las que determinan la naturaleza estructural que permite una identificación mineralógica (Goodman, 1980). El uso combinado de técnicas instrumentales resulta muy útil dado que los suelos presentan minerales de diferente tamaño de partícula y grado de cristalinidad debido a su origen y a los procesos de meteorización.

Para la determinación de los minerales de arcilla se deben descartar los métodos ópticos por el pequeño tamaño de las partículas. La difracción de rayos X (DRX) es la técnica más confiable en análisis mineralógico de suelos y sus fracciones y sigue siendo una de las técnicas más generalizadas para la identificación de los componentes cristalinos de los suelos. A veces es necesario complementar con métodos de análisis térmico, entre otros el análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG).

### 2.2.1 Análisis de Difracción de Rayos X

#### *Procedimiento*

Se realizó la caracterización de la mineralogía de la fracción <2µm de estos tres tipos de suelos mediante estudios de difracción de Rayos X. Los análisis se llevaron a cabo

sobre la muestra sin tratar (natural), sobre la muestra homoiónica con  $Mg^{2+}$  tratada con etilenglicol y sobre la muestra homoiónica con  $K^+$  sometida a un calentamiento previo hasta 550 °C.

Tanto la muestra natural, como aquellas sometidas a saturación con  $Mg^{2+}$  seguida de calentamiento a 550 °C se examinaron en el intervalo  $2^{\circ}$ - $32^{\circ}$   $2\theta$  usando un paso de  $0,01^{\circ}$  y un tiempo de conteo de 30s por cada incremento de  $2\theta$ , usando radiación  $CuK\alpha$  (1,5406 Å) con un voltaje de 36 kV y una corriente de 10 mA en un difractor Philips PW 1011/00. El porcentaje de los minerales arcillosos se determinó por medio de la intensidad de los picos de difracción. Esta determinación es de tipo semicuantitativa.

### 2.2.1.1 Resultados y discusión

En la **Figura 2.7** se muestra el difractograma correspondiente a la fracción  $<2\mu m$  del suelo Ascasubi; en la **Figura 2.8** se presenta el difractograma correspondiente a la fracción  $<2\mu m$  del suelo Bahía Blanca y en la **Figura 2.9** se muestra el difractograma correspondiente a la fracción  $<2\mu m$  del suelo Coronel Pringles.

Analizando la **Figura 2.7**, se observa en la muestra natural, la presencia de las líneas características del cuarzo en 3,35 Å y 3,31 Å. En 3,19 Å aparecen las reflexiones pertenecientes al grupo de los feldespatos. En cuanto a los minerales arcillosos se observa la presencia de illita, con reflexiones en 10 Å y de interestratificados illita/esmectita en el rango comprendido entre 10-15 Å. La muestra tratada con etilenglicol expande a un espaciado mayor, lo cual corresponde a esmectitas y cuando es calentada a 550 °C colapsa a 10 Å, lo que confirma la presencia de illita/esmectita. Las esmectitas presentes son de baja cristalinidad con una abundancia del 45%, hay illitas de regular cristalinidad en un 45% de abundancia y minerales interestratificados illita/esmectita en un 10% de abundancia, también pobremente cristalinos.

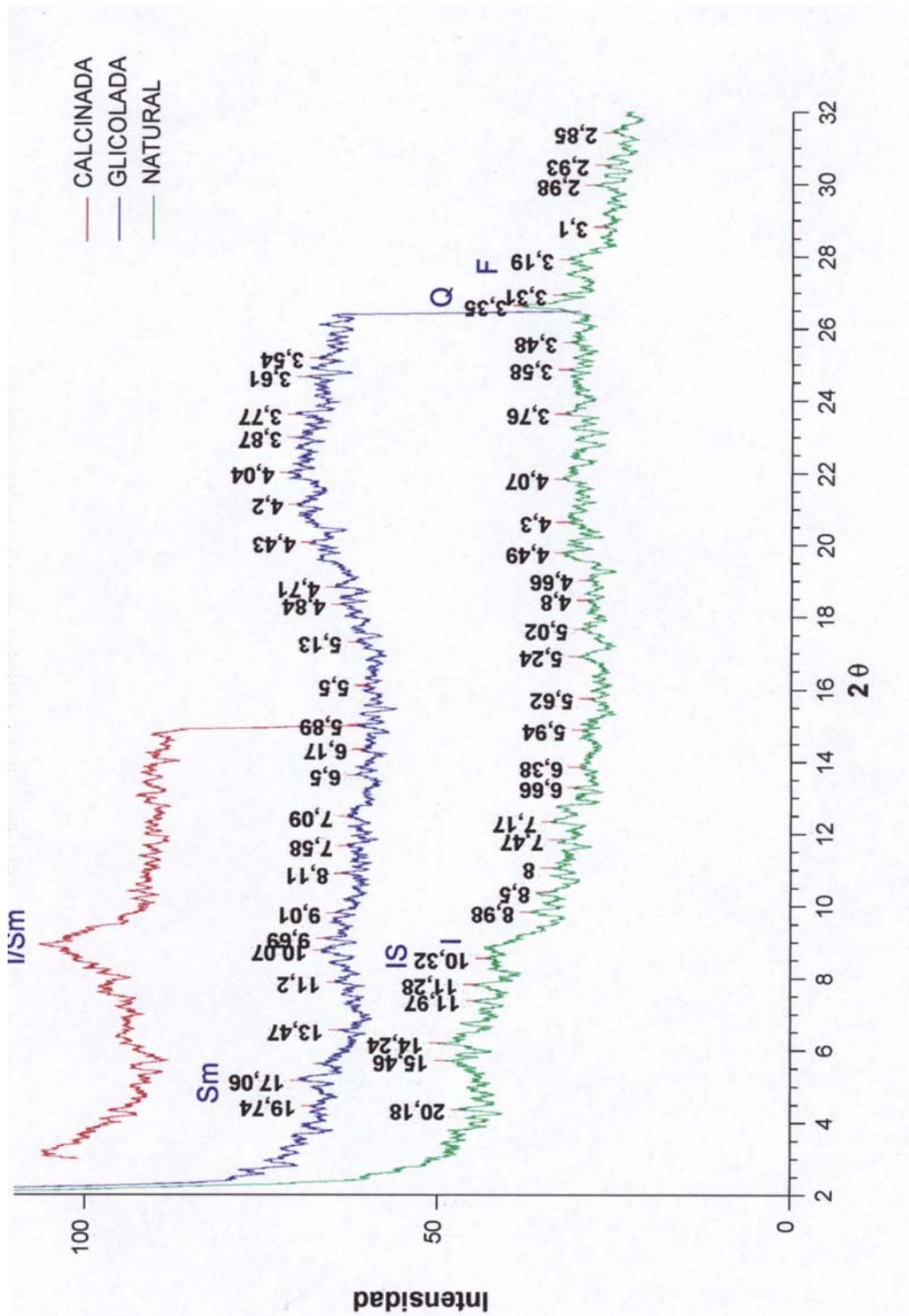


Figura 2.7.- Difractograma de la fracción <math><2\mu\text{m}</math>. Suelo Ascasubi

Observando la Figura 2.8 se ve en la muestra natural, la presencia de las líneas características del cuarzo en 3,34 Å. Aparecen las reflexiones pertenecientes al grupo de los feldspatos en 3,21 Å. Con respecto a los minerales arcillosos se observa la presencia de esmectitas con reflexiones en 13,83 Å y en 14,42 Å. Además, se presenta material interestratificado illita/esmectita en 11,14 Å.

La muestra tratada con etilenglicol asegura la expansión de esmectitas a 17,78 Å, mientras que las illitas permanecen en 10,01 Å. La muestra calcinada a 550 °C colapsa a 10 Å, confirmando la presencia de illita/esmectita.

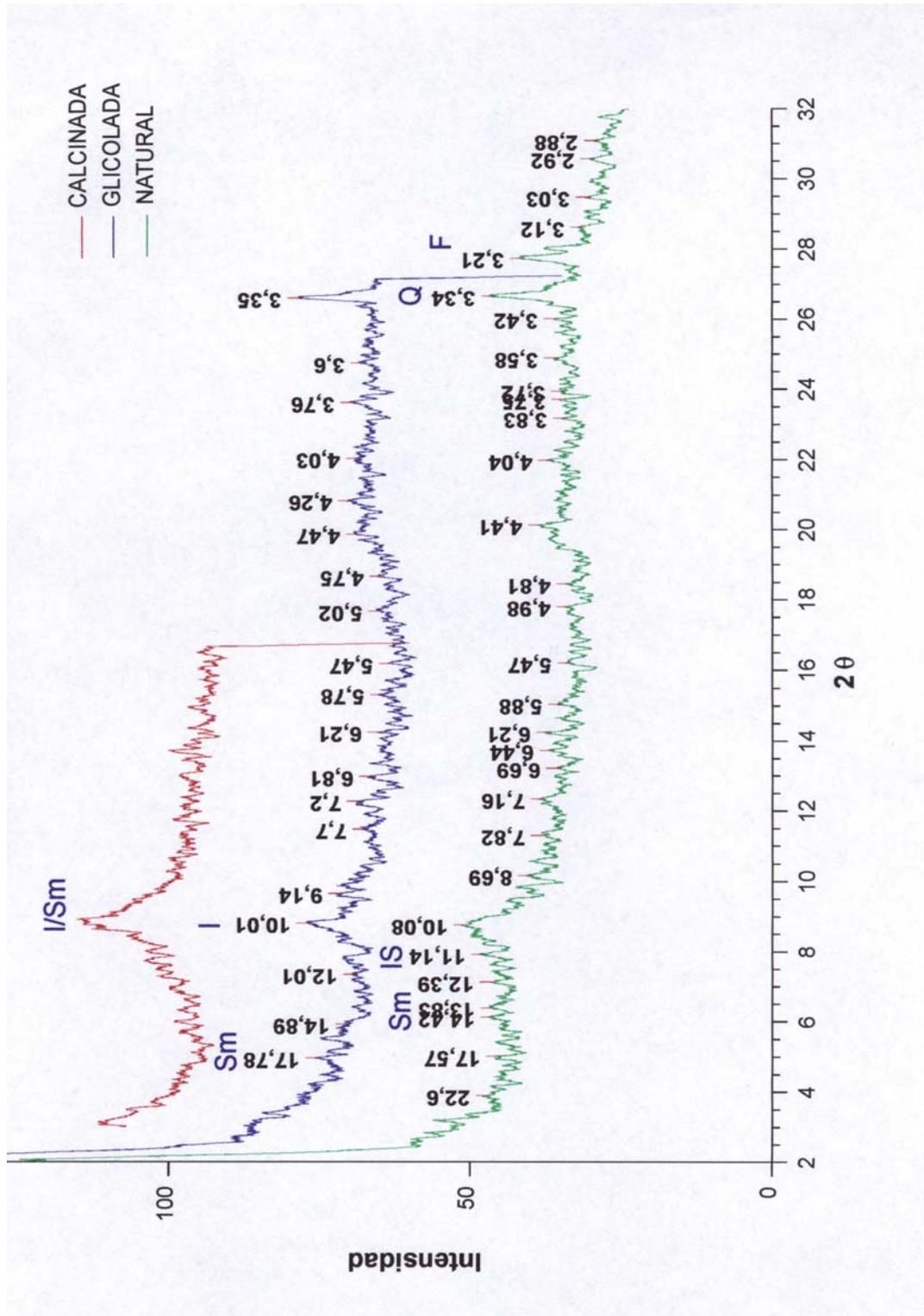


Figura 2.8.- Difractograma de la fracción <math><2\mu\text{m}</math>. Suelo Bahía Blanca

Las esmectitas son pobremente cristalinas con una abundancia del 30%, las ilitas son de buena cristalinidad en un 60% de abundancia, mientras que los minerales interestratificados aparecen en un 10% de abundancia, con baja cristalinidad.

Analizando la **Figura 2.9** se observa en el difractograma de la muestra natural, la presencia de las líneas características del cuarzo en 3,34 Å y 4,26 Å. Aparecen las reflexiones pertenecientes al grupo de los feldespatos en 3,21 Å. En cuanto a la presencia de minerales arcillosos se observa la reflexión en 10,08 Å, característica de ilita, interestratificados ilita/esmectita en 11,29 Å y esmectitas entre 12,75 - 13,73 Å. La muestra tratada con etilenglicol confirma la presencia de ilitas con reflexión en 10 Å y se ve en la muestra calentada a 550 °C ilita/esmectita. Se observan esmectitas de mala cristalinidad con una abundancia del 20%, ilitas de buena cristalinidad en un 75% de abundancia, así como minerales interestratificados en un 5 % de abundancia, de mala cristalinidad.

Para la identificación de los minerales arcillosos se utilizó el diagrama de flujo de la Serie U.S. Geological Survey-Bulletin 1563 (1980).

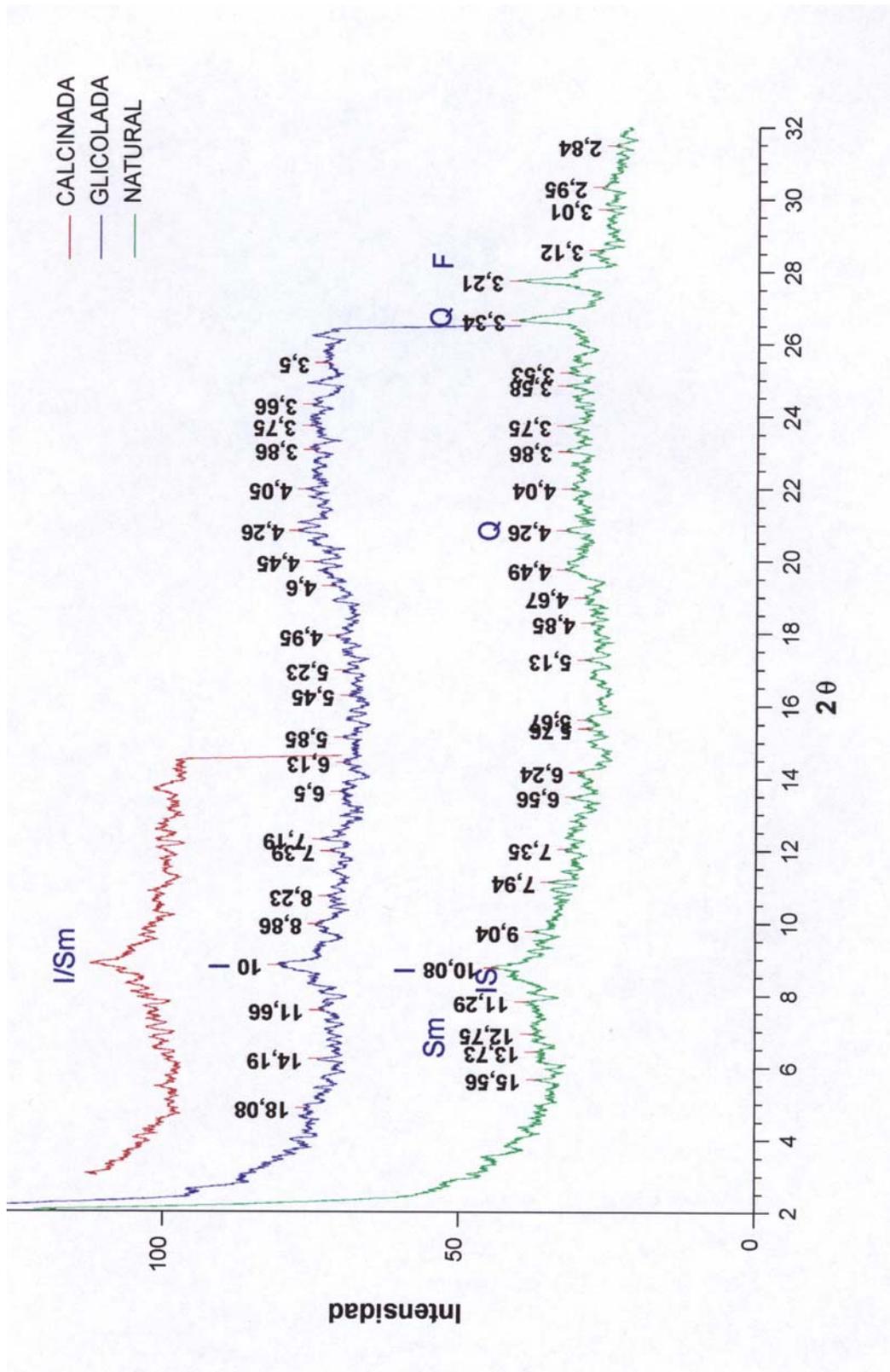
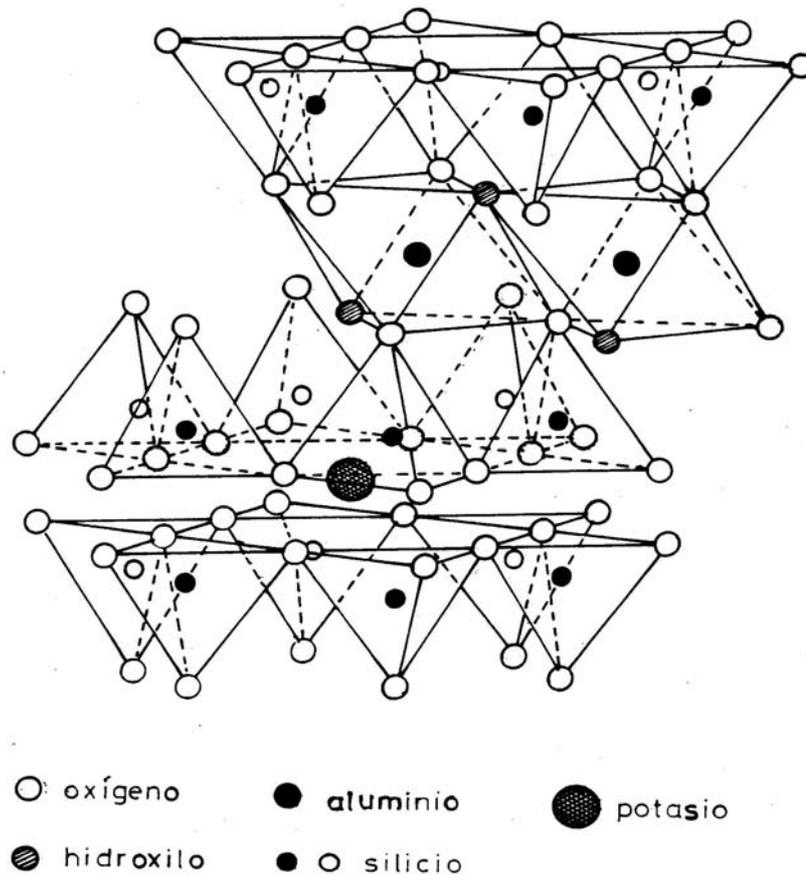


Figura 2.9.- Difractograma de la fracción <2µm. Suelo Coronel Pringles

Como conclusión se puede expresar que se observan en estos suelos materiales pobremente cristalinos tales como arcillas expandibles del grupo de las esmectitas y cantidades irregulares de interestratificados illita/esmectita. Se observan además minerales no arcillosos como cuarzo y feldspatos de Na. Se pudo identificar illita, confirmando que este tipo de arcilla se encuentra presente en suelos de nuestra región, como ha sido informado por Acebal *et al.*, (2000) para Molisoles y Entisoles (suelos aluviales) y para Molisoles y Aridisoles (esta Tesis). Las illitas se caracterizan por su alto contenido de  $K^+$  y una distancia basal de aproximadamente 10 Å, como se observa en la **Figura 2.10**.



**Figura 2.10.-** Diagrama de la estructura de una illita

Los iones  $K^+$  pueden ser intercambiados por otros cationes ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  e  $H^+$ ), también puede incorporarse  $H_2O$  entre las capas de los aluminosilicatos de modo que aumenta la distancia basal. Debido a que este intercambio comienza en el borde de los cristales, se forman capas parcialmente expandidas. Con mayor pérdida de  $K^+$ , algunas láminas pueden abrirse completamente, las illitas tienen una proporción más o menos alta de capas abiertas en los bordes y a mayor pérdida de  $K^+$  finalmente, láminas completa-

mente expandidas. En este último caso se puede hablar de una interestratificación illita/esmectita.

### 2.2.2 Análisis por Métodos Térmicos

Los diversos constituyentes del suelo experimentan reacciones térmicas y transiciones en rangos específicos de temperatura, cuando son sometidos a procesos de calentamiento, lo cual puede servir como una propiedad diagnóstica para su identificación y cuantificación. Algunas de estas reacciones, tales como la deshidratación y evaporación de H<sub>2</sub>O adsorbida, ocurren a bajas temperaturas (20-300 °C). Otras reacciones como la deshidroxilación (pérdida de OH<sup>-</sup> de la red cristalina) o la decarbonatación (conversión de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a CO<sub>2</sub>), usualmente ocurren a temperaturas más elevadas, generalmente por encima de 250 °C. Las reacciones térmicas pueden ser endotérmicas o exotérmicas y pueden estar asociadas con cambios de fase o cambios en la estructura del cristal. En ciertos rangos de temperatura pueden ocurrir interferencias debido a la presencia de materia orgánica, en particular en la región de deshidratación y/o deshidroxilación (200-500 °C) de los aluminosilicatos. El H<sub>2</sub>O puede estar presente en diversas formas y es retenida en los minerales del suelo con diferentes energías. El agua adsorbida en superficies externas e internas de las partículas minerales y las moléculas de H<sub>2</sub>O de hidratación de los cationes intercambiables son retenidas con menor energía y son rápidamente liberadas por calentamiento en regiones de baja temperatura. En cambio, el OH<sup>-</sup> está presente en posiciones fijas en el interior de la red cristalina y su remoción está acompañada por cambios irreversibles, de modo que es retenido con mayor energía y es liberado a temperaturas más elevadas. Debido a que la energía requerida para expulsar el OH<sup>-</sup> de la red cristalina varía según los diferentes minerales, la reacción de deshidroxilación ocurre en diferentes regiones de temperatura, esto posibilita la diferenciación entre los distintos minerales (Karathanasis, 2008).

Los métodos de análisis térmico pueden dividirse en dos grupos: los que miden cambios de peso debido a la pérdida o ganancia de sustancias gaseosas y aquéllos que miden cambios de energía en una fase sólida. Las variaciones de peso provocadas por la pérdida de agua, en sus diferentes formas, (incluyendo los grupos OH<sup>-</sup>), CO<sub>2</sub> o por ganancia de O<sub>2</sub>, se miden mediante el análisis termogravimétrico (ATG). Los cambios de energía asociados a las reacciones térmicas que experimentan las sustancias en calentamiento se determinan mediante el análisis térmico diferencial (ATD).

Antes de someter a la muestra a alguno de estos análisis, son indispensables dos condiciones, a) la muestra debe estar equilibrada a un contenido de humedad relativa determinada y b) debe corresponder a un tamaño granulométrico bien definido.

Dependiendo del propósito puede efectuarse el análisis con o sin su contenido de materia orgánica. En este caso se ha trabajado con la fracción  $<2\mu\text{m}$  de los tres tipos de suelo incluyendo su contenido de materia orgánica.

### 2.2.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG)

Se utilizó un sistema dinámico o de calentamiento continuo. La muestra se sometió a un aumento constante de temperatura, registrándose la pérdida de peso de manera automática; las pesadas se hicieron en caliente por lo que este sistema requiere el uso de una termobalanza. Es indispensable llevar la muestra previamente a equilibrio con una atmósfera de humedad relativa determinada. Para ello se utilizó una solución saturada de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  lo cual da una atmósfera con 56% de humedad relativa a 18 °C y de alrededor de 51,5% a 300 °C. Este método requiere mantener la muestra alrededor de 96 horas al vacío para obtener el equilibrio.

Las curvas termogravimétricas se representan ubicando el porcentaje de pérdida de masa en el eje de las ordenadas y la temperatura en el eje de abscisas. Las curvas termogravimétricas se designan como curvas de deshidratación.

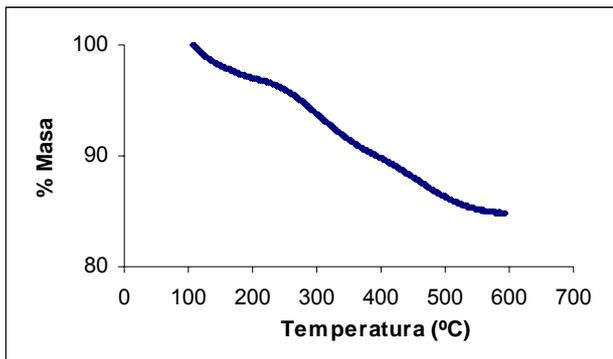
#### *Procedimiento*

Se utilizó un equipo Rigaku Thermoflex TG 8110 acoplado a una estación de análisis térmico (Thermal Analysis Station) TAS 100, con un ancho de escala para muestras de 20 mg, que se calentaron en el rango de temperatura de 20-800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Este equipo realiza los análisis termogravimétricos cuantificando la pérdida de masa.

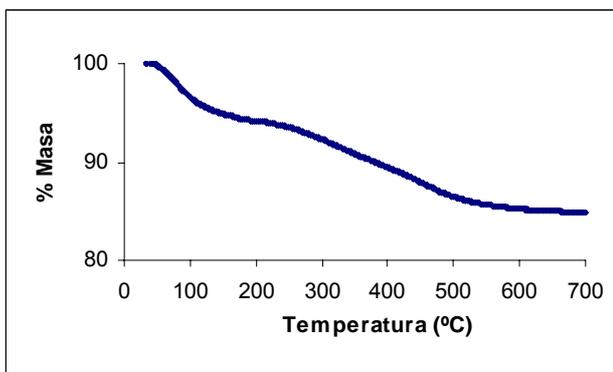
#### 2.2.2.1.1 Resultados

Los perfiles de ATG de la fracción  $<2\mu\text{m}$  de los suelos Ascasubi, Bahía Blanca y Coronel Pringles se observan en las **Figuras 2.11, 2.12 y 2.13** respectivamente.

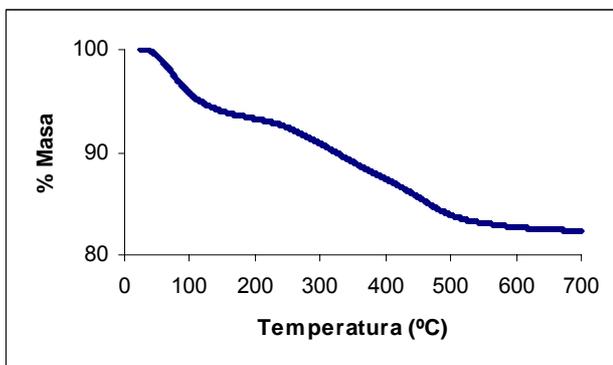
Con respecto a la muestra del suelo Ascasubi, a partir de una masa inicial de 20,92 mg, las pérdidas de masa correspondientes a la deshidratación ( $-\text{H}_2\text{O}$ ) fueron del 2,92% y 6,13% y a la deshidroxilación ( $-\text{OH}$ ) fue del 10%. La pérdida de masa total a 700 °C fue del 17,54 %. La pérdida del agua adsorbida ocurrió aproximadamente en el rango de temperatura de 50-150 °C, mientras que la pérdida del agua estructural se produjo en el rango de 150-600 °C.



**Figura 2.11.-**  
 Perfil de ATG de la fracción <math><2\mu\text{m}</math>.  
 Suelo Ascasubi



**Figura 2.12.-**  
 Perfil de ATG de la fracción <math><2\mu\text{m}</math>.  
 Suelo Bahía Blanca



**Figura 2.13.-**  
 Perfil de ATG de la fracción <math><2\mu\text{m}</math>.  
 Suelo Coronel Pringles

En el análisis de la muestra del suelo Bahía Blanca se observó que a partir de una masa inicial de 19,11 mg, las pérdidas correspondientes a la deshidratación ( $-\text{H}_2\text{O}$ ) fueron del 1,98% y 4,91% y a la deshidroxilación ( $-\text{OH}$ ) fue del 7,9 %. La pérdida de masa total a 700 °C fue del 14,39 %. La liberación del agua adsorbida ocurrió aproximadamente en el rango de temperatura de 50-160 °C, mientras que la pérdida del agua estructural se produjo en el rango de 160-600 °C.

En cuanto a la muestra del suelo Coronel Pringles, considerando una masa inicial de 19,35 mg, las pérdidas correspondientes a la deshidratación ( $-H_2O$ ) fueron del 2,45% y 5,13 % y la pérdida debida a la deshidroxilación ( $-OH$ ) fue del 9,46 %, lo que implica una pérdida de masa total a 700 °C del 16,62 %. La pérdida del agua adsorbida ocurrió aproximadamente en el rango de temperatura de 50-150 °C, mientras que la liberación del agua estructural se produjo en el rango de 150-600 °C.

### 2.2.2.2 Análisis térmico diferencial (ATD)

El ATD se basa en la observación y medida del calor absorbido o desprendido cuando un material experimenta cambios físicos o químicos al ser calentado o enfriado.

Si en un horno se calientan dos sustancias bajo las mismas condiciones, una capaz de experimentar cambios con la temperatura y otra térmicamente inerte, en tanto se produzca alguna reacción, se establecerá una diferencia de temperatura entre ellas. Tal diferencia se mide como una función de la elevación de la temperatura del portamuestra, a medida que la temperatura se eleva uniformemente desde 0 °C a 1000 °C.

La diferencia de temperatura entre la muestra de prueba que experimenta cambios físicos o químicos y el material inerte, generalmente  $Al_2O_3$ , se deben esencialmente a:

- reacciones endotérmicas en las que se absorbe calor durante la reacción; en los minerales arcillosos tales reacciones se deben a la evaporación del agua por deshidratación, a la deshidroxilación de los grupos  $OH^-$  estructurales o a cambios de fase;
- reacciones exotérmicas en las que se cede calor en la reacción, tales efectos se producen en la combustión de compuestos orgánicos, desarrollo de nuevas fases cristalinas y otros.

#### *Procedimiento*

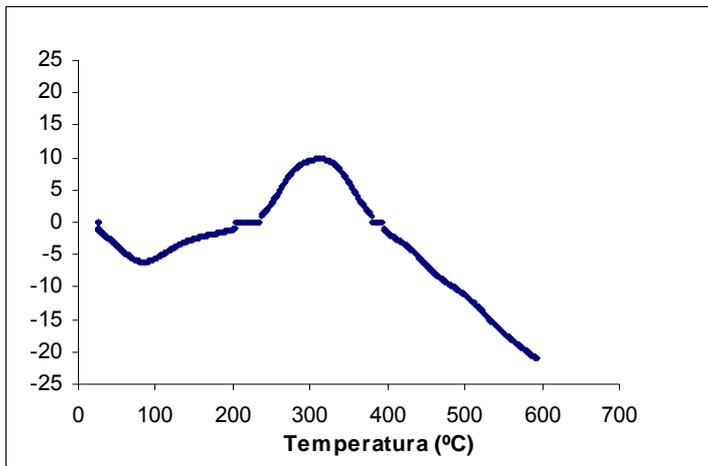
Se utilizó también el equipo Rigaku Thermoflex TG 8110 acoplado a una estación de análisis térmico (Thermal Analysis Station) TAS 100, con un ancho de escala para muestras de 20 mg, que se calentaron en el rango de temperatura de 20-800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Realiza análisis térmico diferencial, pero no lo cuantifica. El perfil muestra procesos exotérmicos y endotérmicos.

#### 2.2.2.2.1 Resultados

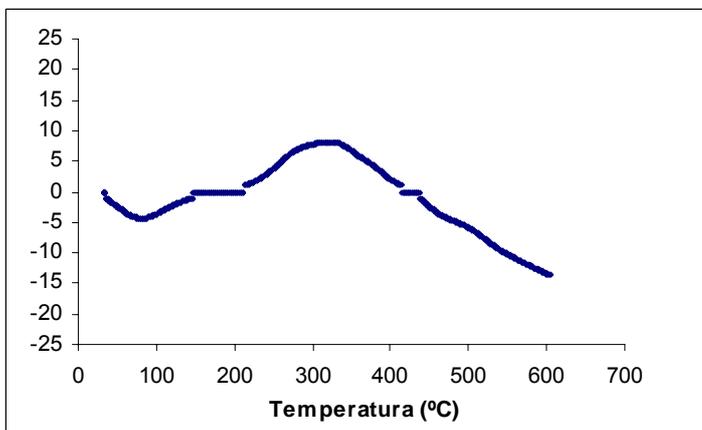
El perfil de ATD de la fracción  $<2\mu m$  del suelo Ascasubi se muestra en la **Figura 2.14**. El termograma comienza con un primer pico endotérmico a 82,8 °C y el siguiente a 146,5 °C, que apenas se detecta, ambos correspondientes a la liberación de agua

adsorbida. En este termograma se observa un pico exotérmico bien evidente a 306,4 °C debido a la presencia de materia orgánica.

En la **Figura 2.15** se muestra el perfil de ATD de la fracción <2µm del suelo Bahía Blanca. El termograma comienza con un pequeño pico endotérmico a 78,9 °C y el siguiente a 153,5 °C, que apenas se percibe, corresponden a la liberación de agua adsorbida. También se observa una fuerte reacción exotérmica a 321 °C por la presencia de materia orgánica.

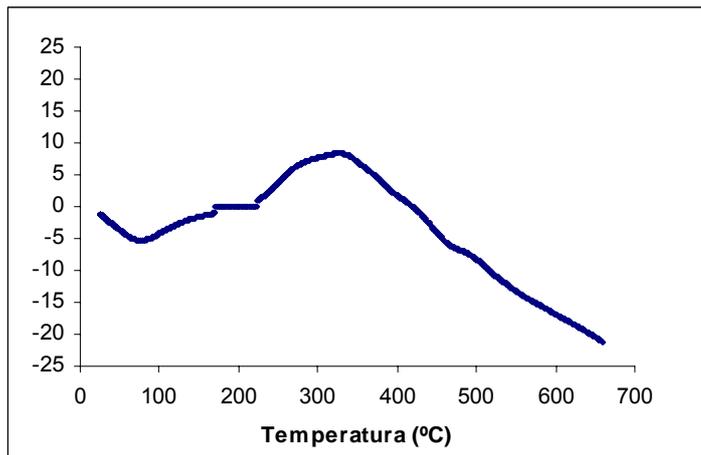


**Figura 2.14.-**  
 Perfil de ATD de la fracción <2µm.  
 Suelo Ascasubi



**Figura 2.15.-**  
 Perfil de ATD de la fracción <2µm.  
 Suelo Bahía Blanca

El perfil de ATD de la fracción <2µm del suelo Coronel Pringles se muestra en la **Figura 2.16**. El termograma comienza con un primer pico endotérmico a 75,4 °C y el siguiente a 127,8 °C, correspondientes a la liberación de agua adsorbida. Se observa, además, la presencia de un pico máximo exotérmico a 326,7 °C por la existencia de materia orgánica.



**Figura 2.16.-**  
Perfil de ATD de la fracción <math><2\mu\text{m}</math>. Suelo Coronel Pringles.

### 2.2.2.3 Análisis de los resultados

Para lograr la identificación mineralógica, las inflexiones asociadas con la pérdida de masa, en las curvas termogravimétricas fueron comparadas con minerales estandar de referencia dentro de rangos característicos de temperatura. Del mismo modo, los patrones de ATD proveyeron información adicional acerca de la identidad de los minerales presentes, mejorando así la calidad diagnóstica de los datos termo-analíticos.

En las tres muestras se observaron curvas de deshidratación, según ATG, común a ilitas y esmectitas. Los estudios de ATD confirmaron la presencia de estos minerales arcillosos, cuando en la región de menor temperatura, comprendida entre 50 y 250 <math>^{\circ}\text{C}</math>, se registró la pérdida de agua interlaminar y  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida que está asociada a fenómenos endotérmicos. En la muestra del suelo Coronel Pringles el pico observado a 127,8 <math>^{\circ}\text{C}</math> corresponde exactamente a ilitas. Este mineral arcilloso presenta un fenómeno térmico característico con una reacción endotérmica moderada, a una temperatura aproximada de 130<math>^{\circ}\text{C}</math>.

En la región de temperaturas intermedias (entre 300-700<math>^{\circ}\text{C}</math>) se observaron fenómenos exotérmicos ya que en estas muestras hay presencia de materia orgánica y la combustión del carbono se produce en ese rango de temperaturas, porque no se pudo trabajar en atmósfera inerte para impedir ese efecto en el proceso de calentamiento.

## ***Capítulo 3***

# **AGENTES COMPLEJANTES FOSFÓNICOS**

## **3 Agentes complejantes fosfónicos**

### **3.1 Introducción**

Los agentes complejantes poseen la acción potencial de alterar la especiación natural de los iones metálicos presentes en distintos sistemas tales como suelos o medios acuáticos y una vez allí influenciar su biodisponibilidad. La presencia en elevadas concentraciones puede conducir a la removilización de cationes metálicos de sedimentos y acuíferos, planteando consecuentemente un riesgo para las aguas subterráneas y aguas de consumo. La mayor parte de los agentes complejantes son lentamente biodegradados mientras que otros no lo son, por lo cual persisten en el medio ambiente, favoreciendo procesos de contaminación. Se han realizado estudios enfatizando la importancia de la complejación sobre la disponibilidad del metal, su remoción por la planta, toxicidad, transporte, adsorción, distribución y destino; del mismo modo los agentes complejantes también son afectados por la presencia de los metales lo cual resulta en diferentes reactividades de los complejos metal-agente complejante.

Los agentes complejantes han sido usados también en la agricultura para incrementar la disponibilidad y el transporte de nutrientes metálicos tales como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , para la extracción de metales de suelos contaminados; para movilizar metales contaminantes que comprometen los esfuerzos de la fitoremediación y para la remediación de sitios contaminados con metales.

A su vez, los iones metálicos son relevantes para la química medioambiental de todos los agentes complejantes. La presencia e identidad del ión metálico puede afectar la adsorción, precipitación, disolución asistida por ligandos, degradación térmica, fotodegradación y biodegradación de los agentes complejantes.

Los efectos ecotoxicológicos de éstos surgen de su habilidad para solubilizar iones metálicos tóxicos de los sedimentos y secuestrar iones metálicos nutrientes (Nowack, 2004; Nowack y Van Briesen, 2005; Nowack, 2008).

El comportamiento de los agentes complejantes en el medio ambiente ha recibido considerable atención desde hace más de 50 años. El ácido etilendiamino-tetraacético, está presente en concentraciones más elevadas que cualquier otro compuesto orgánico antrópico identificado en las aguas superficiales europeas (Reemtsma *et al.*, 2006).

Concentraciones ambientales, usos, biodegradación y toxicología de ácidos policarboxílicos (ácido oxálico) y aminopolicarboxílicos (ácido nitrilotriacético -NTA-, ácido etilendiaminotetraacético -EDTA- y el ácido dietilentriaminopentaacético -DTPA-) han sido

ampliamente investigados (Means y Alexander, 1981; Wolf y Gilbert, 1992; Sillanpää, 1997; Bucheli-Witschel y Egli, 2001; Nowack, 2002<sup>a</sup>).

Muchos de los estudios sobre la interacción de los agentes complejantes con el medio ambiente, en el sistema suelo, se han desarrollado analizando su uso como fertilizantes, del tipo de Fe(III)-EDTA o Fe(III)-EDDHA, (Álvarez-Fernández, 2000); en cambio, mucho menos se sabe acerca del destino y comportamiento de los ácidos fosfónicos y sus sales, los fosfonatos, en su interacción con el entorno.

Ya Westerback *et al.*, (1965) y Hendrickson (1967) alentaban la utilización de agentes complejantes fosfónicos porque se los consideraba tan efectivos y aún más que los compuestos que contenían grupos carboxílicos. Se demostró que éstos forman quelatos de excelente estabilidad (Martell, 1979). Estos ligandos fosfónicos poseen propiedades específicas que los distinguen de sus análogos carboxílicos, fundamentalmente, una de las peculiaridades es la inusual secuencia de estabilidad que presentan con metales de transición duros (Hein *et al.*, 2006).

También han sido descritas las propiedades complejantes de algunos ácidos fosfónicos aromáticos. Acebal *et al.*, (1993) informaron sobre la capacidad de complejación de metales de transición con algunos complejantes fosfónicos con diferentes heteroátomos en el anillo hexa-atómico.

Desde la década de 1990 la investigación sobre agentes complejantes en el medio ambiente se ha incrementado intensamente (Gledhill y Feijtel, 1992; Acebal *et al.*, 1993; Grassi *et al.*, 1998; Bucheli-Witschel y Egli, 2001; Hein *et al.*, 2007). Recientes trabajos discuten la química ambiental de los ácidos fosfónicos y de los fosfonatos, su toxicología y su valoración de riesgo (Jaworska *et al.*, 2002; Lesueur *et al.*, 2005). Esta significativa dedicación a su estudio se debe en parte, al uso propuesto de estos agentes complejantes para la remediación de suelos (Lestan *et al.*, 2008), tanto como para la extracción de metales en procesos de fitoremediación asociada a la complejación (Nowack *et al.*, 2006).

Por todo lo expresado, se ha decidido la aplicación de diferentes ácidos fosfónicos al sistema suelo. En particular sobre los suelos de nuestra región, con la finalidad de evaluar la capacidad extractante de microelementos metálicos, denominados también micronutrientes  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Si bien estos agentes complejantes se utilizaron con fines diagnósticos para la disponibilidad de los microelementos presentes, pueden ser considerados también como extractantes potenciales de metales pesados en suelos contaminados. La concentración y especiación de estos cationes en la solución del suelo depende, en parte de la concentración de los ligandos y de las constantes de estabilidad de los complejos metal-ligando. Además para la valoración del riesgo ambiental debe considerarse la fracción elemental esencial disponible y no la concentración total presente en el sistema.

En este **Capítulo** se efectuará la más completa caracterización de los agentes complejantes fosfónicos empleados sobre los suelos bonaerenses.

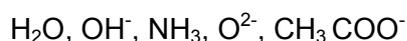
### 3.2 Compuestos de coordinación

La interacción entre cationes metálicos con moléculas o iones que contienen pares de electrones libres es lo que se denomina, en forma somera y sencilla, formación de compuestos de coordinación o compuestos complejos, donde se establece un enlace tipo ácido-base de Lewis. El catión o átomo metálico central (ácido de Lewis, es decir, aceptor de pares electrónicos) es frecuentemente un elemento de transición con capas “d” parcialmente ocupadas. Los compuestos coordinantes son los ligandos, iones o moléculas polares (bases de Lewis, es decir, donador de pares electrónicos), que pueden ocupar una, dos, tres o más posiciones en la esfera de coordinación interna del ión central y son referidos como ligandos monodentados, bidentados o multidentados. En la **Tabla 3.1** se listan algunos de los ligandos más comunes.

**Tabla 3.1.-** Algunos importantes ligandos

---

Monodentado:



Bidentado:



Tridentado:

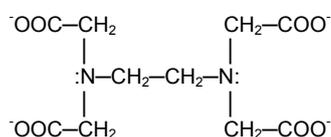


Tetradentado:



Hexadentado:

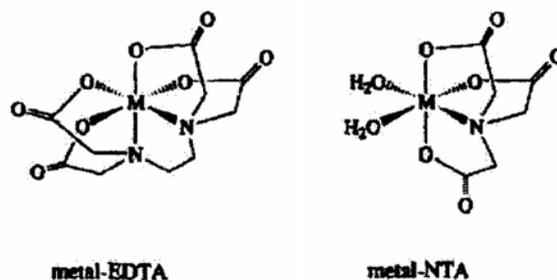
Anión etilendiaminotetraacetato:



La formación de complejos con ligandos multidentados se denomina quelación y los complejos así formados son los quelatos. Estos agentes pueden formar complejos más estables que los ligandos monodentados afines, lo que se denomina efecto quelato. Los estudios termoquímicos de la formación de complejos en solución acuosa demuestran que en casi todos los casos, el efecto quelato se debe a un cambio de entropía más favorable

para la formación del mismo, a través de una estabilización termodinámica adicional, (Brown *et al.*, 2004).

Haciendo estudios cristalográficos de agentes complejantes, Nowack y Van Briessen (2005) demostraron que la interacción con los cationes conduce a la formación de anillos quelatos de varios miembros, según se muestran, a modo de ejemplo, en la **Figura 3.1**.



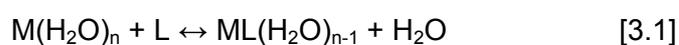
**Figura 3.1.-** Estructura octaédrica ideal para los complejos metal-EDTA y metal-NTA

### 3.2.1 Complejos de esfera externa y de esfera interna

La estabilidad de los complejos usualmente se incrementa con la carga creciente y/o el radio decreciente de los cationes para un ligando dado, o de los ligandos para un catión dado.

- Los complejos de esfera externa o pares iónicos, involucran la asociación de un catión hidratado y un anión, enlazados por fuerzas electrostáticas de largo alcance; esta asociación es débil, transitoria y no suficientemente intensa para que el anión desplace las moléculas de H<sub>2</sub>O que están en inmediato contacto con el catión. El catión acuocomplejo muestra una región primaria, con moléculas de agua en contacto, en un número de coordinación 6 o 4 rodeando al catión y una envoltura secundaria con moléculas de agua alejadas del catión.

- Los complejos de esfera interna involucran importantes enlaces covalentes entre el catión y el ligando y son generalmente más intensos (con mayores valores de  $K_{\text{asociación}}$ ) que los complejos de esfera externa. Como los cationes multivalentes son acuocomplejos, son en sí mismos complejos de esfera interna. Para formar un complejo de esfera interna con otro ligando, éste debe desplazar una o más moléculas de H<sub>2</sub>O coordinantes, formando así un enlace de carácter covalente. Este proceso puede ser escrito de acuerdo a la siguiente ecuación:



En general, los cationes forman complejos de esfera interna con un ligando dado, según su carga aumenta y su radio disminuye, es decir, cuánto mayor es el potencial iónico del catión, más covalente y más intenso será el enlace en el complejo de esfera interna. El

concepto de electronegatividad ayuda a explicar la estabilidad de los complejos que tienen carácter de esfera interna. Los átomos con elevada electronegatividad (por encima de 2) son bases de Lewis, no metales y potenciales ligandos, mientras que los átomos con electronegatividad menor que 2 son cationes metálicos y ácidos de Lewis. El enlace en los complejos de esfera interna depende, en parte, de la diferencia de electronegatividades entre el catión y el ligando, cuando se ha formado el complejo (Pauling, (1966) en Langmuir, 1997).

### 3.2.2 Relaciones catión metálico-ligando en los complejos

Como regla general los cationes metálicos son apreciablemente más pequeños que los ligandos con los cuales forman complejos. El número máximo posible de ligandos que rodean y se enlazan a un catión dado en un complejo es igual al máximo número de coordinación del catión con respecto a ese ligando.

En el número de coordinación de un ión metálico suele influir el tamaño relativo del ión metálico y de los ligandos que lo rodean. A medida que aumenta el tamaño del ligando, disminuye el número de los mismos que consiguen coordinar con el ión metálico. Entonces, los ligandos que transfieren carga negativa considerable al metal central, también reducen los números de coordinación.

El radio del oxígeno ( $O^{2-}$ ) aproximadamente iguala al radio del  $OH^-$  y al de la molécula de agua ( $H_2O$ ), por lo tanto para los tres el número de coordinación máximo es similar (Langmuir, 1997).

### 3.2.3 Ácidos-bases-duros-blandos de Pearson

Para predecir la factibilidad de las reacciones químicas en suelos se necesitan datos termodinámicos lo más completos posibles. Esos datos no siempre están disponibles. R.G. Pearson ideó un método empírico, cualitativo, muy eficaz para la predicción de reacciones químicas, que se conoce como el concepto ácido-base-duro-blando (ABDB). Propuso que los ácidos y bases de Lewis podían clasificarse como “duros” o “blandos” y demostró que una reacción procede cuando se aparea el ácido más blando con la base más blanda y el ácido más duro con la base más dura. Se dividieron los ácidos y bases de Lewis como sigue (**Tabla 3.2**):

**Tabla 3.2.-** Clasificación de algunos ácidos y bases en duros, intermedios y blandos según Pearson (1973)

Lón	Clasificación ABDB
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $Mg^{2+}$ , $Si^{4+}$ , $Ca^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $K^+$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$	Ácidos duros
$Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Fe^{2+}$	Ácidos intermedios
$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Hg^+$	Ácidos blandos
$F^-$ , $O^{2-}$ , $OH^-$ , $H_2O$ , $CO_3^{2-}$ , $NH_3$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ , $R-NH_2$ , $R-OH$ , $R-O^-$ , $R-COO^-$ , $R-PO_3^{2-}$	Bases duras
$Br^-$ , $N^{3-}$ , $NCS^-$ , $Cl^-$	Bases intermedias
$I^-$ , $S^{2-}$ , $P^{3-}$ , $CO$ , $SCN^-$	Bases blandas

- Ácidos duros: Comprenden la mayor parte de los iones metálicos de la tabla periódica. Se caracterizan por su pequeño tamaño, baja electronegatividad y, en muchos casos, por tener alta densidad de carga. Tienden a formar enlaces electrostáticos cuando los ligandos son duros y los cationes son mono y divalentes. Los complejos disminuyen generalmente en estabilidad según decrece la dureza del ligando (Langmuir, 1997).

- Ácidos blandos: Tienen mayor tamaño, baja densidad de carga y están entre los elementos metálicos de más alta electronegatividad. Por su menor densidad de carga, se polarizan con facilidad y tienden a formar enlaces covalentes.

- Ácidos intermedios: Tienen valores intermedios de densidad de carga. El estado de oxidación se convierte en un factor crucial para determinar la dureza. El ión Cu(I), con una menor densidad de carga se clasifica como blando, mientras que el ión Cu(II) con una densidad de carga mayor, se considera intermedio. El Fe(III) hidratado, con más alta densidad de carga, se asigna a la categoría de duro, mientras que el ión ferroso Fe(II) se clasifica como intermedio.

- Bases duras: Son ligandos, átomos donores de electrones, con densidad de carga relativamente grande.

- Bases blandas: Ligandos del tipo de los no metales menos electronegativos. Selectivamente se enlazan con ácidos blandos, o sea cationes metálicos de gran radio y baja carga.

- Bases intermedias: Con propiedades de borde entre las bases duras y blandas.

El concepto ABDB se aplica en geoquímica y en edafología, ya que los elementos litofílicos metálicos son ácidos duros que prefieren la base dura oxígeno, ya sea como ión óxido ( $O^{2-}$ ) o como un oxianión ligado a oxígeno, como el  $SiO_4^{4-}$ ; también encontramos el ácido duro Fe(III) con la base dura óxido en la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ ).

### 3.3 Ácidos fosfónicos

Los ácidos fosfónicos son agentes complejantes antrópicos que contienen uno o más grupos  $R\text{-C-PO(OH)}_2$  y se caracterizan por presentar un estable enlace covalente C-P.

El enlace directo C-P es química y térmicamente muy inerte, dando como resultado que la mayor parte de los compuestos organofosfónicos sean resistentes a la hidrólisis química y a la descomposición térmica. La energía de enlace de la unión C-P ha sido calculada en  $62 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . La fuerza del enlace no es significativamente diferente a otras energías de enlace, pero presenta mayor energía de activación (Ternan *et al.*, 1998). Los aniones correspondientes se denominan comúnmente fosfonatos. Éstos muestran una elevada tendencia a coordinar iones metálicos (Nowack, 2004). La introducción de un grupo amino ( $\text{-NH}_2$ ) en la molécula para obtener  $R\text{-NH}_2\text{-C-PO(OH)}_2$  incrementa la capacidad de enlace del metal al grupo fosfonato.

Los aminofosfonatos más comúnmente usados presentan propiedades similares y estructuras análogas a los bien conocidos aminopolicarboxilatos (APCs), cuyo destino y comportamiento ambiental han sido reportados por la literatura. Sin embargo, tanto las propiedades como las posibles estructuras de los aminofosfonatos, son menos descritas debido a la carencia de métodos seguros, específicos y sensibles para su determinación en concentraciones traza en sistemas naturales (Jaworska *et al.*, 2002; Gledhill y Feijtel, 1992 y Nowack, 2003a).

Los denominados polifosfonatos son compuestos que contienen más de un grupo fosfónico y los aminopolifosfonatos presentan además, uno o más grupos  $\text{-NH}_2$ .

Un examen estructural de estos ácidos muestra que tienen posibilidades potenciales de fuertes propiedades quelantes, debido a las funciones donoras dadas por los átomos de O de los grupos  $\text{-PO}_3\text{H}_2$  y de los átomos de N de los grupos amino, en los ácidos amino alquilfosfónicos, por lo que su característica específica es debida al incremento del número de átomos donores (Acebal *et al.*, 1993). Son capaces de complejar iones metálicos esenciales y metales tóxicos ya que contienen grupos donores para el enlace coordinado (Kilyén *et al.*, 2002; Nowack, 2004).

Además presentan una fuerte interacción con diversas superficies a través de procesos de adsorción, disolución de minerales, removilización de metales, precipitación e

inhibición de la precipitación de minerales. Experimentan fenómenos de degradación del tipo fotodegradación, degradación química y degradación durante procesos de oxidación.

Estos agentes complejantes tienen un amplio ámbito de aplicaciones técnicas e industriales, que incluyen sistemas de enfriamiento de aguas; tratamiento de aguas para calderas; inhibición de la corrosión; el acabado metálico (porque complejan metales-traza presentes como impurezas); perforación petrolera (en particular en pozos petrolíferos off-shore, por la inyección de agua de mar); en la producción textil, de pulpa y de papel, donde complejan metales pesados en soluciones blanqueadoras libres de  $\text{Cl}_2$  ya que podrían inactivar los peróxidos; operaciones de limpieza y lavandería industrial e institucional; recuperación de minerales y en la agricultura (Nowack y Stone, 2000; Nowack, 2003). En medicina son usados para complejar y transportar radionucleídos en el tratamiento del cáncer óseo y en enfermedades relacionadas al metabolismo del calcio (es muy baja la toxicidad de los fosfonatos para los seres humanos). Los fosfonatos son también potentes inhibidores de la precipitación y crecimiento mineral (De Klerk *et al.*, 1992; De Witt *et al.*, 1996). Un importante uso industrial se da en las aguas de enfriamiento, sistemas de desalinización y en los yacimientos petrolíferos para inhibir la formación de incrustaciones, por ejemplo la precipitación de  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{CaCO}_3$  (Kan *et al.*, 2005). En formulaciones detergentes, los fosfonatos son usados como una combinación de agente complejante, dispersante, inhibidor de incrustaciones y estabilizador de blanqueo (Nowack y Van Briesen, 2005). Estos compuestos son efectivos agentes complejantes para iones metálicos di y trivalentes, siendo además inhibidores del crecimiento cristalino. Son completamente estables a elevadas temperaturas, presiones y pH extremos y en presencia de oxidantes. Tienen una fuerte carga aniónica, gran solubilidad en sistemas acuosos y compatibilidad con otros componentes.

Debido a su excelente solubilidad en agua y estabilidad, son frecuentemente agregados a los productos de limpieza y lavandería para efectuar la secuestración de metales, también encuentran aplicación en el tratamiento de aguas residuales, durante la floculación (poseen funcionalidad necesaria como un agente modificador de lodos para producir un lodo fluído, no adherente) y como inhibidores de la corrosión en procesos industriales de enfriamiento de aguas y ebullición (Jaworska *et al.*, 2002).

En muchas de estas aplicaciones la carga molecular, el nivel de protonación y la habilidad para unir iones metálicos son fundamentales (Stone, 2002). Si bien estos compuestos son ampliamente usados en las industrias, su interacción con rocas, suelos o sus fracciones está aún pobremente comprendida. Muchos de ellos son buenos complejantes de los metales de transición en sistemas puros pero en sistemas complejos como es el suelo, donde además, algunos de estos elementos participan en procesos de

nutrición y/o contaminación, el comportamiento que presentan no es bien conocido (Kan *et al.*, 2005).

Los más importantes agentes complejantes fosfónicos, en particular polifosfónicos y aminopolifosfónicos, han sido utilizados en este estudio.

### 3.3.1 Propiedades fisicoquímicas generales de los ácidos fosfónicos

Las propiedades generales de HEDP, NTMP, EDTMP y DTPMP, según Gledhill y Feijtel (1992), Landner y Walterson (1993), Monsanto (1998) y Solutia (2005) se presentan en la **Tabla 3.3**.

**Tabla 3.3.-** Propiedades generales de los ácidos fosfónicos

Parámetro	HEDP $C_2H_8O_7P_2$	NTMP $C_3H_{12}NO_9P_3$	EDTMP $C_6H_{20}N_2O_{12}P_4$	DTPMP $C_9H_{28}N_3O_{15}P_5$
Masa molecular (g/mol)	206	299	546	573
Solubilidad en agua (mg/L)	>100	>100	>100	>100
Presión de vapor (20°C) (Pa)	$5,86 \times 10^{-9}$	$9,14 \times 10^{-10}$	$9,1 \times 10^{-10}$	$9,41 \times 10^{-10}$
Punto de Fusión (°C)	88,0	90,3	90,3	90,3
pH de la solución al 1% a 25°C	<2	<2	6,0-8,0	<2
Temperatura de Congelación (°C)	-25	-15	-14	-25
Riesgos generales y precauciones de seguridad	Piel Ojos Ingestión	Piel Ojos Ingestión	Piel Ojos	Piel Ojos Ingestión Tracto respiratorio

Estos ácidos fosfónicos se caracterizan por ser compuestos no volátiles, altamente solubles y estables en agua, pobremente solubles en solventes orgánicos. Son sustancialmente más ácidos que los correspondientes ácidos carboxílicos. Por la naturaleza más polar de la entidad ácido fosfónico, éstos se concentran más favorablemente en la fase acuosa (Franz, 1999). Los fosfonatos generalmente presentan su mayor afinidad por los iones metálicos cuando están presentes como especies completamente disociadas (en soluciones altamente alcalinas).

### 3.3.2 Características particulares

#### 3.3.2.1 Ácido 1-hidroxietano -1,1- difosfónico (HEDP)

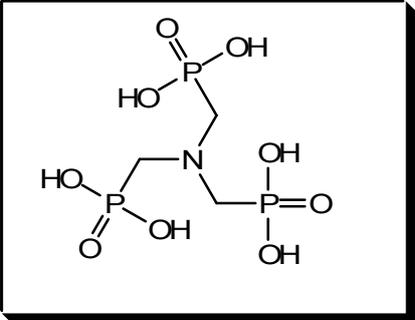
Acronimias	Otras Acronimias	Fórmula estructural
<p><b>HEDP</b>                      Ácido                      1-hidroxietano                      -1,1- difosfónico</p>	<p>HEDPA</p>	

El ácido fosfónico HEDP presenta una poderosa habilidad de enlace y ha sido usado para la purificación y tratamiento de aguas, extracción de iones metálicos y diversas aplicaciones en la industria farmacéutica. También, el HEDP ha mostrado ser un efectivo complejante de  $\text{Ca}^{2+}$  y es usado para inhibir el crecimiento de cristales de  $\text{CaCO}_3$  en la industria del petróleo (Kan *et al.*, 2005).

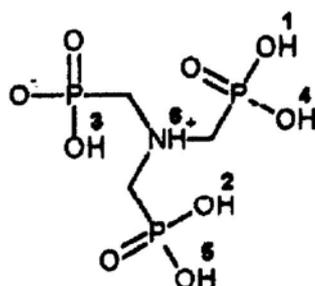
La estructura P-C-P asegura estabilidad frente al calentamiento y a la mayor parte de los reactivos químicos así como una completa resistencia a la hidrólisis enzimática (Maczak-Jon *et al.*, 2005). Su fuerte capacidad de enlace se asocia con la presencia de los dos grupos fosfónicos ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) cargados negativamente y de un tercer grupo potencialmente donador que se ubica en el -OH de la función alcohol. La movilidad y flexibilidad de los dos grupos fosfónicos permite al ligando acomodar iones metálicos con diversos radios iónicos (Bouhsina *et al.*, 2004).

Los grupos fosfónicos, además, pueden formar complejos en soluciones ácidas, debido a la presencia de un átomo de O donador adicional en el grupo fosfónico ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) y a la aparente facilidad con la cual el grupo fosfónico monoprotonado ( $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ) puede deslocalizar la densidad electrónica del átomo de oxígeno fosforilo ( $\text{P}=\text{O}$ ) según informa Nash (1997).

### 3.3.2.2 Ácido nitrilotris(metilen)fosfónico (NTMP)

Acronimias	Otras Acronimias	Fórmula estructural
<p><b>NTMP</b> Ácido nitrilotris(metilen)fosfónico</p>	<p>ATMP NTP NTPH</p>	

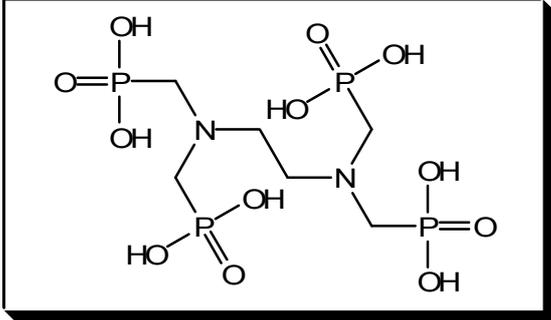
El ácido nitrilotris(metilen)fosfónico (NTMP) pertenece al grupo de agentes complejantes capaces de prevenir o demorar la precipitación de sales insolubles en soluciones acuosas a concentraciones subestequiométricas (compuestos umbral). Por esta razón este compuesto químico es ampliamente usado en aplicaciones técnicas como agente desincrustante e inhibidor de corrosión y puede ser considerado como aditivo en formulaciones detergentes y limpiadoras, además de su potencial aplicación en suelos. La evaluación de su compatibilidad ambiental es de particular importancia; estudios de adsorción han caracterizado al NTMP por tener moderada a baja movilidad en suelos (Steber y Wierich, 1987). Es un agente complejante antrópico y es un ácido fosfónico exa-ácido. La primera protonación ocurre sobre el átomo de N. Una típica curva de titulación ácido-base de NTMP (con el agregado de NaOH) muestra cinco protones asociados con los grupos fosfonatos (**Figura 3.2**). Los protones de los fosfonatos se disocian completamente cuando cinco equivalentes de NaOH son agregados a la solución stock de fosfonato, el sexto protón equivalente está sobre el N básico y no se disocia en los valores de pH comúnmente encontrados (Kan *et al.*, 2005).



**Figura 3.2.-** Asociación de H<sup>+</sup> en el NTMP

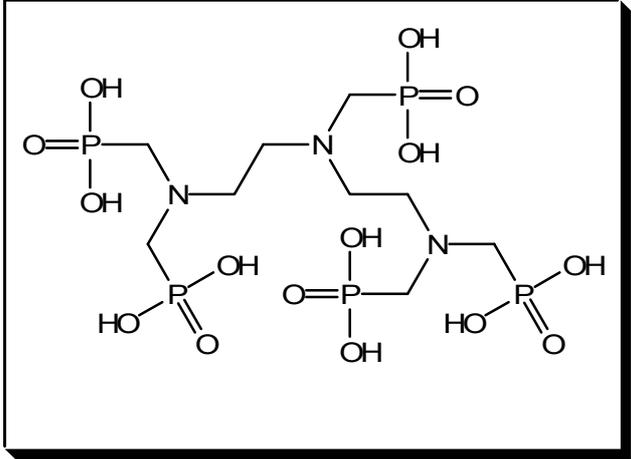
El ligando NTMP, al igual que HEDP, forma principalmente complejos aniónicos solubles para sistemas que presentan un exceso de ligando (Rizkalla *et al.*, 1983).

### 3.3.2.3 Ácido 1,2 - diaminoetanotetrakis-(metilen)fosfónico (EDTMP)

Acronimias	Otras Acronimias	Fórmula Estructural
<p><b>EDTMP</b> Ácido 1,2 - diaminoetanotetrakis- (metilen)fosfónico</p>	<p>EDTP EDTPH ENTMP EDTMPA</p>	

El agente complejante EDTMP ha demostrado ser extremadamente efectivo en los procesos de prevención de la precipitación de sales de  $\text{Ca}^{2+}$  o  $\text{Ba}^{2+}$  aún en concentraciones tan bajas como  $10^{-6}$  M.

### 3.3.2.4 Ácido dietilentriamino-N,N,N',N'',N'''-pentakis-metilenfosfónico (DTPMP)

Acronimias	Otras Acronimias	Fórmula Estructural
<p><b>DTPMP</b> Ácido dietilentriaminopentakis- (metilen)fosfónico</p>	<p>DETPMP DTPPH DETPMPA</p>	

El complejante fosfónico DTPMP contiene diez protones ionizables por molécula y es uno de los ácidos fosfónicos más comúnmente usados en la industria (Tomson *et al.*, 1994). El DTPMP resultó ser el más efectivo agente inhibidor de incrustaciones del tipo BaSO<sub>4</sub> en deposiciones en reservorios petrolíferos (Tantayakom *et al.*, 2005).

La presencia de los cinco grupos fosfónicos parece indicar que la capacidad complejante del DTPMP con los cationes metálicos debería ser la más elevada entre los organofosfónicos. Además, la ausencia de precipitación de sus complejos en la relación 1:1 en el amplio rango de pH, 0 < pH < 14, le está dando al DTPMP una gran ventaja por sobre los demás fosfonatos.

Sin embargo, la literatura publicada para este ligando es sorprendentemente pequeña. En parte, esto es atribuible a las significativas dificultades en la síntesis y en la purificación del ligando (Popov *et al.*, 2001).

### 3.3.3 Especiación

#### 3.3.3.1. Constantes de estabilidad

Popov *et al.*, (2001) evaluaron en forma crítica los datos experimentales disponibles en la literatura sobre las constantes de estabilidad de los complejos protonados y metálicos para los ácidos fosfónicos.

Estos datos fueron promediados y dependiendo de sus desviaciones estándar (DS), los valores promedios fueron considerados como:

Recomendados: DS < 0,05 para H-complejos y < 0,1 para metal-complejos; o

Provisionales: 0,05 < DS < 0,2 para H-complejos y 0,1 < DS < 0,2 para metal-complejos.

En las **Tablas 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7.** se presentan las constantes de protonación de los complejantes fosfónicos y las constantes de estabilidad de los complejos formados con los cationes Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. En las especies se han omitido las cargas correspondientes por simplificación.

Los datos sobre las constantes de estabilidad de los correspondientes complejos permitieron tanto la modelación de los equilibrios como la predicción de los mismos.

Estas constantes fueron utilizadas para todos los cálculos de especiación química que se presentan al final de este **Capítulo.**

**Tabla 3.4.-** Constantes de estabilidad de HEDP y de sus complejos metálicos

Agente complejante	Log K							
	HL	H <sub>2</sub> L	H <sub>3</sub> L	H <sub>4</sub> L	Cu(II) ML	Zn(II) ML	Mn(II) ML	Fe(III) ML
HEDP	11,14* (0,05)	6,93* (0,05)	2,53* (0,05)	1,43* (0,05)	11,80** (0,2)	10,30□	9,16•	24,2•

\* I = 1,0 M (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl; 25°C (IUPAC, 2001)

\*\* I = 0,1M (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl; 25°C (IUPAC, 2001)

□ I = 0,1 M (KNO<sub>3</sub>); 25°C (Deluchat *et al.*, 1997)

• I = 0,1 M (KNO<sub>3</sub>); 25°C (Lacour *et al.*, 1998)

$K_i = [H_iL] / \{ [H^+] [H_{i-1}L] \}$ ; i es el número de funciones ácidas

- La DS indica concordancia entre los datos seleccionados y se informa entre paréntesis después de cada constante.

**Tabla 3.5.-** Constantes de estabilidad de NTMP y de sus complejos metálicos

Agente complejante	Log K									
	HL	H <sub>2</sub> L	H <sub>3</sub> L	H <sub>4</sub> L	H <sub>5</sub> L	H <sub>6</sub> L	Cu(II) ML	Zn(II) ML	Mn(II) ML	Fe(III) ML
NTMP	14,2* (0,2)	6,98** (0,02)	5,69** (0,02)	4,46** (0,02)	1,5** (0,1)	0,3•	17,4** (0,2)	16,3** (0,1)	10,2* (0,2)	21,1••

\* I = 3,4 M (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl; 25°C (IUPAC, 2001)

\*\* I = 0,1 M (KNO<sub>3</sub>); 25°C (Deluchat *et al.*, 1997)

• I = 0,1 M (KCl); 25°C (Deluchat *et al.*, 1997)

•• I = 0,1 M (KNO<sub>3</sub>); 25°C (Lacour *et al.*, 1998)

$K_i = [H_iL] / \{ [H^+] [H_{i-1}L] \}$ ; i es el número de funciones ácidas

**Tabla 3.6.-** Constantes de estabilidad de EDTMP y de sus complejos metálicos

Agente complejante	Log K											
	HL	H <sub>2</sub> L	H <sub>3</sub> L	H <sub>4</sub> L	H <sub>5</sub> L	H <sub>6</sub> L	H <sub>7</sub> L	H <sub>8</sub> L	Cu(II) ML	Zn(II) ML	Mn(II) ML	Fe(III) ML
EDTMP	13,8*	9,82*	7,90*	6,40*	5,12*	3,00*	2,72**	1,46**	17,8*	14,1*	12,70*	19,6**
	(0,1)	(0,04)	(0,04)	(0,02)	(0,02)	(0,04)			(0,1)	(0,1)		

\* I = 0,1 M (KCl); 25°C (IUPAC, 2001)

\*\* I = 0,1 M (KCl); 25°C (Westerback *et al.*, 1965)

• I = 0,1 M (KCl); 25°C (Kabachnik, 1968)

$K_i = [H_iL] / \{ [H^+] [H_{i-1}L] \}$ ; i es el número de funciones ácidas

**Tabla 3.7.-** Constantes de estabilidad de DTPMP y de sus complejos metálicos

Agente complejante	Log K													
	HL	H <sub>2</sub> L	H <sub>3</sub> L	H <sub>4</sub> L	H <sub>5</sub> L	H <sub>6</sub> L	H <sub>7</sub> L	H <sub>8</sub> L	H <sub>9</sub> L	H <sub>10</sub> L	Cu(II) ML	Zn(II) ML	Mn(II) ML	Fe(III) ML
DTPMP	12,04*	10,1*	8,15*	7,17*	6,38*	5,50*	4,45*	2,80*	2,08**	1,04**	19,47*	16,45*	11,15*	19,5**

\* I = 0,1 M (KCl); 25°C (Kabachnik, 1968)

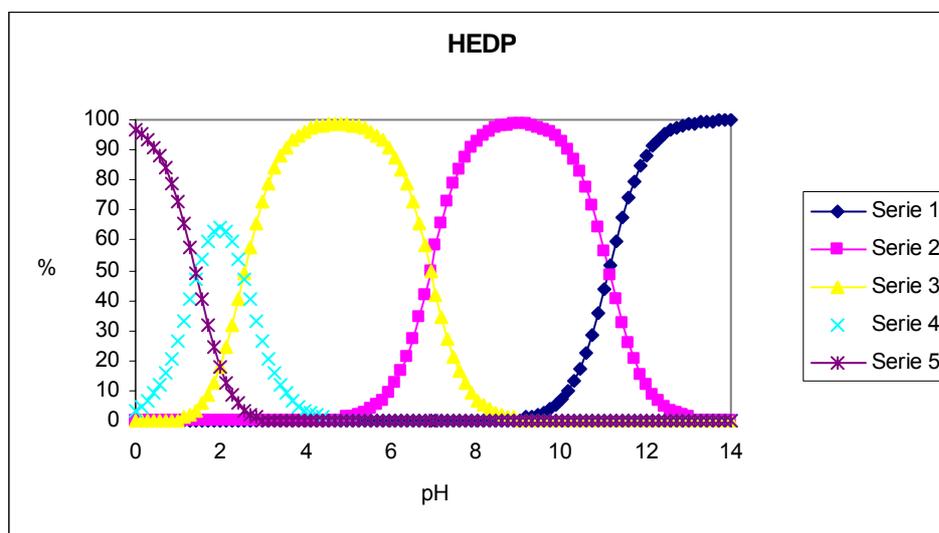
\*\* I = 0,1 M (KCl); 25°C (Tomson *et al.*, 1994)

$K_i = [H_iL] / \{ [H^+] [H_{i-1}L] \}$ ; i es el número de funciones ácidas

### 3.3.3.2 Cálculos de especiación

Los diagramas de especiación de los agentes complejantes empleados en este estudio se calcularon basándose en las constantes de estabilidad ya informadas en las **Tablas 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7**.

La cantidad relativa de cada una de las especies presentes depende del pH. Una forma práctica de mostrar esta relación consiste en representar los valores de  $\alpha$  para las diferentes especies en función del pH, siendo  $\alpha$  la fracción del total de la concentración del ácido débil representante de una especie en particular (Skoog y West, 1983). Los diagramas de distribución de especies fueron realizados mediante la aplicación del programa MINEQL 3.2. En las **Figuras 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6** se presentan los gráficos que indican la composición de las soluciones de los ácidos fosfónicos en función del pH, ( $\alpha$  se ha expresado en forma de porcentaje).



**Figura 3.3.-** Diagrama de distribución de especies de HEDP a 25°C. Composición de la solución de HEDP en función del pH.

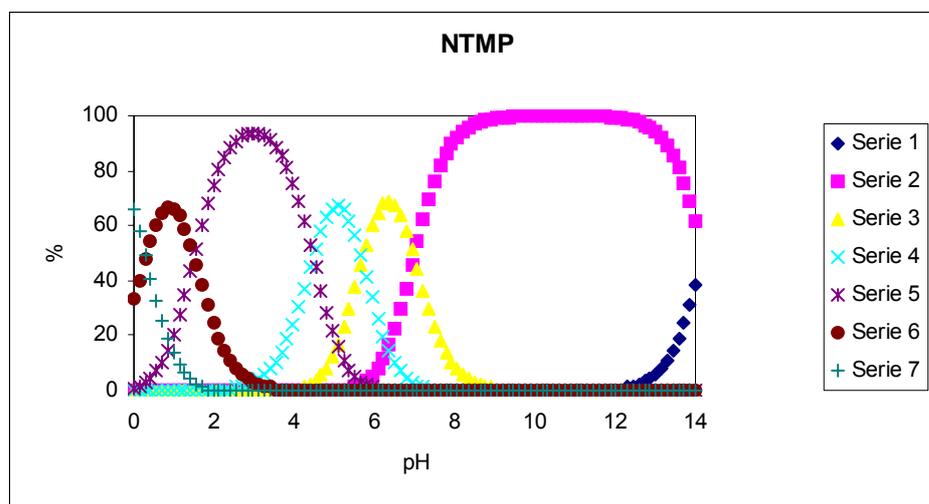


A pH 2 se observa la máxima concentración de la especie  $\text{H}_3\text{HEDP}^{1-}$  dando lugar, entonces a la forma ácida del ligando con liberación de protones. También comienza a aumentar la especie  $\text{H}_2\text{HEDP}^{2-}$  y en un medio moderadamente ácido (pH 3 a 6) alcanza su máximo. A pH 7 persiste en solución  $\text{H}_2\text{HEDP}^{2-}$  junto con  $\text{HHEDP}^{3-}$  en iguales proporciones. Entre pH 6 y 9, el componente mayoritario es  $\text{HHEDP}^{3-}$ .

Sólo a valores de pH mayores que 10, la especie  $\text{HEDP}^{4-}$  domina en la solución. De la distribución de especies de HEDP mostrada en la **Figura 3.3** está claro que los posibles iones presentes estarán preferentemente complejados a pH mayor que 2 (pH

donde se observa la primera deprotonación). El rango de pH de interés en este estudio está entre 5 y 9 unidades.

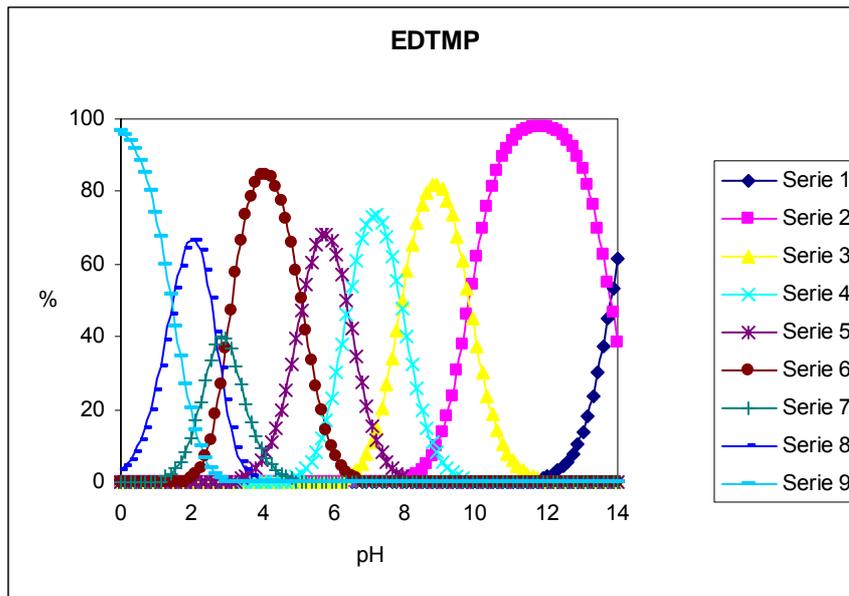
En la **Figura 3.4** se muestra la distribución de especies de NTMP en función del pH, calculada a partir de las constantes de estabilidad de la **Tabla 3.5**.



**Figura 3.4.-** Composición de la solución de NTMP en función del pH  
 1 =  $\text{NTMP}^{6-}$     2 =  $\text{HNTMP}^{5-}$     3 =  $\text{H}_2\text{NTMP}^{4-}$     4 =  $\text{H}_3\text{NTMP}^{3-}$     5 =  $\text{H}_4\text{NTMP}^{2-}$   
 6 =  $\text{H}_5\text{NTMP}^{1-}$     7 =  $\text{H}_6\text{NTMP}$

A partir de pH 1, en el cual pierde el primer  $\text{H}^+$ , se ve favorecida su capacidad de complejación. En el rango de pH estudiado, las especies  $\text{H}_3\text{NTMP}^{3-}$ ,  $\text{H}_2\text{NTMP}^{4-}$  y fundamentalmente  $\text{HNTMP}^{5-}$ , son las predominantes.

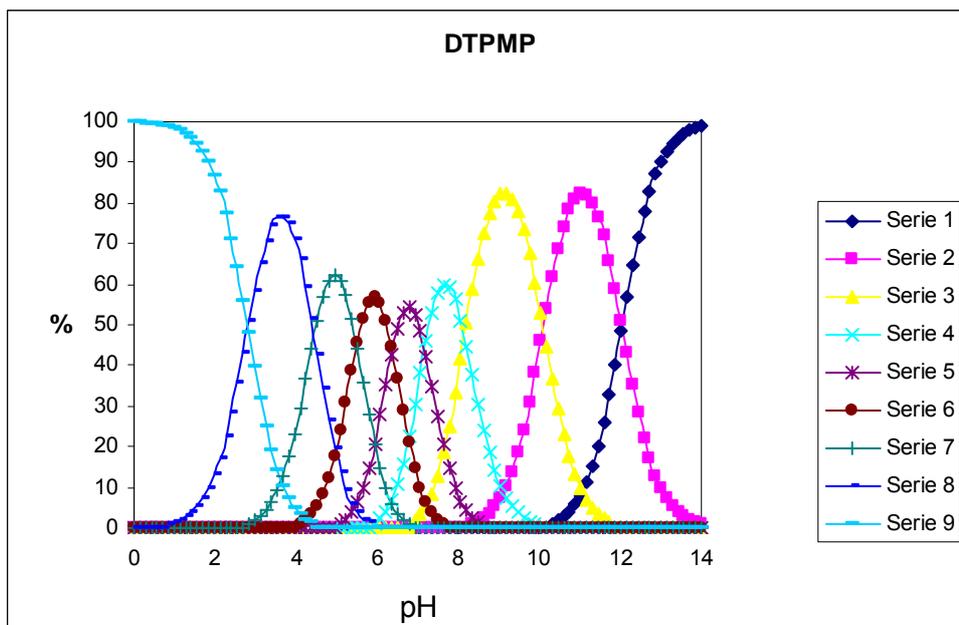
Para el EDTMP (**Figura 3.5**) se observa que a pH 2, la máxima concentración de la especie  $\text{H}_7\text{EDTMP}^{1-}$  está presente, dando lugar a la forma ácida del ligando con liberación de protones. En medio moderadamente ácido (pH 3 a 6) predominan las especies  $\text{H}_5\text{EDTMP}^{3-}$  y  $\text{H}_4\text{EDTMP}^{4-}$ . Entre pH 6 y 9, los componentes mayoritarios son  $\text{H}_3\text{EDTMP}^{5-}$  y  $\text{H}_2\text{EDTMP}^{6-}$ .



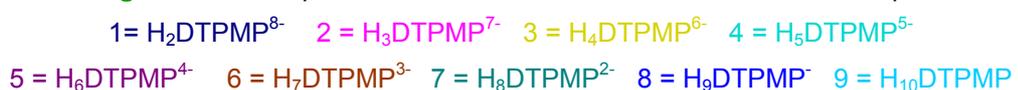
**Figura 3.5.-** Composición de la solución de EDTMP en función del pH



En la **Figura 3.6** se muestra la distribución de especies de DTPMP en función del pH, calculada usando las constantes de estabilidad de la **Tabla 3.7**. A partir de ella se infiere que los posibles iones presente estarán preferentemente complejados a pH mayor que 3 (donde pierde el primer H<sup>+</sup>). En el rango de pH de trabajo (5-9), las especies H<sub>8</sub>DTPMP<sup>2-</sup>, H<sub>7</sub>DTPMP<sup>3-</sup>, H<sub>6</sub>DTPMP<sup>4-</sup>, H<sub>5</sub>DTPMP<sup>5-</sup>, H<sub>4</sub>DTPMP<sup>6-</sup> son las predominantes.



**Figura 3.6.-** Composición de la solución de DTPMP en función del pH



## ***Capítulo 4***

### **EXTRACCIÓN DE CATIONES METÁLICOS Etapa única**

## **4 Extracción de cationes metálicos**

### **Etapa única**

#### **4.1 Metodología. Instrumentación**

##### **4.1.1 Espectrometría Atómica**

Los métodos analíticos empleados para estudios de especiación incluyen técnicas espectroscópicas y separativas. Las técnicas habitualmente usadas para la determinación de concentraciones traza de cationes metálicos están basadas en la espectrometría atómica. Estas técnicas involucran radiación electromagnética que es absorbida y/o emitida por átomos de una muestra. A través de ellas se puede obtener información cuantitativa (relacionada con la intensidad de radiación electromagnética emitida o absorbida) y cualitativa (referida a las longitudes de onda a las que la radiación es emitida o absorbida).

La región del espectro electromagnético más corrientemente empleada por la espectrometría atómica analítica es la región del ultravioleta/visible (160 – 800 nm). Estas técnicas son exactas, precisas, flexibles y de relativamente menor costo comparado con técnicas que usan otra región del espectro.

##### **Espectrometría de Absorción Atómica con Llama (EAA-llama)**

Entre los métodos espectroscópicos atómicos se encuentra la Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) (Kirkbright y Sargent, 1974; Price, 1979). En esta técnica, la muestra se transforma mediante la acción de medios térmicos (llama) en vapor atómico a alta temperatura que contiene átomos libres y también iones del elemento de interés. Las etapas fundamentales que experimentará una solución del analito para transformarse en vapor atómico en un sistema de atomización con llama, son la nebulización de la solución con ayuda del gas comburente (formación de un aerosol o neblina), la evaporación del solvente (obtención de microcristales sólidos) y por último la pirólisis y disociación de las especies moleculares para obtener la población de átomos libres del elemento en cuestión. El tiempo requerido para estas transformaciones corresponde sólo a algunos mseg. de acuerdo al tiempo de paso por la llama, y dependerá del tamaño de las gotitas de solución nebulizada, de la presión parcial de los componentes de la llama y de la temperatura de ésta.

La Espectrometría de Absorción Atómica es frecuentemente aplicada a la determinación de metales totales en agua, materiales geológicos o en las soluciones provenientes de las extracciones con reactivo único o extracciones secuenciales (Gupta y

Chen, 1975; Tessier *et al.*, 1979; Davidson *et al.*, 1994; Klockenkämper *et al.*, 2001). Tal vez el principal inconveniente del método referido consiste en la imposibilidad de cuantificar concentraciones del orden del ng/mL en matrices complejas, pero esto se resuelve utilizando técnicas de preconcentración.

En EAA se hace pasar una radiación electromagnética (región espectral UV-visible) de longitud de onda característica del elemento de interés, proveniente de una fuente luminosa, a través de vapor atómico que contiene átomos libres del analito en estado fundamental (configuración más estable y de más bajo contenido energético). Éstos absorben energía radiante y pasan a un estado electrónico excitado produciéndose la absorción atómica. La medición de la magnitud de esta absorción se utiliza con fines cuantitativos. Se realiza a una longitud de onda de resonancia, que se define como una longitud de onda correspondiente a una transición entre el estado electrónico fundamental y alguno de los estados excitados permisibles.

La EAA se trata de una técnica altamente específica, se requiere una energía determinada para cada elemento y se obtiene mediante una fuente radiante que suministra una  $\lambda$  de resonancia específica para cada elemento a determinar. Es también una técnica altamente sensible y posee un menor número de interferencias, debido a la alta selectividad que confiere el empleo de una fuente radiante específica del elemento en estudio (Álvarez, 2006).

#### 4.1.2 Relación entre señal y concentración atómica

La absorción de radiación monocromática y su relación con la concentración se define a través de la Ley de Beer, ley fundamental de la absorción de radiación. Por lo tanto en un conjunto dado de condiciones experimentales, la absorbancia (A) es directamente proporcional a la concentración del analito (C) en la solución atomizada y al número de átomos del analito presentes en el vapor atómico que se obtendrá en el atomizador. Al graficar A vs. C se obtiene una proporcionalidad directa que permite interpolar la absorbancia de soluciones de concentración desconocida. Normalmente esta relación es lineal en un ámbito de concentraciones no superior a un orden de magnitud.

La sensibilidad de calibración es igual a la pendiente de la recta de calibrado e indica la variación de la respuesta producida por una unidad de variación de concentración del analito. Con la sensibilidad, el operador de un espectrómetro puede determinar si las condiciones experimentales están optimizadas y el instrumento rinde de acuerdo a sus especificaciones.

El límite de detección corresponde a la mínima concentración detectable de modo confiable por la técnica. Define la capacidad analítica extrema de un instrumento para una serie de condiciones experimentales.

### 4.1.3 Determinación de metales y/o cationes metálicos por Espectrometría de Absorción Atómica con Llama

Para las determinaciones de metales y/o cationes metálicos en extractos líquidos por EAA con llama se empleó un espectrómetro GBC 932 B computarizado, equipado con lámparas de cátodo hueco apropiadas para cada elemento y una lámpara de deuterio para la corrección de fondo. Se trabajó con el instrumento en condiciones de sensibilidad máxima con llama de aire-acetileno. Las condiciones analíticas para la cuantificación de metales se detallan en la **Tabla 4.1**.

**Tabla 4.1.-** Condiciones analíticas de operación para Espectrometría de absorción atómica con llama (EAA-llama)

	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
λ Línea analítica (nm)	324,8	213,9	279,5	248,3
Ancho de rendija (nm)	0,5	0,5	0,2	0,2
Corriente de lámpara (mA)	15,0	5,0	10,0	12,0
Altura del quemador (mm)	7,5	7,5	7,5	7,5
Flujo de oxidante (aire) (L/min)	8,0	8,0	8,0	8,0
Flujo de combustible (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) (L/min)	3,0	3,0	3,0	3,0
Rango de trabajo (mg/L)	1,00 - 4,00	1,00 - 4,00	1,00 - 5,00	1,00 - 5,00

## 4.2 Especiación o fraccionamiento de microelementos metálicos

La estimación de la disponibilidad de cationes metálicos bajo diversas condiciones ambientales y la asimilación potencial por los organismos son los principales objetivos para la determinación de las especies de metales traza asociadas a las distintas fracciones de suelo (Kubová *et al.*, 2008).

La retención y liberación de iones metálicos por los suelos depende de factores tales como la naturaleza de los constituyentes minerales y orgánicos, de la naturaleza de los iones, de la composición de la solución del suelo y de su pH. Estos procesos están controlados por diversos mecanismos: adsorción/desorción a/de superficies minerales activas y constituyentes húmicos (intercambio iónico, adsorción/desorción específica); fenómenos de precipitación y difusión en las estructuras minerales primarias y secundarias (Morera *et al.*, 2001).

Las propiedades del suelo, la especiación del metal y las características de la planta, especialmente en las interacciones suelo-planta, determinan la biodisponibilidad de los metales en suelos (Kubová *et al.*, 2008).

Para efectuar el análisis de especiación o fraccionamiento de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en las muestras representativas de los suelos en estudio se usaron diferentes métodos de extracción parcial con reactivos específicos:

- a) en una sola etapa, extracción simple; y
- b) en etapas múltiples secuenciales.

Se efectuaron estos procedimientos para conocer la interacción de los cationes metálicos con otros componentes de los suelos (arcilla, materia orgánica, agua intersticial, etc), determinar su movilidad y retención y evaluar su disponibilidad biológica (Sahuquillo *et al.*, 1995 y 2003; Ure, 1996; Kennedy *et al.*, 1997; Pardo *et al.*, 2008; Pérez *et al.*, 2008).

a) Las extracciones parciales con reactivo único o extracciones simples en una sola etapa utilizan un único extractante. Estos procedimientos se han empleado ampliamente para evaluar la fracción intercambiable de los elementos traza en suelos (Sahuquillo *et al.*, 2003).

Cuando las extracciones parciales con reactivo único son adecuadamente aplicadas se indica que los contenidos extractables, correspondientes a las fases definidas en suelos, pueden ser correlacionados con procesos inherentes a la fisiología vegetal (Quevauvillier *et al.*, 1998a). El contenido extraíble del suelo y el contenido de cationes metálicos en las plantas han sido relacionados por diversos autores, Ianni *et al.*, (2001); Moralejo *et al.*, (2003), Wang *et al.*, (2004).

Actualmente se usan numerosos extractantes. Los más utilizados para estudiar la movilidad de los cationes metálicos en suelos son sales neutras ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) o complejantes orgánicos como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) (Podlesáková *et al.*, 2000). En particular, en este trabajo de Tesis se utilizarán agentes complejantes fosfónicos sobre suelos y fracciones de suelo de nuestra región. La cuantificación de los iones metálicos se realizó empleando técnicas espectroanalíticas con alta especificidad y poder de detección como EAA.

b) Los esquemas de extracción secuencial proveen información más detallada acerca de las diferentes asociaciones metal/fase-sólida del suelo (Sahuquillo *et al.*, 2003; Hlavay *et al.*, 2004) e indirectamente de su biodisponibilidad (Morera *et al.*, 2001). Este tipo de extracción se estudiará en profundidad en el **Capítulo 5**.

#### 4.2.1 Extracciones parciales de cationes metálicos con reactivos específicos en una sola etapa o con reactivo único

Diversos agentes complejantes sintéticos han sido usados durante años para diferentes aplicaciones en el campo de la Edafología (Cheng y Bray (1953); Lindsay y Norvell (1969); Acebal (1989).

Entre ellas se puede mencionar su aplicación como agentes de extracción con fines diagnóstico para establecer las formas asimilables o disponibles de nutrientes, debido a la selectiva disolución o fraccionamiento de las fases minerales del suelo que las contienen (Acebal *et al.*, 1993; Soulages *et al.*, 1997 y Grassi *et al.*, 1996 y 1998). Además como los metales-traza y metales pesados constituyen un grupo riesgoso de contaminantes debido a sus características acumulativas y tóxicas y los suelos contaminados pueden actuar como reservorios temporales de los cuales estos elementos pueden ser liberados, el riesgo ambiental debe considerar tanto la concentración total como su movilidad/disponibilidad. El fraccionamiento químico es, entonces, la aproximación más usual para evaluar la movilidad de los iones metálicos en suelos y diversos tests de extracción han sido desarrollados para estos propósitos. Las extracciones en una única etapa permiten evaluar la fracción de iones metálicos intercambiables en suelos y sedimentos.

Existen aspectos experimentales de las técnicas de extracción que deben considerarse. La muestra de suelo sobre la que se hará la extracción química debe ser representativa de un área mayor de la cual es tomada. Fue necesario entonces aplicar una estrategia de muestreo para obtener muestras representativas que puedan ser utilizadas para extrapolar información. El suelo fue muestreado a una profundidad de 20 cm y se tomaron un mínimo de 20 muestras individuales para constituir una muestra compuesta. Es importante homogeneizar la muestra completa antes de seleccionar la sub-muestra representativa a analizar.

Los métodos de extracción emplean sub-muestras relativamente pequeñas (2-100 gramos), estos métodos conllevan la agitación de una masa conocida de suelo con un extractante, durante un lapso predefinido de tiempo, en un agitador mecánico horizontal a temperatura ambiente. Estos procedimientos son esencialmente procesos de equilibrio. Si la relación volumen de extractante/masa de suelo es demasiado baja (<5:1) pueden ocurrir procesos de readsorción de iones metálicos durante la extracción y el equilibrio suelo-extractante no será alcanzado (Alvarez, 2006). Grimshaw (1989) recomendó que la mejor relación volumen de extractante/masa de suelo para estudios de nutrientes es aquella que duplicándola o reduciéndola a la mitad no existen diferencias en el resultado final. Algunos autores (Kennedy *et al.*, 1997) han optado por la relación 10:1 para las extracciones. Es importante que el tiempo de agitación sea fijo y suficiente para permitir que se establezca un

estado estacionario entre el suelo y el extractante, pero no demasiado largo para que ocurra la disolución de otras fracciones. El tiempo de contacto necesita ser de un mínimo de 1 hora. Por último, se emplea la centrifugación (Tessier *et al.*, 1979) o la filtración por gravedad (Grimshaw, 1989) para separar las soluciones extractantes usadas del sólido remanente.

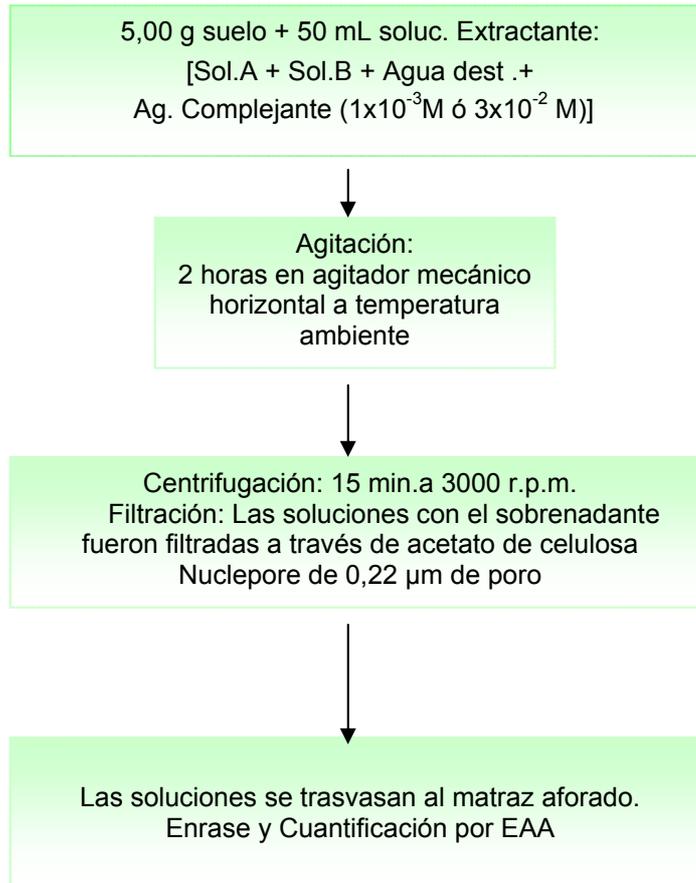
De todas las extracciones simples ampliamente utilizadas en la determinación de especies metálicas en suelos, se optó por realizar la propuesta ya experimentada por Acebal (1989).

Esta extracción se seleccionó porque es un procedimiento que ya había sido exitosamente utilizado para la determinación de microelementos en otros suelos de nuestra región. El método consiste en la extracción de iones metálicos con los agentes complejantes elegidos en dos concentraciones diferentes y a diversos valores de pH (Figura 4.1).

Las extracciones se llevaron a cabo en erlenmeyers de vidrio de 250 mL provistos de tapón de goma recubierto con un film de polietileno.

Las soluciones extractantes se prepararon en un buffer de tris(hidroximetil)aminometano  $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$  y ácido maleico  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8$  (Solución A) e NaOH (Solución B) en el rango de pH comprendido entre 5,0-9,0 con intervalos de 0,5 unidades. Este intervalo de pH fue elegido considerando condiciones normales para la agricultura y también por correspondencia con valores estándar para las aguas naturales.

La solución buffer no interfiere en el proceso de extracción y la composición de la misma se describe en la Tabla 4.2 (Acebal, 1989).



**Figura 4.1.-** Esquema del protocolo seguido para la extracción de cationes metálicos contenidos en la solución del suelo con los diferentes agentes complejantes utilizados en dos concentraciones y a diversos valores de pH

**Tabla 4.2.-** Composición de las soluciones buffer en el sistema extractante

pH	Componentes		
	Solución A (mL)	Solución B (mL)	Agua destilada (mL)
5,0	12,5	1,75	35,75
5,5	12,5	4,125	33,375
6,0	12,5	6,5	31,0
6,5	12,5	9,25	28,25
7,0	12,5	12,0	25,5
7,5	12,5	14,625	22,875
8,0	12,5	17,25	20,25
8,5	12,5	19,425	18,075
9,0	12,5	21,6	15,9

Solución A: hidroximetil aminometano (TRIS) 0,2 M - ácido maleico 0,2 M

Solución B: NaOH 0,2 M

Para las extracciones se usaron soluciones de agente complejante a concentración  $1 \times 10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M para cada valor de pH. Estas concentraciones se eligieron porque son semejantes a concentraciones mínimas y máximas de especies orgánicas o ligandos inorgánicos presentes habitualmente en los suelos.

Luego de disolver la sustancia complejante se ajustó el pH con ácido maleico o NaOH. Las extracciones se efectuaron siguiendo una relación suelo-solución 1:10 (5 g de suelo:50 mL de solución extractante). Se realizaron por triplicado. Las suspensiones se agitaron durante dos horas en agitador mecánico horizontal a velocidad controlada y a temperatura ambiente, centrifugándose luego para obtener el líquido sobrenadante. Las soluciones con el sobrenadante fueron filtradas a través de una membrana de acetato de celulosa Nuclepore de 0,22  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro.

El contenido de los iones Cu, Zn, Mn y Fe en los extractos se cuantificó posteriormente por EAA con llama, usando un equipo G.B.C. 932 B computarizado. Las condiciones analíticas para la determinación de los cationes metálicos mediante EAA-llama se detallaron en la **Tabla 4.1**.

Los cálculos correspondientes a la concentración de catión metálico en las muestras se realizaron con la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración catión metálico [mg/kg]} = \frac{\text{Concentración catión metálico [mg/L]} \times 50}{P}$$

P

Donde P es peso de la muestra; 50 es el volumen al que se ha aforado la solución obtenida tras la extracción.

#### **4.2.1.1 Extracciones en una sola etapa o con reactivo único empleando agentes complejantes fosfónicos**

En primera instancia, se utilizó a una concentración de agente complejante ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico) (HEDP)  $1 \times 10^{-3}$  M. Se procedió del siguiente modo para los tres suelos en estudio: se pesaron  $5,00 \pm 0,01$  gramos de suelo entero (fracción <2mm). Se agregó solución A, solución B y agua destilada en la proporción correspondiente para cada valor de pH. Luego se disolvió la sustancia complejante, si era necesario, se ajustaba el pH con ácido maleico o NaOH. Las suspensiones se agitaron durante dos horas en agitador mecánico horizontal a velocidad controlada y a temperatura ambiente, según se indica en la **Figura 4.1**, centrifugándose luego para obtener el líquido sobrenadante. Las soluciones con el sobrenadante fueron filtradas a través de una membrana de acetato de celulosa

Nucleopore de 0,22  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. El contenido de los iones Cu, Zn, Mn y Fe en los extractos se cuantificó posteriormente por EAA-llama.

En segunda instancia se utilizó una concentración de agente complejante igual a  $3 \times 10^{-2}$  M con idéntico procedimiento de extracción y cuantificación. Todas las extracciones se hicieron por triplicado.

De la misma manera se procedió con los otros tres agentes complejantes:

Ácido nitrilotris(metilen)fosfónico (NTMP),

Ácido 1,2-diaminoetanotetrakis-(metilen)fosfónico (EDTMP) y

Ácido dietilentriamino-N,N,N',N'',N'''-pentakis-metilenfosfónico (DTPMP).

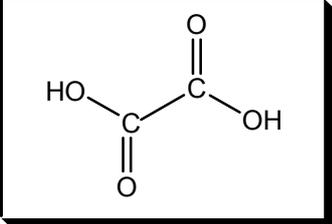
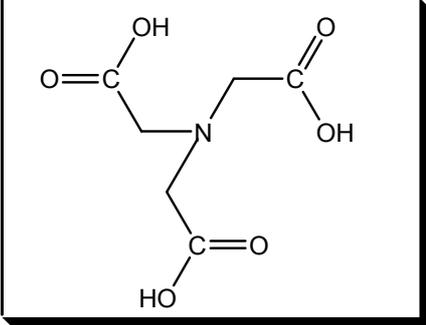
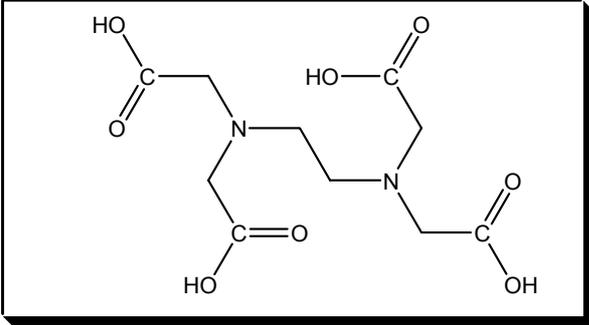
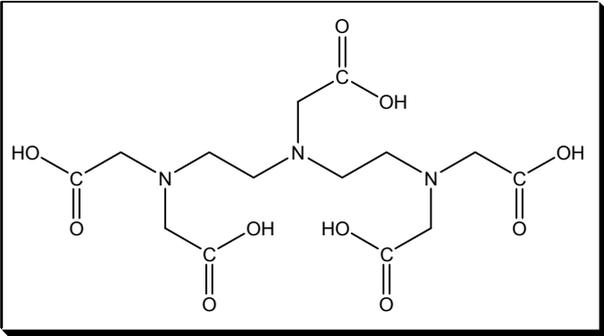
#### **4.2.1.2 Extracciones en una sola etapa o con reactivo único empleando agentes complejantes carboxílicos**

También en esta sección de la Tesis se realizaron extracciones en una sola etapa, a temperatura ambiente, empleando agentes complejantes carboxílicos para extraer los cationes metálicos Cu, Zn, Mn y Fe asociados a las distintas fracciones de interés. Se emplearon compuestos policarboxílicos tales como el ácido oxálico (OX), el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido dietilentriamino-pentaacético (DTPA).

Esta serie de procedimientos de extracción con agentes complejantes carboxílicos análogos a los agentes complejantes fosfónicos ya citados se realizó con el propósito de evaluar y comparar su capacidad extractante.

Los ácidos aminopolicarboxílicos (APCs) se caracterizan por presentar uno o más grupos amino terciarios y dos o más grupos carboxílicos.

Los compuestos empleados en este estudio se presentan, con sus abreviaturas, nombres y fórmulas estructurales en la **Figura 4.2**.

<u>Acronimias</u>	<u>Nombre</u>	<u>Fórmula estructural</u>
<b>OX</b>	Ácido oxálico	
<b>NTA</b>	Ácido nitrilotriacético	
<b>EDTA</b>	Ácido etilendiamino-tetraacético	
<b>DTPA</b>	Ácido dietilentriamino-pentaacético	

**Figura 4.2.-** Agentes complejantes carboxílicos

Entre ellos, el EDTA ha sido ampliamente utilizado en las extracciones de suelos para la determinación tanto de iones metálicos relacionados con procesos de nutrición

vegetal como de metales pesados presentes por fenómenos de contaminación. Los métodos de extracción con EDTA son diversos y cada método varía su concentración, su pH y/o las condiciones de extracción. Algunos autores consideran que extrae la fracción móvil (Hlavay *et al.*, 1996) y otros que libera los iones metálicos unidos a la fracción orgánica del suelo (Sahuquillo *et al.*, 2003; Horckmans *et al.*, 2007). Sin embargo para analizar la posible deficiencia de micronutrientes en el sistema suelo se ha extendido la extracción con DTPA (White y Zasoski, 1999).

La metodología de extracción con los agentes complejantes carboxílicos fue exactamente la misma que la aplicada con los agentes complejantes fosfónicos, siguiendo el mismo protocolo de extracción que muestra la **Figura 4.1**.

Se efectuó entonces, el estudio de la extracción de los iones Cu, Zn, Mn y Fe presentes en los suelos con:

- OX  $1 \times 10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M,
- NTA  $1 \times 10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M,
- EDTA  $1 \times 10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M y
- DTPA  $1 \times 10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M.

También, se relacionó la capacidad extractante de estos compuestos policarboxílicos sobre los elementos-traza presentes en suelos con los valores de sus constantes de protonación (**Tabla 4.4**).

**Tabla 4.4.-** Constantes de protonación de los agentes complejantes carboxílicos

Agente  Complejante	Logaritmo de las constantes de Estabilidad - Log K - de							
	HL	H <sub>2</sub> L	H <sub>3</sub> L	H <sub>4</sub> L	H <sub>5</sub> L	H <sub>6</sub> L	H <sub>7</sub> L	H <sub>8</sub> L
<b>OX</b>	3,81	1,37	----	----	----	----	----	----
<b>NTA</b>	9,81	2,57	1,97	----	----	----	----	----
<b>EDTA</b>	10,34	6,24	2,75	2,07	1,5	----	----	----
<b>DTPA</b>	10,49	8,69	4,37	2,87	1,86	1,60	0,7	----

I = 0,1M (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl; 25°C, (Martell y Smith, 1979)

$K_i = [H_iL] / \{ [H^+] [H_{i-1}L] \}$ ; i es el número de funciones ácidas

### 4.3 Resultados

Los resultados obtenidos a partir de los procedimientos de extracción simultánea en una sola etapa están expresados sobre base de muestra seca. Las **Tablas** y **Figuras** que se presentan a continuación reúnen la información como valores medios de concentración de catión metálico expresado en miligramos por kilogramo de suelo. La incertidumbre se expresa como  $\pm$  una desviación estándar.

### **4.3.1 Extracciones en una sola etapa o con reactivo único empleando agentes complejantes fosfónicos**

#### **4.3.1.1 Agente extractante: ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico)**

En las **Tablas 4.5 a, b y c** se presentan los valores obtenidos para la extracción de los iones Cu, Zn, Mn y Fe con HEDP cuyo procedimiento se indicó en este **Capítulo** sección **4.2.1.**; el mismo se realizó sobre las muestras de suelo Ascasubi, Bahía Blanca y Coronel Pringles, fracción <2mm. Las mediciones se efectuaron por EAA-llama como se informó previamente.

**Tabla 4.5.a** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con HEDP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y

$3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Ascasubi (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Ascasubi	HEDP $1 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	0,38 $\pm$ 0,02	1,42 $\pm$ 0,04	37,91 $\pm$ 0,01	80,20 $\pm$ 0,40
		5,5	0,42 $\pm$ 0,01	1,20 $\pm$ 0,01	37,83 $\pm$ 0,05	79,10 $\pm$ 0,30
		6,0	0,36 $\pm$ 0,01	0,98 $\pm$ 0,01	37,75 $\pm$ 0,03	78,00 $\pm$ 0,50
		6,5	0,33 $\pm$ 0,04	0,81 $\pm$ 0,06	36,10 $\pm$ 0,10	71,70 $\pm$ 0,30
		7,0	0,25 $\pm$ 0,01	0,63 $\pm$ 0,03	34,60 $\pm$ 0,05	62,00 $\pm$ 1,40
		7,5	0,38 $\pm$ 0,02	0,60 $\pm$ 0,02	30,70 $\pm$ 0,50	57,65 $\pm$ 2,10
		8,0	0,48 $\pm$ 0,02	0,58 $\pm$ 0,01	27,27 $\pm$ 1,20	53,30 $\pm$ 2,30
		8,5	0,64 $\pm$ 0,01	0,57 $\pm$ 0,05	24,10 $\pm$ 0,20	58,20 $\pm$ 1,50
		9,0	0,80 $\pm$ 0,01	0,54 $\pm$ 0,02	21,89 $\pm$ 1,10	63,10 $\pm$ 1,80
	HEDP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	1,51 $\pm$ 0,05	5,91 $\pm$ 0,30	230,00 $\pm$ 4,20	354,00 $\pm$ 5,50
		5,5	1,85 $\pm$ 0,04	4,82 $\pm$ 0,20	211,00 $\pm$ 2,30	336,00 $\pm$ 6,00
		6,0	2,21 $\pm$ 0,02	3,70 $\pm$ 0,05	191,00 $\pm$ 2,10	319,00 $\pm$ 2,40
		6,5	2,48 $\pm$ 0,03	3,74 $\pm$ 0,01	177,50 $\pm$ 2,50	302,00 $\pm$ 4,50
		7,0	2,65 $\pm$ 0,02	3,96 $\pm$ 0,01	164,00 $\pm$ 2,20	286,00 $\pm$ 2,10
		7,5	2,85 $\pm$ 0,01	5,75 $\pm$ 0,03	148,50 $\pm$ 2,10	281,00 $\pm$ 3,20
		8,0	3,31 $\pm$ 0,05	6,52 $\pm$ 0,55	133,00 $\pm$ 1,30	277,00 $\pm$ 3,35
		8,5	3,54 $\pm$ 0,04	7,30 $\pm$ 0,05	139,50 $\pm$ 1,80	304,00 $\pm$ 6,72
		9,0	3,91 $\pm$ 0,05	7,85 $\pm$ 1,20	146,00 $\pm$ 2,60	323,00 $\pm$ 8,40

**Tabla 4.5.b** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con HEDP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Bahía Blanca (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Bahía Blanca	HEDP $1 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	0,51 $\pm$ 0,01	1,35 $\pm$ 0,05	45,68 $\pm$ 0,60	84,40 $\pm$ 0,40
		5,5	0,60 $\pm$ 0,02	1,09 $\pm$ 0,01	38,60 $\pm$ 0,20	80,10 $\pm$ 1,30
		6,0	0,72 $\pm$ 0,01	0,84 $\pm$ 0,02	31,61 $\pm$ 0,30	75,80 $\pm$ 0,50
		6,5	0,65 $\pm$ 0,04	1,06 $\pm$ 0,03	31,09 $\pm$ 0,01	60,05 $\pm$ 2,20
		7,0	0,44 $\pm$ 0,01	1,29 $\pm$ 0,03	30,57 $\pm$ 0,20	44,30 $\pm$ 0,30
		7,5	0,74 $\pm$ 0,02	1,08 $\pm$ 0,06	32,87 $\pm$ 1,20	45,80 $\pm$ 1,10
		8,0	1,19 $\pm$ 0,02	1,37 $\pm$ 0,10	35,17 $\pm$ 0,20	47,28 $\pm$ 2,30
		8,5	1,20 $\pm$ 0,01	0,95 $\pm$ 0,08	33,50 $\pm$ 0,50	48,86 $\pm$ 0,60
		9,0	1,25 $\pm$ 0,01	0,83 $\pm$ 0,04	31,83 $\pm$ 0,30	50,44 $\pm$ 0,40
	HEDP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	1,91 $\pm$ 0,01	5,09 $\pm$ 0,23	216,00 $\pm$ 2,40	360,00 $\pm$ 6,60
		5,5	2,76 $\pm$ 0,01	6,08 $\pm$ 0,31	209,00 $\pm$ 1,30	353,00 $\pm$ 2,20
		6,0	2,56 $\pm$ 0,02	6,95 $\pm$ 0,50	202,00 $\pm$ 2,10	346,00 $\pm$ 4,20
		6,5	3,12 $\pm$ 0,03	6,48 $\pm$ 0,30	180,50 $\pm$ 1,50	311,50 $\pm$ 7,00
		7,0	3,75 $\pm$ 0,02	7,45 $\pm$ 0,15	159,00 $\pm$ 2,10	292,00 $\pm$ 2,40
		7,5	4,05 $\pm$ 0,05	8,70 $\pm$ 0,37	162,50 $\pm$ 0,50	304,50 $\pm$ 8,50
		8,0	4,38 $\pm$ 0,02	8,40 $\pm$ 0,76	166,00 $\pm$ 1,30	324,00 $\pm$ 5,35
		8,5	5,10 $\pm$ 0,01	8,62 $\pm$ 0,45	142,00 $\pm$ 1,80	376,50 $\pm$ 10,70
		9,0	5,74 $\pm$ 0,08	8,85 $\pm$ 0,52	118,00 $\pm$ 2,60	429,00 $\pm$ 12,40

**Tabla 4.5.c** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con HEDP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y

$3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Coronel Pringles (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Coronel Pringles	HEDP $1 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	0,26 $\pm$ 0,02	1,06 $\pm$ 0,04	48,56 $\pm$ 0,20	60,64 $\pm$ 0,40
		5,5	0,19 $\pm$ 0,01	0,92 $\pm$ 0,01	47,52 $\pm$ 0,20	78,02 $\pm$ 1,30
		6,0	0,11 $\pm$ 0,01	0,78 $\pm$ 0,01	46,47 $\pm$ 0,10	95,40 $\pm$ 3,20
		6,5	0,31 $\pm$ 0,03	0,49 $\pm$ 0,06	42,32 $\pm$ 0,30	79,12 $\pm$ 1,80
		7,0	0,57 $\pm$ 0,06	0,23 $\pm$ 0,06	40,25 $\pm$ 0,05	62,84 $\pm$ 0,30
		7,5	0,65 $\pm$ 0,03	0,82 $\pm$ 0,02	39,16 $\pm$ 0,60	63,22 $\pm$ 0,10
		8,0	0,72 $\pm$ 0,02	1,55 $\pm$ 0,10	38,08 $\pm$ 0,20	63,60 $\pm$ 0,30
		8,5	0,80 $\pm$ 0,01	0,75 $\pm$ 0,08	34,73 $\pm$ 0,30	64,68 $\pm$ 0,40
		9,0	0,88 $\pm$ 0,03	0,66 $\pm$ 0,03	31,40 $\pm$ 1,10	65,75 $\pm$ 0,50
			HEDP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	3,57 $\pm$ 0,01	4,16 $\pm$ 0,02
5,5	3,22 $\pm$ 0,02			4,71 $\pm$ 0,01	293,00 $\pm$ 1,30	481,00 $\pm$ 15,00
6,0	3,45 $\pm$ 0,05			6,26 $\pm$ 0,06	290,00 $\pm$ 2,10	470,00 $\pm$ 13,20
6,5	4,34 $\pm$ 0,09			5,50 $\pm$ 0,01	284,00 $\pm$ 2,50	415,50 $\pm$ 5,10
7,0	5,41 $\pm$ 0,12			6,69 $\pm$ 0,01	275,00 $\pm$ 3,20	396,00 $\pm$ 2,10
7,5	6,22 $\pm$ 0,08			8,10 $\pm$ 0,10	247,00 $\pm$ 4,10	428,00 $\pm$ 4,80
8,0	7,08 $\pm$ 0,03			8,50 $\pm$ 1,03	220,00 $\pm$ 2,30	466,00 $\pm$ 3,50
8,5	7,74 $\pm$ 0,01			8,76 $\pm$ 0,05	218,00 $\pm$ 3,70	481,00 $\pm$ 6,70
9,0	8,49 $\pm$ 0,13			9,05 $\pm$ 0,02	196,00 $\pm$ 2,60	497,00 $\pm$ 10,40

Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.3**. En la misma la notación Suelo A corresponde a Suelo Ascasubi, Suelo B corresponde a Suelo Bahía Blanca y Suelo C corresponde a Suelo Coronel Pringles. Las concentraciones del agente extractante fueron expresadas en el texto en forma exponencial.

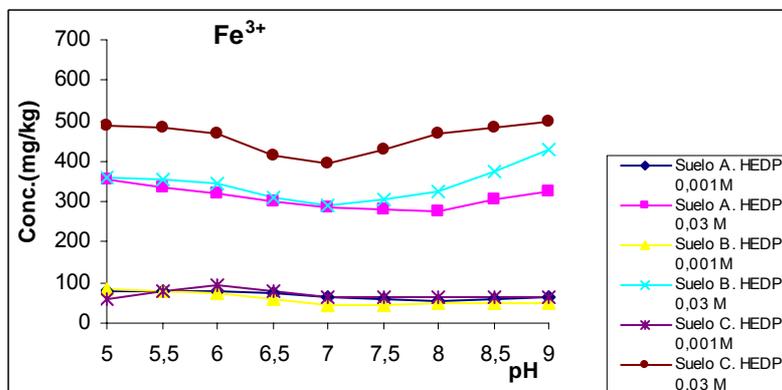
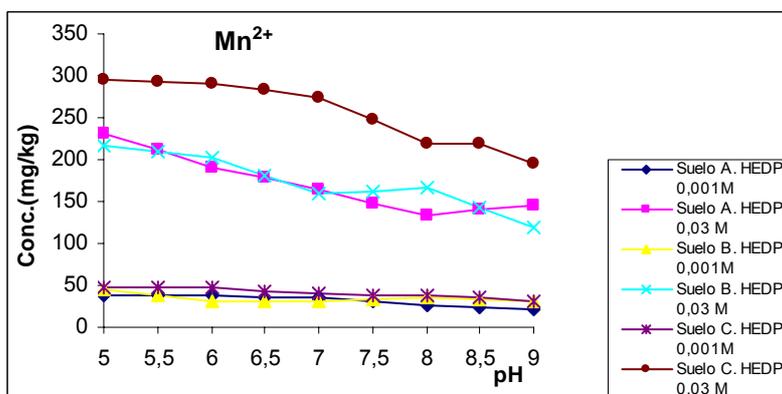
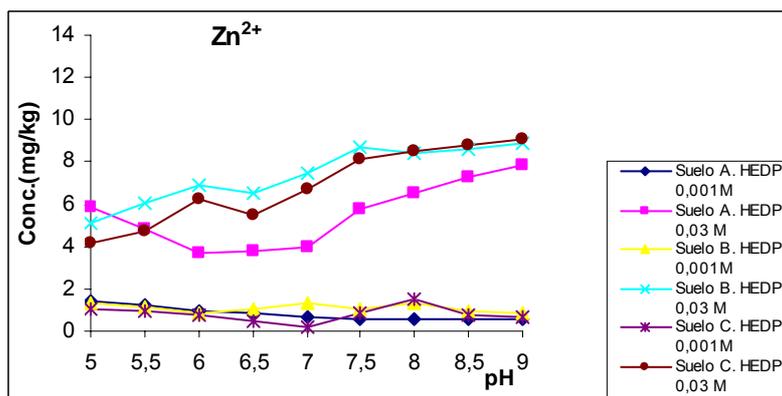
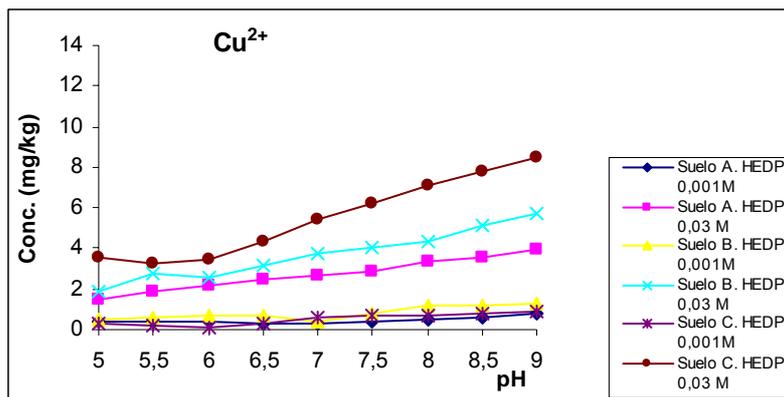


Figura 4.3.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con HEDP versus pH

### 4.3.1.2 Agente extractante: ácido nitrilotris - (metilfosfónico)

En las **Tablas 4.6 a, b y c** se presentan los valores obtenidos para la extracción de los iones Cu, Zn, Mn y Fe con NTMP cuyo procedimiento se indicó en este **Capítulo** sección **4.2.1.**; el mismo se realizó sobre las muestras de suelo Ascasubi, Bahía Blanca y Coronel Pringles, fracción <2mm. Las mediciones se efectuaron por EAA-llama.

**Tabla 4.6.a** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con NTMP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Ascasubi (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Ascasubi	NTMP $1 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	1,05 $\pm$ 0,03	0,85 $\pm$ 0,03	29,22 $\pm$ 0,80	42,44 $\pm$ 1,40
		5,5	0,88 $\pm$ 0,02	0,75 $\pm$ 0,03	28,44 $\pm$ 0,60	40,36 $\pm$ 0,70
		6,0	0,72 $\pm$ 0,02	0,48 $\pm$ 0,02	27,65 $\pm$ 0,70	39,80 $\pm$ 0,70
		6,5	0,71 $\pm$ 0,01	0,65 $\pm$ 0,02	22,48 $\pm$ 1,00	38,80 $\pm$ 0,80
		7,0	0,73 $\pm$ 0,01	0,45 $\pm$ 0,01	17,50 $\pm$ 0,50	38,65 $\pm$ 0,50
		7,5	0,84 $\pm$ 0,03	0,42 $\pm$ 0,02	12,37 $\pm$ 0,80	35,80 $\pm$ 1,20
		8,0	0,90 $\pm$ 0,02	0,15 $\pm$ 0,01	7,89 $\pm$ 0,21	34,20 $\pm$ 0,40
		8,5	0,99 $\pm$ 0,01	0,27 $\pm$ 0,01	4,76 $\pm$ 0,24	35,10 $\pm$ 0,30
		9,0	1,01 $\pm$ 0,05	0,32 $\pm$ 0,02	1,86 $\pm$ 0,20	35,45 $\pm$ 1,25
	NTMP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	2,26 $\pm$ 0,02	3,70 $\pm$ 0,10	155,00 $\pm$ 2,50	318,00 $\pm$ 5,40
		5,5	2,54 $\pm$ 0,02	3,54 $\pm$ 0,08	140,00 $\pm$ 3,00	323,00 $\pm$ 7,30
		6,0	3,13 $\pm$ 0,01	3,12 $\pm$ 0,50	125,00 $\pm$ 1,00	330,00 $\pm$ 1,00
		6,5	3,56 $\pm$ 0,01	2,30 $\pm$ 0,10	132,00 $\pm$ 5,50	315,00 $\pm$ 10,20
		7,0	3,62 $\pm$ 0,02	2,49 $\pm$ 0,04	148,00 $\pm$ 2,60	288,00 $\pm$ 7,30
		7,5	3,84 $\pm$ 0,04	2,38 $\pm$ 0,07	142,00 $\pm$ 1,84	276,00 $\pm$ 6,10
		8,0	4,13 $\pm$ 0,01	2,07 $\pm$ 0,12	136,00 $\pm$ 4,30	263,00 $\pm$ 6,70
		8,5	4,56 $\pm$ 0,08	2,23 $\pm$ 0,04	124,00 $\pm$ 6,80	282,00 $\pm$ 3,50
		9,0	5,33 $\pm$ 0,11	2,45 $\pm$ 0,05	112,00 $\pm$ 1,60	304,00 $\pm$ 1,50

**Tabla 4.6.b** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con NTMP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Bahía Blanca (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Bahía Blanca	NTMP $1 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	0,40 $\pm$ 0,02	0,95 $\pm$ 0,01	13,71 $\pm$ 0,30	45,81 $\pm$ 1,20
		5,5	0,66 $\pm$ 0,03	0,97 $\pm$ 0,03	13,80 $\pm$ 0,24	46,60 $\pm$ 0,87
		6,0	0,85 $\pm$ 0,01	1,19 $\pm$ 0,02	13,93 $\pm$ 0,47	48,43 $\pm$ 1,00
		6,5	0,80 $\pm$ 0,05	0,88 $\pm$ 0,06	11,54 $\pm$ 0,72	45,56 $\pm$ 1,52
		7,0	0,64 $\pm$ 0,01	0,81 $\pm$ 0,01	9,46 $\pm$ 0,40	42,69 $\pm$ 2,10
		7,5	0,65 $\pm$ 0,01	0,82 $\pm$ 0,02	6,02 $\pm$ 0,32	43,94 $\pm$ 1,30
		8,0	0,69 $\pm$ 0,03	0,84 $\pm$ 0,01	2,48 $\pm$ 0,12	44,34 $\pm$ 1,70
		8,5	1,10 $\pm$ 0,01	0,75 $\pm$ 0,02	1,90 $\pm$ 0,08	39,35 $\pm$ 1,65
		9,0	1,36 $\pm$ 0,02	0,71 $\pm$ 0,03	1,43 $\pm$ 0,30	36,85 $\pm$ 1,25
			NTMP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	3,93 $\pm$ 0,03	4,48 $\pm$ 0,30
5,5	4,14 $\pm$ 0,02			4,38 $\pm$ 0,20	225,00 $\pm$ 10,3	311,70 $\pm$ 12,30
6,0	4,33 $\pm$ 0,01			4,06 $\pm$ 0,16	206,00 $\pm$ 7,10	292,00 $\pm$ 8,20
6,5	4,38 $\pm$ 0,02			4,24 $\pm$ 0,04	186,00 $\pm$ 4,15	274,00 $\pm$ 6,10
7,0	4,44 $\pm$ 0,06			4,37 $\pm$ 0,01	163,00 $\pm$ 3,20	266,00 $\pm$ 2,00
7,5	4,63 $\pm$ 0,08			4,30 $\pm$ 0,03	167,00 $\pm$ 2,10	286,60 $\pm$ 4,60
8,0	5,32 $\pm$ 0,12			4,20 $\pm$ 0,40	156,00 $\pm$ 4,30	297,00 $\pm$ 6,50
8,5	5,85 $\pm$ 0,10			3,68 $\pm$ 0,15	151,00 $\pm$ 2,80	315,00 $\pm$ 5,72
9,0	6,65 $\pm$ 0,05			3,46 $\pm$ 0,20	148,00 $\pm$ 3,60	338,00 $\pm$ 9,40

**Tabla 4.6.c** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con NTMP  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  y  $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  del suelo Coronel Pringles ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) ( $\bar{x}_{\text{medio}} \pm s$ ) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Coronel Pringles	NTMP $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	0,45 ± 0,03	1,56 ± 0,02	39,27 ± 1,30	46,04 ± 0,84
		5,5	0,36 ± 0,03	1,12 ± 0,01	38,03 ± 0,80	45,01 ± 0,90
		6,0	0,23 ± 0,01	0,88 ± 0,05	36,98 ± 0,72	44,50 ± 0,42
		6,5	0,48 ± 0,03	0,98 ± 0,03	31,20 ± 1,50	42,07 ± 0,75
		7,0	0,59 ± 0,01	0,72 ± 0,04	24,52 ± 0,95	40,85 ± 0,55
		7,5	0,62 ± 0,02	0,65 ± 0,03	17,30 ± 0,86	39,05 ± 0,96
		8,0	0,67 ± 0,02	0,56 ± 0,04	10,06 ± 0,44	37,26 ± 0,88
		8,5	0,75 ± 0,05	0,44 ± 0,02	5,34 ± 0,14	35,78 ± 0,37
		9,0	0,83 ± 0,01	0,32 ± 0,02	1,83 ± 0,07	34,30 ± 0,60
	NTMP $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	5,20 ± 0,05	5,23 ± 0,22	252,00 ± 3,40	404,00 ± 10,00
		5,5	5,86 ± 0,02	5,10 ± 0,14	249,00 ± 2,35	381,00 ± 12,30
		6,0	6,63 ± 0,03	4,73 ± 0,20	246,00 ± 1,81	355,00 ± 11,70
		6,5	6,90 ± 0,03	4,85 ± 0,10	241,00 ± 2,15	330,00 ± 8,50
		7,0	7,13 ± 0,01	5,09 ± 0,05	238,00 ± 1,80	321,00 ± 9,30
		7,5	7,28 ± 0,08	3,90 ± 0,12	230,00 ± 6,40	353,00 ± 10,11
		8,0	7,56 ± 0,07	3,28 ± 0,55	222,00 ± 1,70	370,00 ± 5,80
		8,5	8,46 ± 0,04	3,20 ± 0,06	194,00 ± 3,00	375,00 ± 4,72
		9,0	8,92 ± 0,05	3,11 ± 0,08	167,00 ± 0,85	386,00 ± 6,40

Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.4**. En la misma la notación Suelo A corresponde a Suelo Ascasubi, Suelo B corresponde a Suelo Bahía Blanca y Suelo C corresponde a Suelo Coronel Pringles. Las concentraciones del agente extractante fueron expresadas en el texto en forma exponencial.

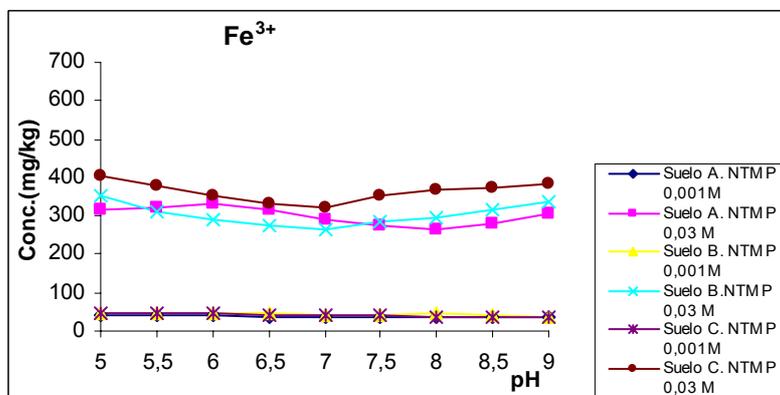
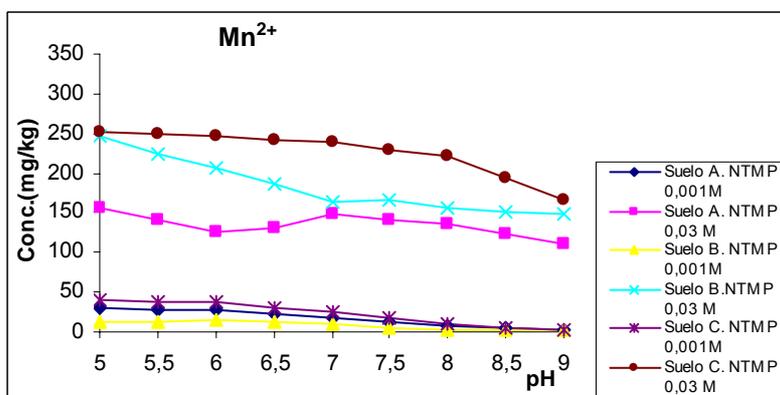
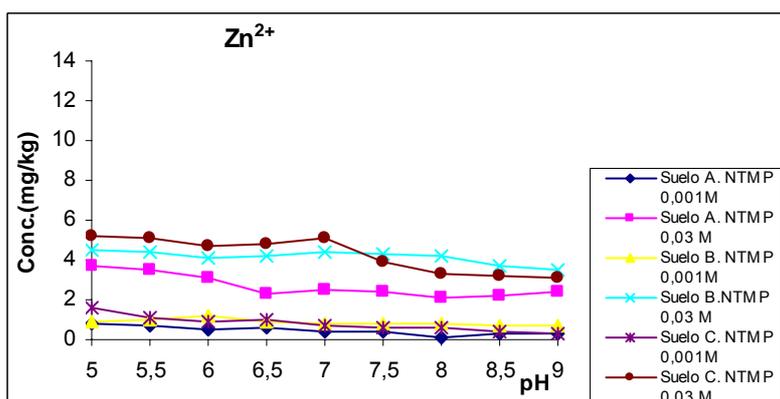
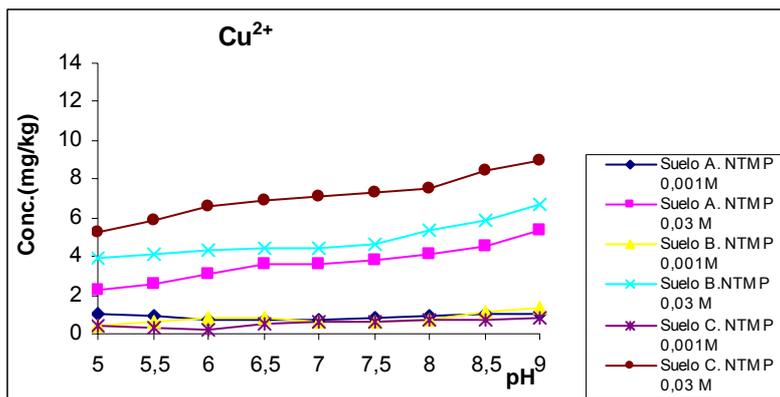


Figura 4.4.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con NTMP versus pH

### 4.3.1.3 Agente extractante: ácido etilendinitrilotetrakis-(metilfosfónico)

En las **Tablas 4.7 a, b y c** se presentan los valores obtenidos para la extracción de los iones Cu, Zn, Mn y Fe con EDTMP cuyo procedimiento se indicó en este **Capítulo** sección **4.2.1.**; el mismo se realizó sobre las muestras de suelo Ascasubi, Bahía Blanca y Coronel Pringles, fracción <2mm. Las mediciones se efectuaron por EAA-llama.

**Tabla 4.7.a** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTMP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Ascasubi (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Ascasubi	EDTMP $1 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	1,01 $\pm$ 0,04	1,26 $\pm$ 0,04	53,92 $\pm$ 1,62	87,10 $\pm$ 1,10
		5,5	0,95 $\pm$ 0,03	1,34 $\pm$ 0,06	59,41 $\pm$ 1,20	72,28 $\pm$ 1,22
		6,0	0,81 $\pm$ 0,02	1,51 $\pm$ 0,03	62,15 $\pm$ 1,48	42,65 $\pm$ 1,08
		6,5	1,47 $\pm$ 0,05	1,42 $\pm$ 0,06	68,41 $\pm$ 1,23	40,68 $\pm$ 1,62
		7,0	1,69 $\pm$ 0,03	1,38 $\pm$ 0,02	80,94 $\pm$ 2,60	36,75 $\pm$ 1,10
		7,5	2,44 $\pm$ 0,08	1,23 $\pm$ 0,02	65,23 $\pm$ 1,77	57,98 $\pm$ 1,84
		8,0	3,18 $\pm$ 0,02	1,16 $\pm$ 0,05	57,37 $\pm$ 1,54	68,60 $\pm$ 1,90
		8,5	3,40 $\pm$ 0,05	1,10 $\pm$ 0,02	52,80 $\pm$ 1,20	83,67 $\pm$ 2,50
		9,0	3,85 $\pm$ 0,01	0,98 $\pm$ 0,05	50,52 $\pm$ 1,70	91,20 $\pm$ 2,70
	EDTMP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	3,38 $\pm$ 0,15	3,41 $\pm$ 0,09	212,00 $\pm$ 2,40	237,00 $\pm$ 5,10
		5,5	3,86 $\pm$ 0,20	2,66 $\pm$ 0,10	198,00 $\pm$ 2,50	225,70 $\pm$ 8,50
		6,0	4,02 $\pm$ 0,16	2,54 $\pm$ 0,03	182,00 $\pm$ 3,60	203,00 $\pm$ 9,20
		6,5	4,29 $\pm$ 0,13	2,33 $\pm$ 0,08	194,70 $\pm$ 4,30	202,70 $\pm$ 10,50
		7,0	4,55 $\pm$ 0,19	2,30 $\pm$ 0,07	199,00 $\pm$ 2,50	202,00 $\pm$ 10,80
		7,5	4,91 $\pm$ 0,11	2,22 $\pm$ 0,02	188,70 $\pm$ 3,30	221,30 $\pm$ 11,30
		8,0	5,62 $\pm$ 0,15	2,05 $\pm$ 0,06	173,00 $\pm$ 3,50	231,00 $\pm$ 10,40
		8,5	5,58 $\pm$ 0,17	1,80 $\pm$ 0,04	156,30 $\pm$ 2,80	264,30 $\pm$ 7,80
		9,0	5,56 $\pm$ 0,06	1,73 $\pm$ 0,05	148,00 $\pm$ 1,60	281,00 $\pm$ 5,40

**Tabla 4.7.b** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTMP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Bahía Blanca (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Bahía Blanca	EDTMP $1 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	0,59 $\pm$ 0,02	1,72 $\pm$ 0,06	54,83 $\pm$ 1,60	64,28 $\pm$ 1,80
		5,5	2,04 $\pm$ 0,07	1,80 $\pm$ 0,02	57,82 $\pm$ 2,80	67,31 $\pm$ 1,30
		6,0	2,76 $\pm$ 0,05	1,97 $\pm$ 0,05	63,81 $\pm$ 1,30	68,82 $\pm$ 0,50
		6,5	2,81 $\pm$ 0,11	2,06 $\pm$ 0,05	62,40 $\pm$ 1,50	60,45 $\pm$ 1,40
		7,0	2,92 $\pm$ 0,08	2,11 $\pm$ 0,03	61,69 $\pm$ 1,80	43,71 $\pm$ 1,30
		7,5	3,18 $\pm$ 0,12	1,87 $\pm$ 0,09	46,83 $\pm$ 1,70	45,94 $\pm$ 1,90
		8,0	3,69 $\pm$ 0,16	1,40 $\pm$ 0,02	39,40 $\pm$ 1,19	47,06 $\pm$ 2,30
		8,5	4,46 $\pm$ 0,13	1,52 $\pm$ 0,04	35,49 $\pm$ 1,26	65,41 $\pm$ 3,50
		9,0	4,85 $\pm$ 0,08	1,58 $\pm$ 0,06	33,53 $\pm$ 0,80	74,58 $\pm$ 0,50
	EDTMP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	4,55 $\pm$ 0,15	3,64 $\pm$ 0,07	237,00 $\pm$ 2,40	203,00 $\pm$ 3,40
		5,5	4,53 $\pm$ 0,16	2,92 $\pm$ 0,03	210,00 $\pm$ 3,30	204,30 $\pm$ 2,80
		6,0	4,49 $\pm$ 0,18	3,06 $\pm$ 0,05	203,00 $\pm$ 2,80	205,00 $\pm$ 3,40
		6,5	5,00 $\pm$ 0,20	3,09 $\pm$ 0,03	207,30 $\pm$ 3,80	187,70 $\pm$ 8,10
		7,0	5,26 $\pm$ 0,13	3,10 $\pm$ 0,06	216,00 $\pm$ 2,50	153,00 $\pm$ 2,50
		7,5	5,72 $\pm$ 0,10	2,93 $\pm$ 0,03	201,30 $\pm$ 6,70	179,00 $\pm$ 4,40
		8,0	6,63 $\pm$ 0,15	2,85 $\pm$ 0,05	194,00 $\pm$ 5,20	192,00 $\pm$ 3,50
		8,5	6,92 $\pm$ 0,13	2,46 $\pm$ 0,06	156,70 $\pm$ 3,80	222,00 $\pm$ 3,70
		9,0	7,49 $\pm$ 0,08	2,27 $\pm$ 0,03	138,00 $\pm$ 4,60	237,00 $\pm$ 2,40

**Tabla 4.7.c** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTMP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Coronel Pringles (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Coronel Pringles	EDTMP $1 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	0,63 $\pm$ 0,02	1,85 $\pm$ 0,05	62,85 $\pm$ 1,30	70,14 $\pm$ 2,00
		5,5	0,98 $\pm$ 0,04	1,54 $\pm$ 0,02	62,66 $\pm$ 1,80	71,08 $\pm$ 1,30
		6,0	1,67 $\pm$ 0,06	1,38 $\pm$ 0,03	62,56 $\pm$ 1,50	71,55 $\pm$ 1,20
		6,5	3,01 $\pm$ 0,10	1,21 $\pm$ 0,02	64,02 $\pm$ 1,30	69,71 $\pm$ 2,20
		7,0	3,68 $\pm$ 0,12	1,12 $\pm$ 0,04	66,95 $\pm$ 0,60	66,04 $\pm$ 3,10
		7,5	4,05 $\pm$ 0,17	1,29 $\pm$ 0,03	64,71 $\pm$ 1,80	77,15 $\pm$ 1,10
		8,0	4,80 $\pm$ 0,18	1,64 $\pm$ 0,02	63,59 $\pm$ 2,20	82,71 $\pm$ 4,20
		8,5	5,83 $\pm$ 0,15	1,59 $\pm$ 0,06	59,83 $\pm$ 0,40	88,56 $\pm$ 2,80
		9,0	6,85 $\pm$ 0,10	1,57 $\pm$ 0,02	57,95 $\pm$ 0,30	91,48 $\pm$ 2,50
		Coronel Pringles	EDTMP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	7,50 $\pm$ 0,20	5,38 $\pm$ 0,09
5,5	7,32 $\pm$ 0,17			4,98 $\pm$ 0,08	252,30 $\pm$ 5,30	279,30 $\pm$ 2,80
6,0	6,70 $\pm$ 0,05			4,79 $\pm$ 0,07	247,00 $\pm$ 4,10	266,00 $\pm$ 3,60
6,5	6,74 $\pm$ 0,08			4,22 $\pm$ 0,04	235,00 $\pm$ 8,20	243,30 $\pm$ 3,50
7,0	6,81 $\pm$ 0,06			3,94 $\pm$ 0,03	220,00 $\pm$ 8,90	231,00 $\pm$ 5,50
7,5	7,65 $\pm$ 0,10			3,19 $\pm$ 0,07	211,70 $\pm$ 5,80	260,00 $\pm$ 10,40
8,0	8,11 $\pm$ 0,17			2,98 $\pm$ 0,02	207,00 $\pm$ 5,40	292,00 $\pm$ 10,80
8,5	8,43 $\pm$ 0,16			2,90 $\pm$ 0,05	202,30 $\pm$ 1,80	301,30 $\pm$ 14,70
9,0	9,07 $\pm$ 0,12			2,87 $\pm$ 0,04	200,00 $\pm$ 2,60	316,00 $\pm$ 4,40

Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.5**. En la misma la notación Suelo A corresponde a Suelo Ascasubi, Suelo B corresponde a Suelo Bahía Blanca y Suelo C corresponde a Suelo Coronel Pringles. Las concentraciones del agente extractante fueron expresadas en el texto en forma exponencial.

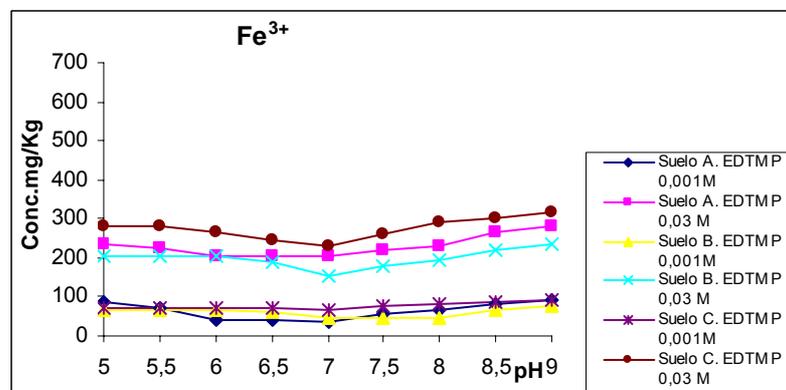
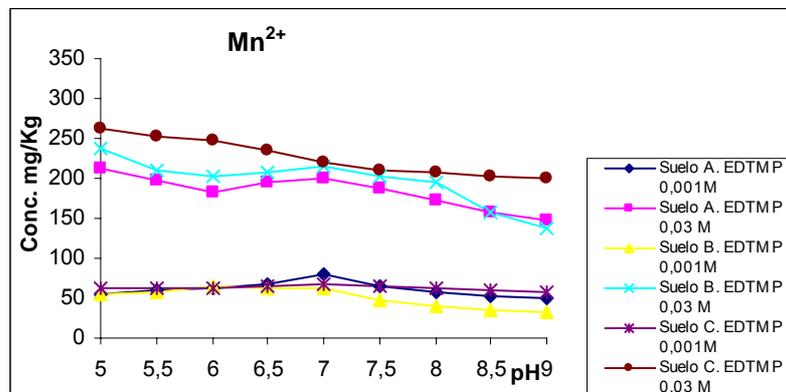
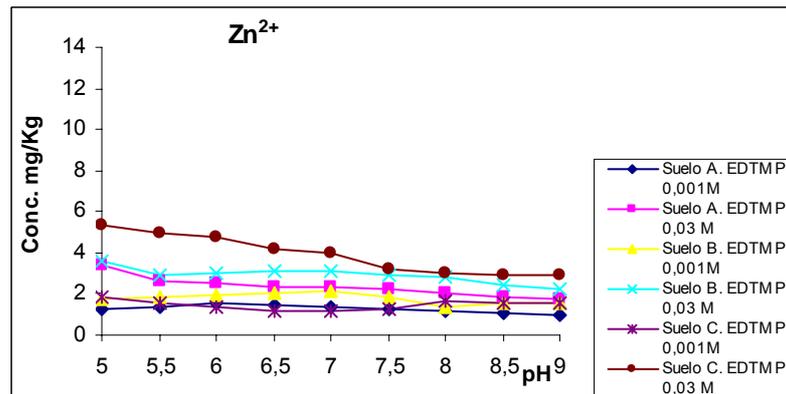
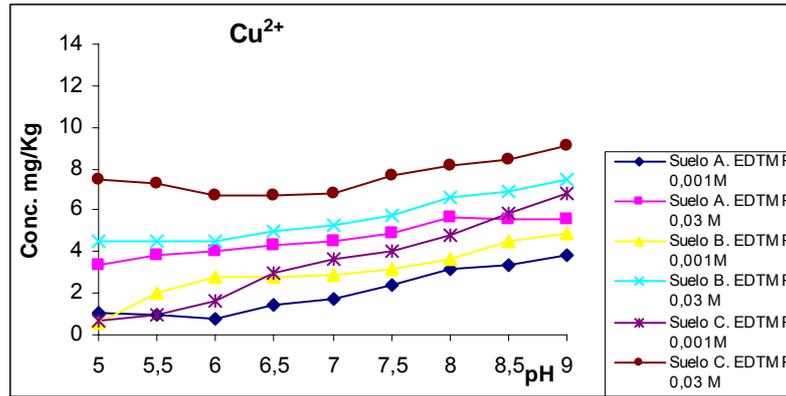


Figura 4.5.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTMP versus pH

#### 4.3.1.4 Agente extractante: ácido dietilnitrilopentakis-(metilfosfónico)

En las **Tablas 4.8 a, b y c** se presentan los valores obtenidos para la extracción de los iones Cu, Zn, Mn y Fe con DTPMP cuyo procedimiento se indicó en este **Capítulo** sección **4.2.1.**; el mismo se realizó sobre las muestras de suelo Ascasubi, Bahía Blanca y Coronel Pringles, fracción <2mm. Las mediciones se efectuaron por EAA-llama.

**Tabla 4.8.a** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con DTPMP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Ascasubi (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Ascasubi	DTPMP $10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	1,98 $\pm$ 0,06	0,93 $\pm$ 0,03	59,08 $\pm$ 1,60	70,60 $\pm$ 2,40
		5,5	2,39 $\pm$ 0,07	0,94 $\pm$ 0,01	55,83 $\pm$ 2,20	68,93 $\pm$ 1,80
		6,0	2,60 $\pm$ 0,02	0,95 $\pm$ 0,01	54,20 $\pm$ 3,00	68,10 $\pm$ 1,90
		6,5	2,66 $\pm$ 0,08	1,10 $\pm$ 0,06	51,08 $\pm$ 2,60	66,15 $\pm$ 1,70
		7,0	2,78 $\pm$ 0,07	1,18 $\pm$ 0,03	49,52 $\pm$ 0,80	65,17 $\pm$ 1,10
		7,5	2,92 $\pm$ 0,05	0,96 $\pm$ 0,02	48,59 $\pm$ 2,50	59,46 $\pm$ 1,80
		8,0	2,64 $\pm$ 0,04	0,52 $\pm$ 0,02	48,12 $\pm$ 2,20	56,60 $\pm$ 2,30
		8,5	2,70 $\pm$ 0,06	0,63 $\pm$ 0,04	34,60 $\pm$ 0,80	54,66 $\pm$ 1,70
		9,0	2,73 $\pm$ 0,03	0,68 $\pm$ 0,02	27,84 $\pm$ 0,70	53,70 $\pm$ 0,50
	DTPMP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	3,93 $\pm$ 0,06	2,93 $\pm$ 0,04	191,00 $\pm$ 5,40	149,00 $\pm$ 6,10
		5,5	3,98 $\pm$ 0,04	2,79 $\pm$ 0,08	186,30 $\pm$ 2,30	142,30 $\pm$ 7,20
		6,0	4,01 $\pm$ 0,06	2,72 $\pm$ 0,05	184,00 $\pm$ 3,80	139,00 $\pm$ 4,20
		6,5	4,16 $\pm$ 0,04	3,08 $\pm$ 0,07	180,70 $\pm$ 1,20	121,00 $\pm$ 6,40
		7,0	4,46 $\pm$ 0,04	3,29 $\pm$ 0,02	179,00 $\pm$ 1,40	112,00 $\pm$ 4,50
		7,5	4,34 $\pm$ 0,06	2,90 $\pm$ 0,12	145,00 $\pm$ 7,10	104,70 $\pm$ 4,20
		8,0	4,09 $\pm$ 0,10	2,46 $\pm$ 0,04	128,00 $\pm$ 9,30	101,00 $\pm$ 4,35
		8,5	4,25 $\pm$ 0,04	2,41 $\pm$ 0,08	111,30 $\pm$ 7,80	99,70 $\pm$ 2,70
		9,0	4,33 $\pm$ 0,03	2,38 $\pm$ 0,06	103,00 $\pm$ 1,60	99,00 $\pm$ 3,40

**Tabla 4.8.b** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con DTPMP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Bahía Blanca (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Bahía Blanca	DTPMP $10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	3,18 $\pm$ 0,02	2,33 $\pm$ 0,05	75,48 $\pm$ 3,60	63,70 $\pm$ 4,40
		5,5	3,17 $\pm$ 0,02	2,18 $\pm$ 0,01	71,72 $\pm$ 3,20	59,83 $\pm$ 2,70
		6,0	3,14 $\pm$ 0,03	2,11 $\pm$ 0,07	69,84 $\pm$ 2,60	57,90 $\pm$ 1,80
		6,5	3,08 $\pm$ 0,04	2,29 $\pm$ 0,06	59,47 $\pm$ 4,40	57,03 $\pm$ 0,90
		7,0	2,97 $\pm$ 0,05	2,65 $\pm$ 0,03	54,28 $\pm$ 2,80	56,60 $\pm$ 2,30
		7,5	3,40 $\pm$ 0,12	1,88 $\pm$ 0,10	47,80 $\pm$ 1,70	48,82 $\pm$ 1,70
		8,0	3,62 $\pm$ 0,08	1,50 $\pm$ 0,06	44,56 $\pm$ 1,80	44,93 $\pm$ 2,20
		8,5	4,18 $\pm$ 0,14	1,61 $\pm$ 0,05	36,00 $\pm$ 1,20	41,93 $\pm$ 1,70
		9,0	4,46 $\pm$ 0,16	1,83 $\pm$ 0,02	31,72 $\pm$ 0,40	40,43 $\pm$ 1,50
	DTPMP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	4,89 $\pm$ 0,03	5,50 $\pm$ 0,08	222,00 $\pm$ 8,40	136,00 $\pm$ 6,10
		5,5	4,87 $\pm$ 0,04	4,52 $\pm$ 0,10	206,70 $\pm$ 9,30	131,30 $\pm$ 5,20
		6,0	4,84 $\pm$ 0,05	4,37 $\pm$ 0,05	199,00 $\pm$ 4,10	129,00 $\pm$ 4,80
		6,5	4,80 $\pm$ 0,07	4,14 $\pm$ 0,08	181,70 $\pm$ 4,90	111,70 $\pm$ 6,70
		7,0	4,73 $\pm$ 0,06	3,99 $\pm$ 0,07	173,00 $\pm$ 6,40	103,00 $\pm$ 7,10
		7,5	5,25 $\pm$ 0,08	3,85 $\pm$ 0,08	143,60 $\pm$ 7,50	95,00 $\pm$ 4,40
		8,0	5,51 $\pm$ 0,10	3,78 $\pm$ 0,06	129,00 $\pm$ 6,30	91,00 $\pm$ 4,80
		8,5	6,06 $\pm$ 0,07	3,10 $\pm$ 0,05	101,60 $\pm$ 5,80	87,66 $\pm$ 3,70
		9,0	6,34 $\pm$ 0,05	2,76 $\pm$ 0,02	88,00 $\pm$ 2,60	86,00 $\pm$ 2,40

**Tabla 4.8.c** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con DTPMP  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> y  $3 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> del suelo Coronel Pringles (mg.kg<sup>-1</sup>) ( $\bar{x}$  medio  $\pm$  s) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Coronel Pringles	DTPMP $10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	3,26 $\pm$ 0,03	1,73 $\pm$ 0,04	84,96 $\pm$ 5,60	83,73 $\pm$ 3,40
		5,5	3,41 $\pm$ 0,04	1,77 $\pm$ 0,03	79,31 $\pm$ 3,20	81,16 $\pm$ 2,80
		6,0	3,48 $\pm$ 0,03	1,86 $\pm$ 0,02	76,48 $\pm$ 1,80	79,87 $\pm$ 2,70
		6,5	3,63 $\pm$ 0,05	1,69 $\pm$ 0,06	75,57 $\pm$ 0,90	69,60 $\pm$ 4,60
		7,0	3,70 $\pm$ 0,02	1,60 $\pm$ 0,05	75,12 $\pm$ 1,00	64,47 $\pm$ 3,70
		7,5	3,65 $\pm$ 0,05	1,66 $\pm$ 0,04	63,15 $\pm$ 3,50	60,22 $\pm$ 2,10
		8,0	3,54 $\pm$ 0,08	1,78 $\pm$ 0,02	57,16 $\pm$ 3,80	58,10 $\pm$ 1,30
		8,5	3,91 $\pm$ 0,10	1,41 $\pm$ 0,06	39,75 $\pm$ 3,30	58,48 $\pm$ 0,80
		9,0	4,10 $\pm$ 0,02	1,23 $\pm$ 0,03	31,04 $\pm$ 1,80	59,23 $\pm$ 0,50
	DTPMP $3 \times 10^{-2}$ mol.L <sup>-1</sup>	5,0	6,10 $\pm$ 0,10	6,59 $\pm$ 0,10	247,00 $\pm$ 8,00	165,00 $\pm$ 9,10
		5,5	6,36 $\pm$ 0,12	5,90 $\pm$ 0,08	241,00 $\pm$ 5,30	149,70 $\pm$ 8,20
		6,0	6,49 $\pm$ 0,02	5,45 $\pm$ 0,04	238,00 $\pm$ 4,10	142,00 $\pm$ 4,20
		6,5	7,26 $\pm$ 0,10	4,90 $\pm$ 0,10	226,00 $\pm$ 8,20	140,60 $\pm$ 2,60
		7,0	7,64 $\pm$ 0,06	4,62 $\pm$ 0,07	220,00 $\pm$ 5,90	140,00 $\pm$ 2,80
		7,5	7,57 $\pm$ 0,05	4,85 $\pm$ 0,08	187,30 $\pm$ 7,10	133,30 $\pm$ 4,50
		8,0	7,43 $\pm$ 0,08	4,35 $\pm$ 0,05	171,00 $\pm$ 9,30	130,00 $\pm$ 3,70
8,5	7,95 $\pm$ 0,06	3,68 $\pm$ 0,09	148,30 $\pm$ 5,80	139,70 $\pm$ 4,20		
9,0	8,21 $\pm$ 0,05	3,34 $\pm$ 0,02	137,00 $\pm$ 6,60	159,00 $\pm$ 3,40		

Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.6**. En la misma la notación Suelo A corresponde a Suelo Ascasubi, Suelo B corresponde a Suelo Bahía Blanca y Suelo C corresponde a Suelo Coronel Pringles. Las concentraciones del agente extractante fueron expresadas en el texto en forma exponencial.

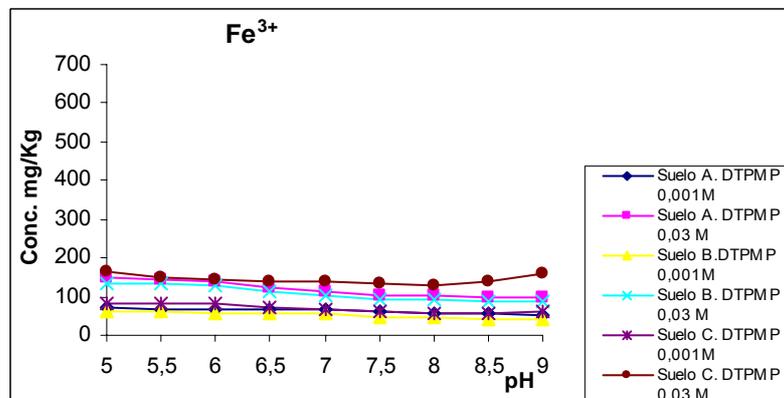
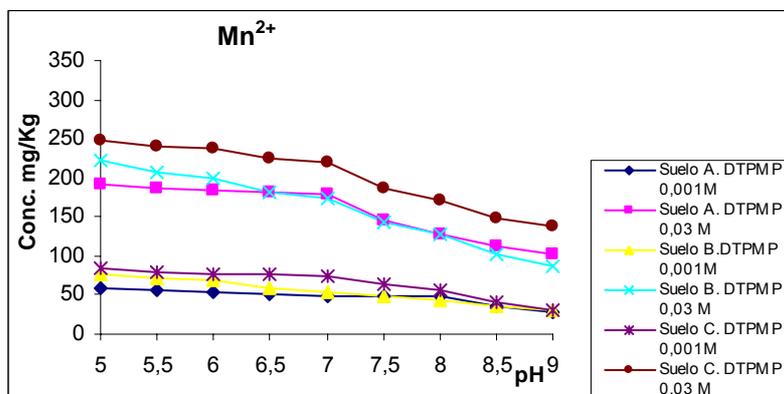
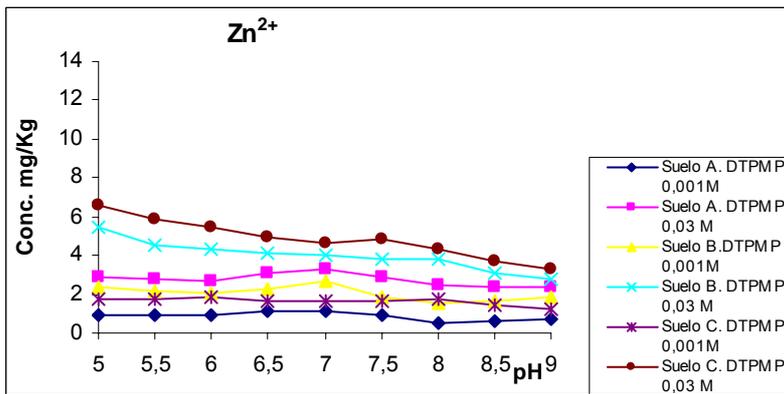
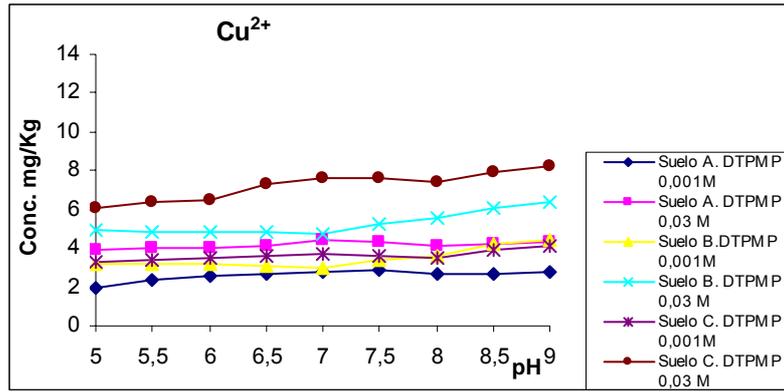


Figura 4.6.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con DTPMP versus pH

### 4.3.2. Extracciones en una sola etapa o con reactivo único empleando agentes complejantes carboxílicos

Las tendencias complejantes de los ácidos aminopolifosfónicos fueron comparadas con las de los agentes aminopolicarboxílicos análogos.

Los complejantes carboxílicos contienen grupos carboxilo  $-\text{COOH}$ . Este grupo polar contiene un grupo carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ) y un grupo oxhidrilo ( $\text{OH}^-$ ), las interacciones de estos dos grupos llevan a una reactividad química que es única de los ácidos carboxílicos.

El sitio más rico en electrones es el átomo de O del grupo  $-\text{C}=\text{O}$  y el más pobre en electrones es el H del  $\text{OH}^-$ . Se da la presencia de grandes fuerzas moleculares de atracción y para ello contribuye el enlace puente H. El grupo  $\text{OH}^-$  de una molécula de un ácido carboxílico actúa como un donador de  $\text{H}^+$  hacia el O carbonílico de una segunda molécula. Sus propiedades físicas reflejan esta fuerte asociación. En solución acuosa la asociación intermolecular de los ácidos carboxílicos se sustituye por puentes H con el  $\text{H}_2\text{O}$  (Carey, 2006).

La propiedad química más notable es su acidez, comparados con los ácidos minerales, los ácidos carboxílicos son ácidos débiles. Éstos presentan el  $\text{H}^+$  ácido en un enlace O-H unido al C, la polaridad del enlace se debe a la presencia del átomo de oxígeno no protonado que también está unido al mismo carbono. La carga negativa del anión carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) está igualmente compartida por los dos oxígenos, mediante estabilización por resonancia.

#### 4.3.2.1 Agente extractante: ácido oxálico

En la **Tabla 4.9** se presentan los valores obtenidos para la extracción de los iones Cu, Zn, Mn y Fe con OX cuyo procedimiento se indicó en este **Capítulo** sección **4.2.1.**; el mismo se realizó sobre las muestras de suelo Ascasubi, Bahía Blanca y Coronel Pringles, fracción <2mm. Las mediciones se efectuaron por EAA-llama.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.7**. En la misma la notación Suelo A corresponde a Suelo Ascasubi, Suelo B corresponde a Suelo Bahía Blanca y Suelo C corresponde a Suelo Coronel Pringles. Las concentraciones del agente extractante fueron expresadas en el texto en forma exponencial.

**Tabla 4.9.** - Concentraciones de cationes metálicos extraídos con OX  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  y  $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de los tres suelos en estudio ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) ( $x_{\text{medio}} \pm s$ )  
(n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)		Mn (n=3)		Fe (n=3)	
				Zn (n=3)				
Ascasubi	OX $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	3,33 ± 0,02	6,40 ± 0,10	15,07 ± 0,73	4,94 ± 0,06		
		6,0	1,18 ± 0,08	4,82 ± 0,08	15,34 ± 0,30	2,18 ± 0,10		
		7,0	1,38 ± 0,06	2,98 ± 0,05	7,79 ± 0,21	1,21 ± 0,02		
		8,0	2,52 ± 0,05	2,10 ± 0,06	3,44 ± 0,50	1,68 ± 0,04		
		9,0	1,19 ± 0,01	1,58 ± 0,08	1,60 ± 0,20	1,24 ± 0,06		
	OX $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	14,16 ± 0,24	11,21 ± 0,60	161,40 ± 3,60	379,30 ± 6,70		
		6,0	5,03 ± 0,07	8,61 ± 0,08	114,70 ± 3,80	233,60 ± 10,30		
		7,0	1,94 ± 0,02	6,77 ± 0,05	45,00 ± 1,20	99,50 ± 4,50		
		8,0	1,70 ± 0,03	3,14 ± 0,02	25,20 ± 0,80	42,30 ± 2,50		
		9,0	1,61 ± 0,01	2,07 ± 0,01	12,20 ± 0,60	20,90 ± 0,80		
Bahía Blanca	OX $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	3,92 ± 0,02	2,35 ± 0,05	16,07 ± 0,45	5,05 ± 0,03		
		6,0	1,89 ± 0,03	3,98 ± 0,01	10,55 ± 0,30	3,95 ± 0,05		
		7,0	0,80 ± 0,06	3,18 ± 0,03	4,88 ± 0,04	2,49 ± 0,07		
		8,0	0,71 ± 0,03	1,39 ± 0,01	1,36 ± 0,02	1,48 ± 0,02		
		9,0	1,01 ± 0,01	2,32 ± 0,02	0,83 ± 0,01	1,30 ± 0,01		
	OX $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	15,50 ± 3,50	10,34 ± 0,86	196,40 ± 2,10	351,50 ± 8,50		
		6,0	7,09 ± 0,21	9,67 ± 0,23	106,90 ± 1,30	254,40 ± 4,20		
		7,0	5,96 ± 0,56	6,43 ± 0,40	28,50 ± 1,80	69,30 ± 3,75		
		8,0	3,01 ± 0,05	2,90 ± 0,24	11,50 ± 0,60	18,50 ± 1,20		
		9,0	3,45 ± 0,03	2,51 ± 0,08	5,20 ± 0,08	9,80 ± 0,90		
Coronel Pringles	OX $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	3,48 ± 0,02	3,71 ± 0,03	27,35 ± 2,50	2,89 ± 0,11		
		6,0	1,91 ± 0,02	2,42 ± 0,04	22,60 ± 1,80	1,16 ± 0,02		
		7,0	1,85 ± 0,03	2,63 ± 0,02	14,61 ± 0,80	1,23 ± 0,01		
		8,0	1,76 ± 0,02	2,57 ± 0,04	3,67 ± 0,22	1,28 ± 0,02		
		9,0	1,55 ± 0,03	1,69 ± 0,03	1,57 ± 0,03	2,77 ± 0,10		
	OX $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	15,63 ± 0,73	10,32 ± 0,62	217,50 ± 5,50	524,10 ± 10,40		
		6,0	9,57 ± 0,33	5,75 ± 0,15	139,50 ± 2,85	329,70 ± 8,80		
		7,0	4,04 ± 0,12	4,76 ± 0,22	39,80 ± 1,44	91,80 ± 1,60		
		8,0	4,94 ± 0,06	2,81 ± 0,05	23,60 ± 1,02	42,20 ± 0,88		
		9,0	4,13 ± 0,28	2,02 ± 0,02	16,00 ± 0,60	20,20 ± 0,60		

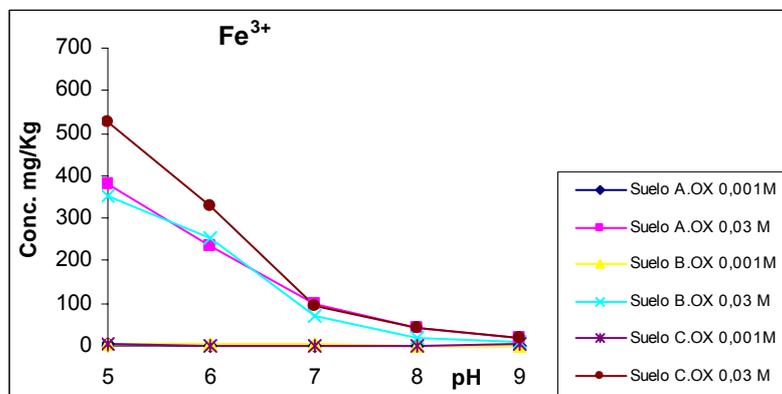
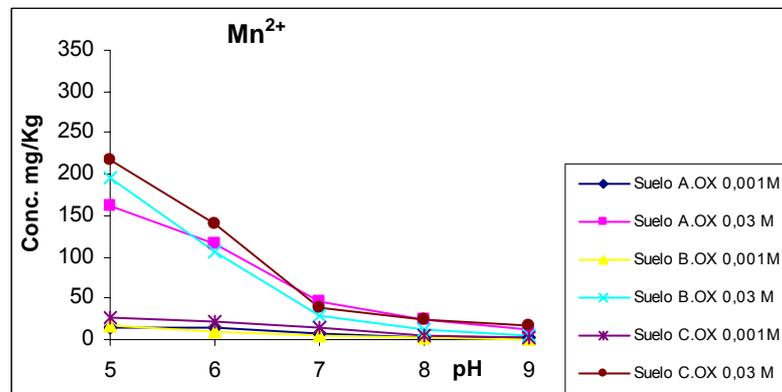
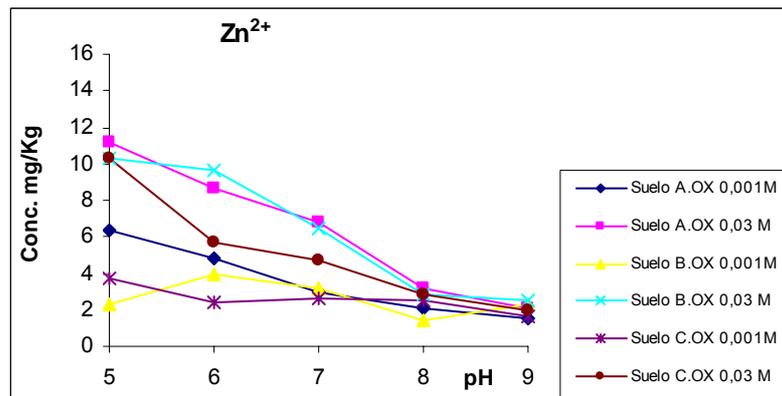
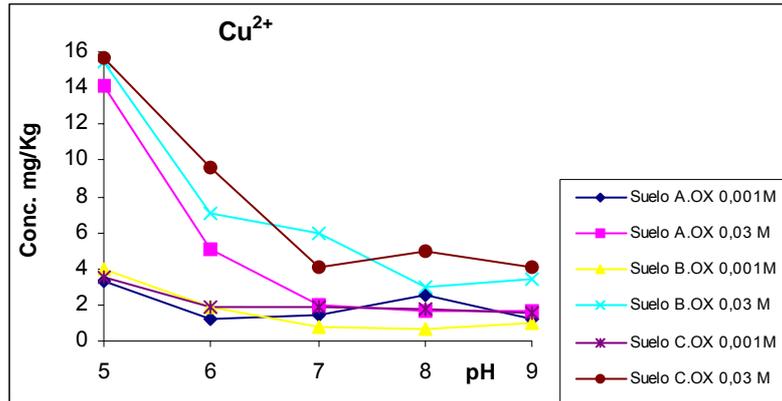


Figura 4.7.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con OX versus pH

### 4.3.2.2 Agente extractante: ácido nitrilotriacético

En la **Tabla 4.10** se presentan los valores obtenidos para la extracción de los iones Cu, Zn, Mn y Fe con NTA cuyo procedimiento se indicó en este **Capítulo** sección **4.2.1.**; el mismo se realizó sobre las muestras de suelo Ascasubi, Bahía Blanca y Coronel Pringles, fracción <2mm. Las mediciones se efectuaron por EAA-llama. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.8**.

**Tabla 4.10.-** Concentraciones de cationes metálicos extraídos con NTA  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  y  $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de los tres suelos en estudio ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) ( $x_{\text{medio}} \pm s$ ) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)		Mn (n=3)		Fe (n=3)	
				Zn (n=3)				
Ascasubi	NTA $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	7,15 ± 0,45	12,05 ± 0,75	43,22 ± 1,60	55,93 ± 1,47		
		6,0	2,89 ± 0,03	8,44 ± 0,20	35,46 ± 1,31	27,52 ± 0,82		
		7,0	1,86 ± 0,03	5,41 ± 0,07	31,72 ± 0,88	10,60 ± 0,48		
		8,0	1,49 ± 0,07	2,76 ± 0,06	14,47 ± 0,53	4,73 ± 0,30		
		9,0	1,14 ± 0,01	1,82 ± 0,02	8,22 ± 0,20	5,03 ± 0,37		
	NTA $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	13,06 ± 0,64	29,68 ± 1,27	222,30 ± 8,50	219,70 ± 2,30		
		6,0	6,19 ± 0,51	17,71 ± 0,55	212,30 ± 2,70	188,60 ± 7,42		
		7,0	5,93 ± 0,30	20,40 ± 0,98	190,50 ± 6,50	128,40 ± 4,50		
		8,0	7,68 ± 0,42	18,90 ± 0,66	147,60 ± 4,40	124,10 ± 3,80		
		9,0	6,75 ± 0,55	16,89 ± 0,80	96,30 ± 1,78	84,90 ± 2,15		
Bahía Blanca	NTA $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	3,95 ± 0,05	6,61 ± 0,24	28,94 ± 0,66	39,46 ± 2,18		
		6,0	2,76 ± 0,03	6,11 ± 0,31	23,57 ± 0,46	19,93 ± 0,87		
		7,0	1,76 ± 0,02	5,50 ± 0,25	19,19 ± 0,81	7,02 ± 0,58		
		8,0	1,02 ± 0,01	2,73 ± 0,20	7,76 ± 0,15	2,51 ± 0,06		
		9,0	1,33 ± 0,02	2,61 ± 0,14	4,46 ± 0,08	2,59 ± 0,04		
	NTA $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	8,42 ± 0,23	20,52 ± 0,50	320,50 ± 10,50	278,20 ± 8,24		
		6,0	7,32 ± 0,80	14,56 ± 1,44	289,40 ± 11,30	196,30 ± 4,35		
		7,0	8,12 ± 0,10	16,71 ± 0,40	178,50 ± 5,80	107,80 ± 7,72		
		8,0	10,71 ± 0,58	17,69 ± 0,59	118,00 ± 2,60	95,30 ± 3,56		
		9,0	11,55 ± 0,31	15,53 ± 0,90	77,00 ± 1,50	93,50 ± 2,90		
Coronel Pringles	NTA $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	4,53 ± 0,07	13,36 ± 0,32	48,90 ± 2,10	52,36 ± 1,24		
		6,0	3,25 ± 0,01	5,68 ± 0,67	46,00 ± 0,85	26,43 ± 1,85		
		7,0	2,05 ± 0,05	6,23 ± 0,02	39,44 ± 0,66	7,15 ± 0,20		
		8,0	1,73 ± 0,08	8,97 ± 0,13	19,92 ± 0,23	4,58 ± 0,12		
		9,0	1,50 ± 0,02	2,45 ± 0,03	9,80 ± 0,37	3,38 ± 0,14		
	NTA $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	11,79 ± 0,58	20,79 ± 0,73	397,00 ± 10,30	306,00 ± 4,50		
		6,0	10,29 ± 0,98	15,95 ± 0,57	378,40 ± 9,60	235,70 ± 9,30		
		7,0	11,64 ± 0,62	11,85 ± 0,35	266,50 ± 10,50	191,90 ± 7,80		
		8,0	13,12 ± 0,48	18,51 ± 0,54	160,50 ± 8,20	134,80 ± 6,40		
		9,0	13,35 ± 0,35	11,76 ± 0,52	136,60 ± 7,60	161,50 ± 3,50		

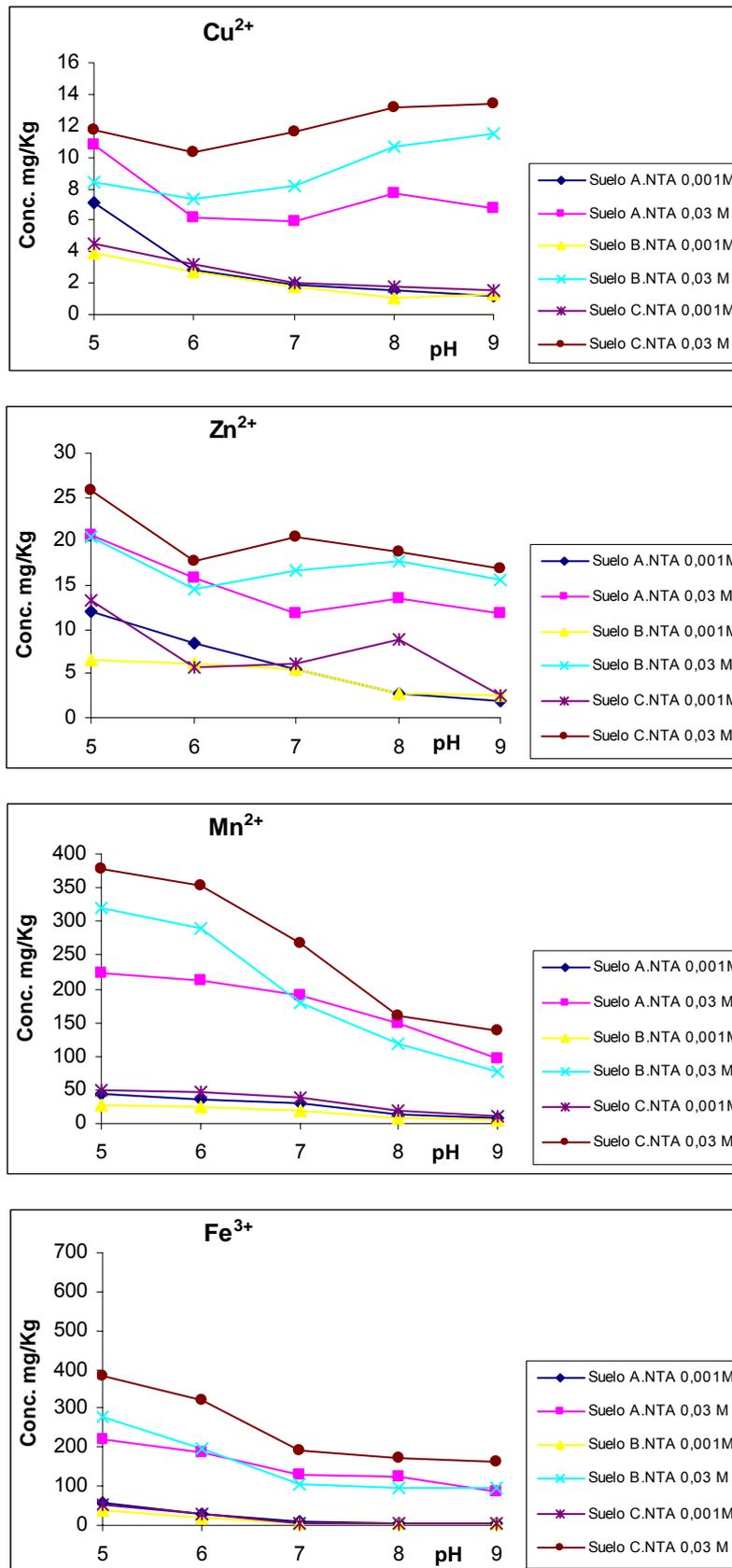


Figura 4.8.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con NTA versus pH

### 4.3.2.3 Agente extractante: ácido etilendiaminotetraacético

En la **Tabla 4.11** se presentan los valores obtenidos para la extracción de los iones Cu, Zn, Mn y Fe con EDTA cuyo procedimiento se indicó en este **Capítulo** sección **4.2.1.**; el mismo se realizó sobre las muestras de suelo Ascasubi, Bahía Blanca y Coronel Pringles, fracción <2mm. Las mediciones se efectuaron por EAA-llama. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.9**.

**Tabla 4.11.-** Concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTA  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  y  $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de los tres suelos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) ( $\bar{X}_{\text{medio}} \pm s$ ) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Ascasubi	EDTA $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	2,50 ± 0,02	2,24 ± 0,04	87,30 ± 2,70	47,53 ± 1,54
		6,0	1,59 ± 0,05	2,34 ± 0,08	63,50 ± 1,50	23,89 ± 0,98
		7,0	1,44 ± 0,08	1,50 ± 0,03	53,00 ± 1,00	7,53 ± 0,34
		8,0	1,34 ± 0,04	2,16 ± 0,06	40,52 ± 1,60	3,70 ± 0,25
		9,0	0,20 ± 0,01	1,91 ± 0,07	36,83 ± 1,27	3,63 ± 0,30
	EDTA $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	9,57 ± 0,60	7,22 ± 0,16	453,00 ± 8,50	391,50 ± 8,50
		6,0	8,32 ± 0,78	8,63 ± 0,20	373,00 ± 2,00	427,50 ± 12,50
		7,0	8,80 ± 0,30	7,64 ± 0,34	248,00 ± 7,25	335,00 ± 4,70
		8,0	7,84 ± 0,71	6,49 ± 0,50	131,00 ± 4,30	246,30 ± 4,70
		9,0	7,02 ± 0,32	6,13 ± 0,44	110,00 ± 3,75	219,30 ± 3,20
Bahía Blanca	EDTA $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	1,82 ± 0,02	5,50 ± 0,32	84,90 ± 3,10	40,55 ± 2,30
		6,0	1,39 ± 0,03	5,32 ± 0,24	50,20 ± 5,30	14,86 ± 0,84
		7,0	1,16 ± 0,08	6,58 ± 0,40	38,61 ± 1,81	6,12 ± 0,38
		8,0	0,90 ± 0,09	4,81 ± 0,31	33,20 ± 0,85	6,56 ± 0,52
		9,0	0,47 ± 0,01	5,92 ± 0,20	25,33 ± 0,79	2,99 ± 0,07
	EDTA $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	10,52 ± 0,51	9,52 ± 0,63	499,50 ± 21,50	410,50 ± 10,20
		6,0	11,80 ± 0,26	10,78 ± 0,70	440,50 ± 10,30	408,80 ± 7,25
		7,0	12,10 ± 0,10	10,94 ± 0,25	281,30 ± 8,80	313,50 ± 11,72
		8,0	11,91 ± 0,35	9,70 ± 0,92	184,80 ± 4,60	219,30 ± 6,40
		9,0	11,41 ± 0,56	5,64 ± 0,76	103,80 ± 2,50	208,50 ± 4,90
Coronel Pringles	EDTA $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	3,83 ± 0,03	5,08 ± 0,02	145,30 ± 4,70	67,55 ± 1,50
		6,0	2,99 ± 0,07	4,95 ± 0,06	93,20 ± 3,20	26,60 ± 3,40
		7,0	2,84 ± 0,08	6,41 ± 0,06	76,65 ± 1,65	6,78 ± 0,46
		8,0	1,62 ± 0,04	5,33 ± 0,07	82,10 ± 2,40	4,08 ± 0,27
		9,0	1,17 ± 0,03	3,77 ± 0,03	60,90 ± 2,10	3,82 ± 0,16
	EDTA $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	18,38 ± 0,72	11,98 ± 0,62	616,30 ± 14,30	499,30 ± 10,40
		6,0	16,92 ± 0,92	12,08 ± 0,37	563,30 ± 12,20	518,50 ± 12,80
		7,0	16,84 ± 0,32	12,52 ± 0,20	458,00 ± 10,40	382,80 ± 8,90
		8,0	16,14 ± 0,66	10,21 ± 0,30	267,50 ± 5,80	343,00 ± 10,30
		9,0	15,92 ± 0,20	6,66 ± 0,26	203,00 ± 7,60	305,30 ± 9,40

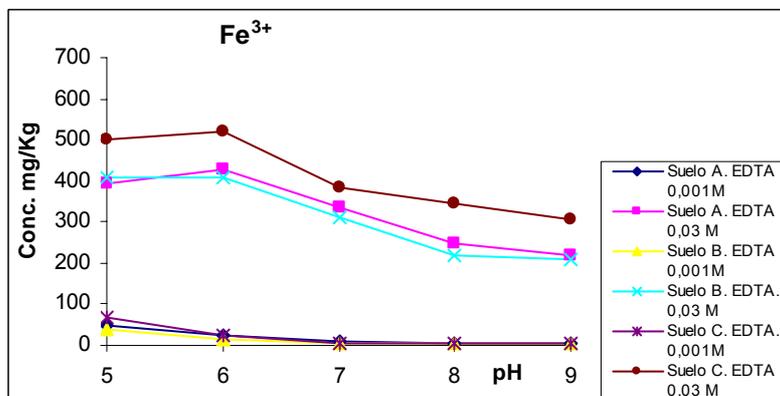
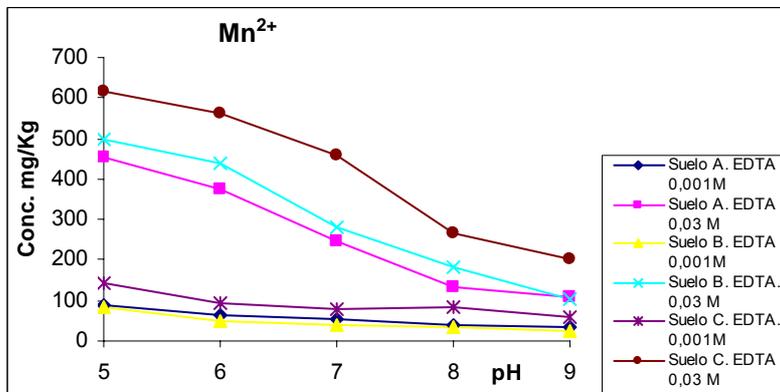
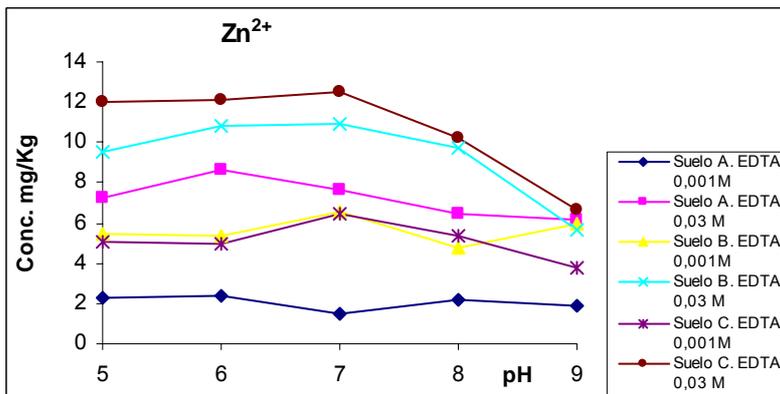
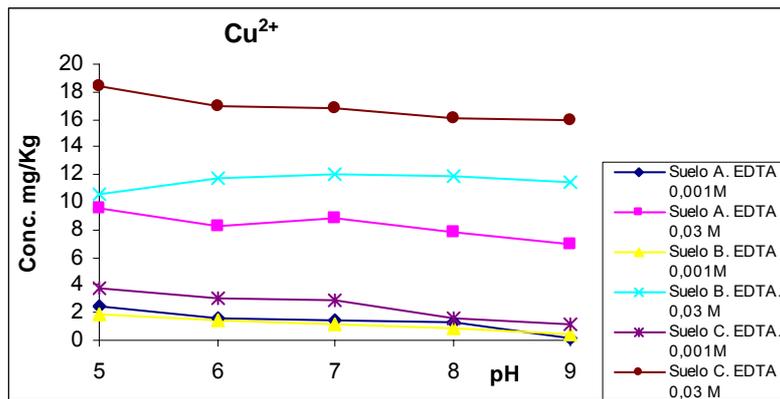


Figura 4.9.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTA versus pH

#### 4.3.2.4 Agente extractante: ácido dietilentriaminopentaacético

En la **Tabla 4.12** se presentan los valores obtenidos para la extracción de los iones Cu, Zn, Mn y Fe con DTPA cuyo procedimiento se indicó en este **Capítulo** sección **4.2.1.**; el mismo se realizó sobre las muestras de suelo Ascasubi, Bahía Blanca y Coronel Pringles, fracción <2mm. Las mediciones se efectuaron por EAA-llama. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.10**.

**Tabla 4.12.-** Concentraciones de cationes metálicos extraídos con DTPA  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  y  $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de los tres suelos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) ( $\bar{x}_{\text{medio}} \pm s$ ) (n = Número de réplicas)

Muestra	Extractante	pH	Cu (n=3)	Zn (n=3)	Mn (n=3)	Fe (n=3)
Ascasubi	DTPA $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	8,53 ± 0,27	9,25 ± 0,65	136,10 ± 5,60	95,30 ± 3,40
		6,0	6,83 ± 0,32	8,06 ± 0,22	79,00 ± 1,60	69,80 ± 1,30
		7,0	5,80 ± 0,20	9,32 ± 0,18	55,90 ± 1,88	39,20 ± 1,20
		8,0	4,82 ± 0,08	6,23 ± 0,48	50,20 ± 0,90	36,20 ± 0,98
		9,0	4,62 ± 0,06	5,25 ± 0,60	45,10 ± 1,50	24,90 ± 0,75
	DTPA $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	11,11 ± 0,52	17,35 ± 1,20	370,30 ± 15,50	450,00 ± 6,10
		6,0	8,53 ± 0,27	14,30 ± 0,66	310,10 ± 12,20	238,00 ± 12,30
		7,0	8,21 ± 0,32	11,70 ± 0,85	252,40 ± 8,60	230,00 ± 6,50
		8,0	9,00 ± 0,40	8,65 ± 0,46	186,00 ± 4,30	101,90 ± 7,50
		9,0	8,65 ± 0,24	9,85 ± 0,80	108,00 ± 2,50	124,30 ± 2,30
Bahía Blanca	DTPA $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	9,44 ± 0,57	11,20 ± 0,62	171,80 ± 4,40	87,30 ± 5,10
		6,0	6,86 ± 0,20	10,25 ± 0,91	79,50 ± 2,30	46,30 ± 2,20
		7,0	3,92 ± 0,10	9,01 ± 0,65	42,40 ± 1,60	35,50 ± 3,50
		8,0	2,07 ± 0,09	8,20 ± 0,48	35,60 ± 1,45	37,80 ± 2,45
		9,0	1,59 ± 0,06	10,40 ± 0,81	32,70 ± 1,30	14,30 ± 1,10
	DTPA $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	14,16 ± 0,57	15,43 ± 0,67	534,90 ± 12,10	490,00 ± 4,50
		6,0	9,63 ± 0,20	13,25 ± 0,62	461,50 ± 10,30	288,00 ± 4,80
		7,0	8,57 ± 0,45	11,35 ± 0,55	382,30 ± 8,80	254,00 ± 3,72
		8,0	10,10 ± 0,59	12,89 ± 0,20	268,50 ± 7,60	180,00 ± 3,40
		9,0	11,12 ± 0,78	13,41 ± 0,10	165,40 ± 5,50	220,00 ± 2,90
Coronel Pringles	DTPA $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	8,80 ± 0,62	12,15 ± 0,52	165,30 ± 8,50	114,90 ± 6,10
		6,0	6,57 ± 0,34	9,85 ± 0,60	119,60 ± 3,80	86,40 ± 2,81
		7,0	7,41 ± 0,42	10,68 ± 0,34	92,10 ± 2,60	51,20 ± 1,40
		8,0	7,27 ± 0,56	10,42 ± 0,56	78,00 ± 2,20	31,80 ± 1,05
		9,0	6,95 ± 0,38	6,95 ± 0,45	69,60 ± 1,70	30,30 ± 1,80
	DTPA $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	5,0	17,25 ± 0,85	20,63 ± 0,78	690,00 ± 10,00	513,00 ± 6,50
		6,0	16,02 ± 0,20	18,15 ± 0,35	510,40 ± 12,20	305,00 ± 9,80
		7,0	13,50 ± 0,56	14,47 ± 0,86	485,70 ± 10,80	278,00 ± 3,50
		8,0	13,13 ± 0,77	13,81 ± 0,48	328,30 ± 8,40	236,00 ± 4,80
		9,0	14,60 ± 0,35	11,85 ± 0,52	149,30 ± 6,60	240,00 ± 4,50

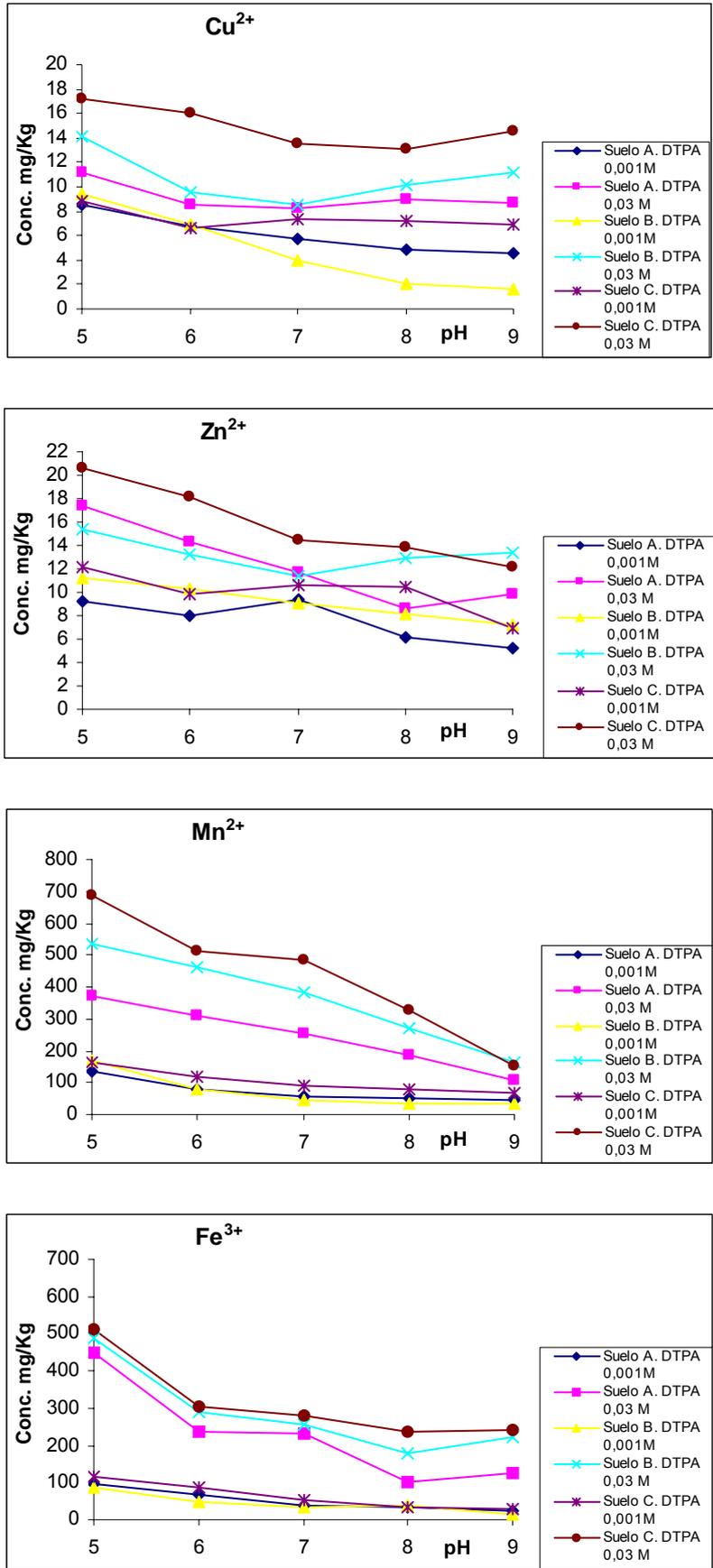


Figura 4.10.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con DTPA versus pH

## 4.4 Análisis de los resultados

El análisis de los resultados, para los cuatro extractantes se realizó considerando:

- i) Diagramas de distribución de especies del agente complejante (**Capítulo 3**).
- ii) Constantes de estabilidad Metal-Ligando.
- iii) Equilibrios de hidrólisis de los cationes en la solución del suelo.

### 4.4.1 HEDP

i) - En la **Figura 3.3** de la sección **3.3.2.1.2**, se observa que en medio moderadamente ácido (pH 3 a 6) predomina la especie  $\text{H}_2\text{HEDP}^{2-}$ , que aún permanece en solución a pH 7. A este pH, además existe la forma  $\text{HHEDP}^{3-}$ . La especie  $\text{H}_2\text{HEDP}^{2-}$  tiene la posibilidad de mostrar dos formas cargadas diferentes:  $(\text{HPO}_3)^-\text{-R-(HPO}_3)^-$  con ambos grupos fosfónicos cargados ó la especie  $(\text{H}_2\text{PO}_3)\text{-R-(PO}_3)^{2-}$  donde las cargas están sobre un solo grupo fosfónico (Zenobi, 2008).

Entre pH 6 y 9, el componente mayoritario es  $\text{HHEDP}^{3-}$ . A pH mayor que 2. (valor de pH donde se observa la primera deprotonación) el complejante se encuentra en forma iónica.

ii) - Las constantes de formación de los complejos en solución Metal-Ligando, de HEDP con Cu(II), Zn(II), Mn(II) y Fe(III), para el rango de pH de 5 a 9, se muestran en la **Tabla 4.13**. Si bien estas constantes ya se presentaron en el **Capítulo 3**, aquí se hace una ampliación de las mismas donde se detallan las constantes de complejación de las especies protonadas. Por simplificación se han omitido las cargas correspondientes a las especies, L indica la especie totalmente deprotonada (HEDP es tratado como  $\text{H}_4\text{L}$ ).

**Tabla 4.13.-** Constantes de complejación (I = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>)(KNO<sub>3</sub>),  
t =25°C; K = [MH<sub>i</sub>L] / {[ MH<sub>(i-1)</sub>L][H<sup>+</sup>]} ; β = [MH<sub>i</sub>L] / {[M][L][H<sup>+</sup>]<sup>i</sup>}

β = Constante de complejación acumulativa

HEDP			
		Log K	Log β
Cu (II)*	ML	11,80	---
	MHL	7,50	19,30
	MH <sub>2</sub> L	4,30	23,60
Zn (II)**	ML	10,30	---
	MHL	6,27	16,39
	MH <sub>2</sub> L	3,80	20,19
Mn(II)***	ML	9,16	---
	MHL	4,42	13,58
	MH <sub>2</sub> L	3,18	16,76
Fe (III)****	ML	24,20	---
	MHL	3,20	27,40
	MH <sub>2</sub> L	3,15	30,55

\* Popov *et al.*, 2001,

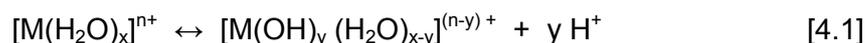
\*\* Deluchat *et al.*, 1997,

\*\*\* Rizkalla *et al.*, 1980,

\*\*\*\* Lacour *et al.*, 1998.

iii) - La concentración total de iones en la solución del suelo provee información sobre las cantidades de iones disponibles para la remoción por la planta y el movimiento a través del perfil del suelo, por lo tanto es importante que la especiación o formas químicas de los iones sea conocida. Estos iones en la solución del suelo pueden formar especies debido a procesos de hidrólisis, complejación y reacciones redox.

La reacción general de hidrólisis para un metal hidratado, en solución es:



donde n<sup>+</sup> = carga del ión metálico

x = número de coordinación

y = número de H<sup>+</sup> liberados a la solución

Los equilibrios de hidrólisis para los componentes de la solución del suelo que son de interés en este estudio, con las correspondientes ecuaciones químicas y constantes de estabilidad, constan en la **Tabla 4.14**.

**Tabla 4.14.-** Equilibrios de hidrólisis para los componentes de la solución del suelo (Wolt, 1994)

Reacción de equilibrio	Log K
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	-7,70
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-13,78
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-26,75
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-39,59
$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-10,68
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	-7,69
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	-16,80
$\text{Zn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-27,68
$\text{Zn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-38,29
$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnOH}^+ + \text{H}^+$	-10,95
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2^0 + 2\text{H}^+$	
$\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-34,00
$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-48,29
$2\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}_2(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	-10,60
$2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}_2(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+$	-23,89
$\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+$	0,40
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2,19
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-5,69
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + 3\text{H}^+$	-13,09
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-21,59
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-2,90

#### 4.4.1.1 Cobre

De acuerdo a lo expresado en el **Capítulo 1**, sección **1.1.1.2.1**, el Cu es uno de los metales de transición menos móviles en los suelos, aunque es bastante abundante, tanto como ión libre o complejado, en la solución del suelo de todos los tipos de suelo.

Los minerales presentes en el suelo son capaces de fijar iones  $\text{Cu}^{2+}$  de la solución y estas propiedades dependen de la carga superficial, que está fuertemente controlada por el pH. Los procesos de oclusión, coprecipitación y sustitución están más involucrados en fenómenos de adsorción no-específica. Las fracciones de  $\text{Cu}^{2+}$  de la solución del suelo que no difunden, suelen estar incorporadas en diversas estructuras minerales tales como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  a través de la formación de enlaces por puente oxígeno. El  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbido no-específicamente es un catión fácilmente intercambiable. Otras reacciones clave que gobiernan el comportamiento del Cu en la mayoría de los suelos son la quelación ó en forma más general la complejación.

También es bien reconocida la capacidad de los componentes orgánicos del suelo para unir iones  $\text{Cu}^{2+}$  en coordinación directa con los oxígenos funcionales de las sustancias orgánicas, ésta se relaciona con la formación de complejos orgánicos y este proceso es altamente dependiente del pH del suelo. El rol ejercido por la materia orgánica en el comportamiento del Cu del suelo, puede enfatizarse destacando que los ácidos húmicos y fúlvicos forman complejos estables solubles cuando el  $\text{Cu}^{2+}$  está presente en pequeñas cantidades y que además la presencia de materia orgánica puede modificar diversas reacciones del  $\text{Cu}^{2+}$  con algunos componentes inorgánicos del suelo.

Los valores de las constantes de estabilidad para los complejos catión metálico-suelo-materia orgánica son importantes en la predicción de la solubilidad y el movimiento de estos microelementos en el suelo. Mortvedt *et al.*, (1983) establecieron los valores de las constantes de estabilidad (Log K) para los complejos entre los cationes de nuestro interés y preparaciones de ácido fúlvico, trabajando a pH 5 donde ocurre un incremento de la ionización de grupos funcionales, especialmente los grupos R-COOH. Los datos obtenidos fueron los siguientes: Cu 8,69 > Fe 5,77 > Mn 3,78 > Zn 2,34.

Otros autores (Logan *et al.*, 1997 y Baker y Khalili, 2005) calcularon constantes de complejación de ácido húmico con  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  a pHs ácidos, mientras que Kabata-Pendías, (2001), estableció los valores para las constantes de estabilidad a pH 7 de los ácidos húmicos con los cuatro cationes. Estos son: Cu 12,3 > Zn 10,3 > Fe 6,6 > Mn 5,6.

Cuando se agrega a un suelo una solución complejante-extractante, su función es solubilizar las formas químicas del elemento de manera tal que pasen a formar parte de la solución del suelo como especies complejas y así poder determinar su contenido. El rol de una solución extractante “es semejante al que ejercería la raíz de la planta” con todas las limitaciones correspondientes.

En la **Figura 4.3** se muestran los valores de extracción de  $\text{Cu}^{2+}$  en las tres muestras de suelo y con las dos concentraciones del agente extractante HEDP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH.

Se observa una mayor movilización de  $\text{Cu}^{2+}$  con el HEDP en su más alta concentración, esto es hay un incremento de los niveles de extracción a medida que aumenta la concentración del extractante. Además hay un incremento de los valores extraídos a medida que aumenta el pH.

El mayor nivel de extracción se da en el suelo C (Coronel Pringles), el cual presenta mayor porcentaje de materia orgánica (Tabla 2.4), le sigue luego el suelo B (Bahía Blanca) y por último el suelo A (Ascasubi), verificándose una correlación positiva entre la presencia de materia orgánica en los suelos y el nivel de extracción de  $\text{Cu}^{2+}$ .

En la Figura 4.11 se muestra el diagrama de solubilidad de las especies iónicas de Cu en suelos. Entre 5 y 7 unidades de pH aparecen formas hidroxiladas de Cu pero prevalece la forma  $\text{Cu}^{2+}$  que está disponible para la formación de iones complejos con las especies  $\text{H}_2\text{HEDP}^{2-}$  y  $\text{HHEDP}^{3-}$ . Ambos complejos son posibles aunque de acuerdo a los valores de las constantes de formación (Tabla 4.13) habrá una preponderancia de la especie MHL.

A pH 7-8 la solubilidad total de las formas aniónicas y catiónicas es baja. El aumento observado de los niveles de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución a pHs alcalinos se debe mayoritariamente a las formas solubles Cu-materia orgánica.

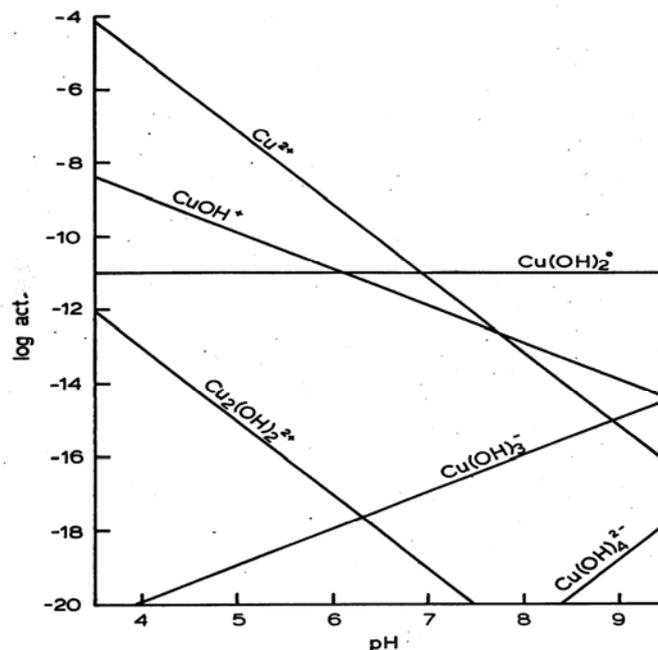


Figura 4.11.- Solubilidad de las especies iónicas de Cu(II) en suelos (Lindsay, 1979)

La complejación orgánica de las especies iónicas de Cu tiene una prominente implicancia práctica en el control de la biodisponibilidad y la migración del mismo en los suelos. Según Kabata-Pendías (2001) la biodisponibilidad de las formas solubles de Cu

depende más probablemente de la masa molecular de los complejos que de las cantidades presentes. La fuerte formación de complejos de Cu con la materia orgánica es un factor importante para explicar porque no se observan frecuentemente deficiencias de  $\text{Cu}^{2+}$  en suelos con altos valores de pH, aunque el catión presente una disminución en la solubilidad.

#### 4.4.1.2 Zinc

En la mayoría de los suelos se observa la acumulación de  $\text{Zn}^{2+}$  en los horizontes superficiales. El balance de Zn en la superficie de los mismos en diferentes ecosistemas muestra que el aporte atmosférico de esta especie excede su pérdida por lixiviación.

Los más importantes factores que controlan la movilidad del ión  $\text{Zn}^{2+}$  en los suelos son muy similares a los del  $\text{Cu}^{2+}$ , pero el  $\text{Zn}^{2+}$  aparece en formas más fácilmente solubles. Los factores de importancia son los minerales arcillosos, los óxidos de Fe y Mn y el pH, además debemos considerar en menor grado a la materia orgánica y la precipitación de  $\text{Zn}^{2+}$  como hidróxido,  $\text{CO}_3^{2-}$  o  $\text{S}^{2-}$ .

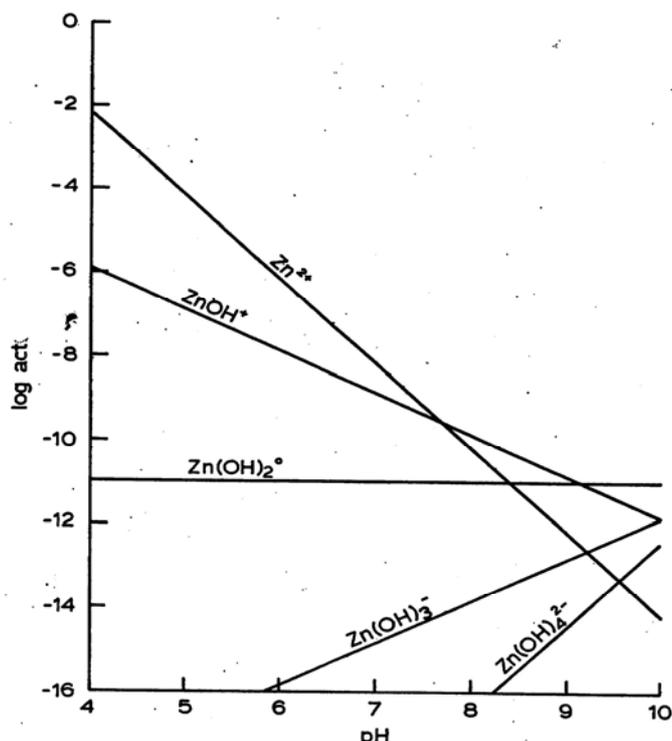
La fijación de  $\text{Zn}^{2+}$  por fenómenos de adsorción puede reducirse a pH bajo (<7) por competición con otros cationes y esto resulta en una más fácil movilización y lixiviación de  $\text{Zn}^{2+}$  en suelos ligeramente ácidos. La materia orgánica es capaz de unirse al ión  $\text{Zn}^{2+}$  en forma estable si bien las constantes de estabilidad de los complejos Zn-materia orgánica en suelos son relativamente bajas (Sección 4.4.1.1 de este **Capítulo**).

La fracción de  $\text{Zn}^{2+}$  asociada con los óxidos de Fe y Mn es probablemente la más disponible para las plantas (Kabata-Pendías, 2001).

En la **Figura 4.3** se observan los valores de extracción de  $\text{Zn}^{2+}$  en las tres muestras de suelo y con las dos concentraciones de agente extractante  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M en función de la variación de pH. Se observa movilización de  $\text{Zn}^{2+}$  en todo el rango de pH con el HEDP en su más alta concentración, es decir mayor nivel de extracción a medida que aumenta la concentración del agente complejante. Las cantidades extraídas siguen la siguiente secuencia: Suelo C > Suelo B > Suelo A.

En la **Figura 4.12** se muestra el diagrama de solubilidad de las especies iónicas de Zn en suelos.

Entre 5 y casi 8 unidades de pH el ión  $\text{Zn}^{2+}$  es la especie predominante, mientras que a aproximadamente pH 7,5 y hasta pH 9 la especie hidroxilada  $\text{ZnOH}^+$  pasa a ser la dominante. En el rango de pH estudiado (5-9) las especies de HEDP en solución son  $\text{H}_2\text{HEDP}^{2-}$  y  $\text{HHEDP}^{3-}$  y considerando los valores de las constantes de complejación de la **Tabla 4.13** es de esperar la formación de los complejos correspondientes. Los valores de  $\text{Zn}^{2+}$  extraídos son semejantes a los del ión  $\text{Cu}^{2+}$  lo que también se puede correlacionar con los valores semejantes de las constantes.



**Figura 4.12-** Solubilidad de las especies iónicas de Zn(II) en suelos (Lindsay, 1979)

Para el ión  $Zn^{2+}$  no se observan incrementos notorios a pHs alcalinos, como sí aparecen para el ión  $Cu^{2+}$  lo que condice con la menor afinidad del  $Zn^{2+}$  con sitios de la materia orgánica, que favorecerían la solubilización de  $Zn^{2+}$  formando complejos solubles con la misma.

#### 4.4.1.3 Manganeso

Mc Kenzie (1980b) estableció que el Mn está probablemente en suelos, como óxidos e hidróxidos bajo la forma de recubrimientos de otras partículas del suelo y como nódulos de diferentes diámetros. Estos nódulos exhiben capas concéntricas que sugieren crecimiento estacional. Las concreciones de Mn en suelos acumulan Fe y diversos elementos traza como Cu y Zn.

Estos compuestos de Mn son conocidos por su rápida oxidación y reducción bajo las condiciones variables del suelo. Las condiciones oxidantes reducen notablemente la disponibilidad del Mn y microelementos asociados, mientras que las condiciones reductoras pueden conducir a la fácil disponibilidad de estos elementos aún casi en un rango tóxico. La reducción de los óxidos de Mn tiene efectos duales sobre el intercambio de cationes en el suelo. No sólo hace que la superficie de intercambio del óxido desaparezca, sino también que el ión  $Mn^{2+}$  recientemente formado, ingrese a una competición de intercambio con otros cationes.

Entonces, podemos decir que, la solubilidad del Mn en los suelos es altamente dependiente del pH y del potencial redox; las reacciones más comunes en las que este elemento está involucrado son: oxidación-reducción e hidrólisis.

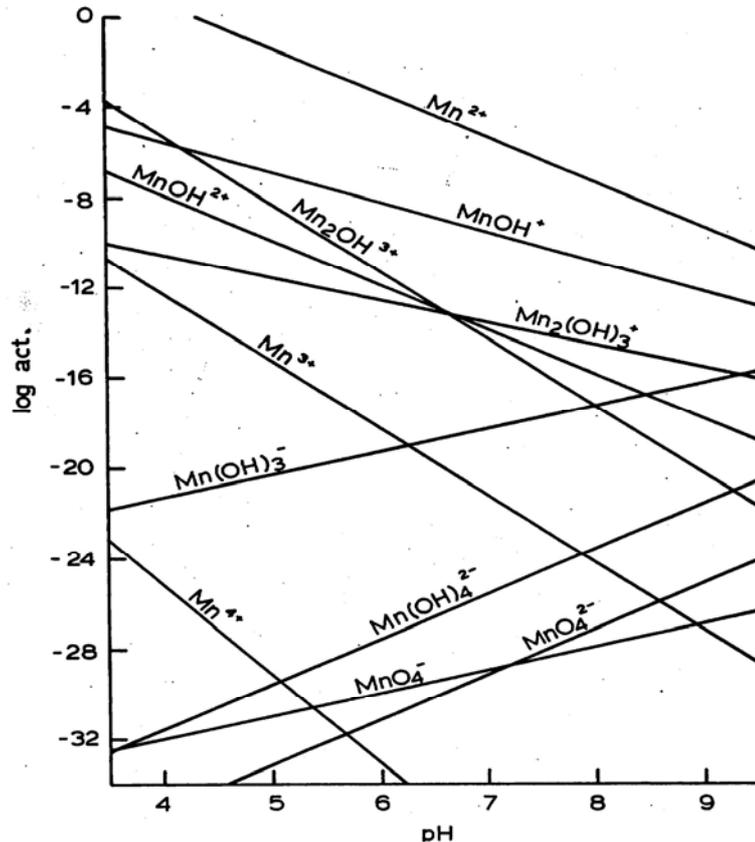


Figura 4.13.- Solubilidad de las especies iónicas de Mn(II) en suelos (Lindsay, 1979)

Tal como se señaló en el **Capítulo 1**, el ión  $Mn^{3+}$  en solución es inestable y  $Mn^{4+}$  solo existe a valores de pH muy bajos. En medios naturales, como es nuestro caso, la química en solución se restringe a la forma estable  $Mn^{2+}$ . Además, se recuerda que el Mn es absorbido de la solución del suelo en forma de ión  $Mn^{2+}$ , siendo luego translocado a la parte aérea de la planta.

En la **Figura 4.3** se muestran los valores de extracción de  $Mn^{2+}$  en las tres muestras de suelo y con las dos concentraciones de agente extractante  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M en función de la variación de pH. Se observan elevados niveles de extracción de este catión con ambas concentraciones de agente complejante, fundamentalmente con  $3 \times 10^{-2}$  M.

Hay una mayor movilización de  $Mn^{2+}$  a bajos valores de pH, según la siguiente secuencia: Suelo C > Suelo B > Suelo A. Estos niveles de extracción disminuyen a medida que aumenta el pH en los tres casos.

En la **Figura 4.13** se muestra el diagrama de solubilidad de las especies iónicas de Mn en suelos. En todo el rango de pH estudiado la especie predominante es  $Mn^{2+}$ , decreciendo a medida que aumenta el mismo, concordando con el perfil mostrado por los valores de extracción de la **Figura 4.3**. El resto de las formas catiónicas están desfavorecidas para la formación de complejos. Las especies de HEDP en solución en el rango de pH estudiado son  $H_2HEDP^{2-}$  y  $HHEDP^{3-}$  por lo que se espera la presencia de los correspondientes complejos. Si bien los valores de las constantes Mn(II)-HEDP son bastante similares a los que presenta el Cu(II) y el Zn(II), los mayores niveles de extracción parecen estar reflejando la mayor cantidad de especies de Mn disponibles en el suelo para la solubilización.

#### 4.4.1.4 Hierro

Como se expuso en el **Capítulo 1**, la abundancia terrestre del Fe es tan grande que no se lo considera un elemento traza en rocas y suelos. Sin embargo, como ejerce un rol especial en el comportamiento de diversos elementos traza y participa en numerosos procesos fisiológicos de las plantas, fue incluido en esta Tesis.

La química del Fe en los suelos tiene gran similitud con la que presenta el Mn, aunque este elemento tiene dos estados de oxidación estables, Fe(II) y Fe(III). En solución pueden existir los iones  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , sin embargo la forma divalente es fácilmente oxidada, siendo estable solamente en soluciones muy ácidas (Van Raij, 1991). La regla general que gobierna la movilización y la fijación de Fe indica que la oxidación y las condiciones alcalinas promueven la precipitación de Fe, mientras que condiciones ácidas y reductoras facilitan la disolución de los compuestos de Fe.

El Fe liberado precipita como óxidos e hidróxidos y muchas veces sustituye al  $Mg^{2+}$  y al  $Al^{3+}$  en diversos minerales. Además, puede complejar con ligandos orgánicos. Lindsay (1979) informó que la movilidad del Fe en los suelos está ampliamente controlada por la solubilidad de los oxohidróxidos de  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  y el nivel de Fe soluble alcanza un mínimo en el rango de pH alcalino (**Figura 1.10**). Este contenido es extremadamente bajo en comparación con el contenido total de Fe. Las formas inorgánicas solubles incluyen  $Fe^{3+}$  y sus especies hidroxiladas:  $Fe(OH)_2^+$ ,  $FeOH^{2+}$  y  $Fe^{2+}$  y sus especies hidroxiladas:  $Fe(OH)_3^-$  y  $Fe(OH)_4^{2-}$ . En suelos bien aireados, el  $Fe^{2+}$  contribuye poco al Fe inorgánico soluble total. Bajo condiciones altamente reductoras el  $Fe^{2+}$  y sus especies de hidrólisis son las predominantes (Mortvedt, 1983).

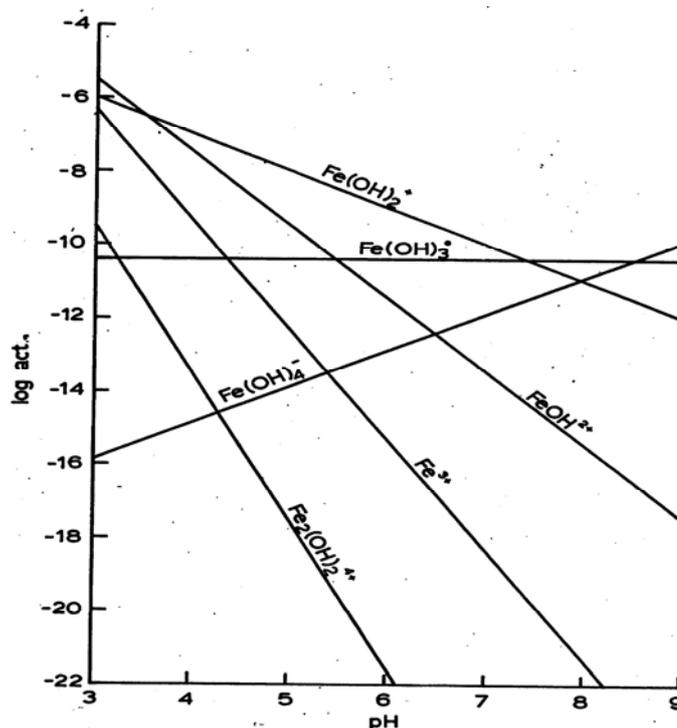
Los oxohidróxidos de Fe, del mismo modo que los de Mn, son uno de los compuestos más importantes en la sorción de contaminantes metálicos traza y muestran diversas afinidades hacia los cationes con dimensiones físicas semejantes. La presencia de cargas variables en la superficie de estos compuestos promueve la adsorción siendo ésta

altamente dependiente del pH. El Fe del suelo exhibe además una gran afinidad para formar complejos y quelatos orgánicos móviles, siendo éstos encargados de la migración entre los diferentes horizontes del suelo.

En la **Figura 4.3** se observan los valores de extracción de  $\text{Fe}^{3+}$  en las tres muestras de suelo y con las dos concentraciones del agente extractante HEDP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH.

Se obtuvieron muy buenos niveles de extracción de  $\text{Fe}^{3+}$  en todo el rango de pH estudiado ya que los aniones  $\text{H}_2\text{HEDP}^{2-}$  y  $\text{HHEDP}^{3-}$  presentes pueden formar complejos estables en este rango. Es mayor la cantidad extraída con HEDP en su más alta concentración y se mantiene la secuencia observada para los otros iones: Suelo C > Suelo B > Suelo A.

En la **Figura 4.14** se muestra el diagrama de solubilidad de las especies iónicas de Fe(III) en suelos. El Fe(III) inorgánico total en solución varía con el pH y alcanza un mínimo en el rango de 7,5 a 8,5. Las especies provenientes de la hidrólisis constituyen una gran parte de los iones de Fe(III) en solución. Por encima de pH 8, el  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  es el principal ión; siendo el dímero  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  menos abundante.



**Figura 4.14.-** Solubilidad de las especies iónicas de Fe(III) en suelos (Lindsay, 1979)

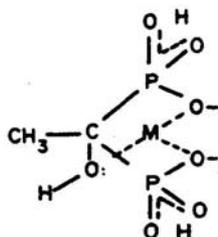
En general, el perfil de las extracciones (**Figura 4.3**) muestra un mínimo a pH 7,0-7,5 (más acentuado para HEDP  $3 \times 10^{-2}$  M) que coincide con el mínimo observado para la especie  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  en la **Figura 4.14** y para las especies  $\text{H}_2\text{HEDP}^{2-}$  y  $\text{HHEDP}^{3-}$  (**Figura 3.3**). A partir de allí, se observa un leve incremento en los valores de  $\text{Fe}^{3+}$  extraídos. Esto estaría

relacionado con la formación de complejos orgánicos solubles Fe-Materia Orgánica como se indicó previamente. El suelo C es el que presenta mayor cantidad de MO y también es el que presenta valores de extracción más elevados.

#### 4.4.1.5 Formación de los complejos metálicos con HEDP

El comportamiento del HEDP (compuesto difosfónico) como agente complejante se puede explicar considerando que contiene cuatro protones capaces de la disociación en el rango de pH medible: dos protones de cada grupo fosfónico. El grupo OH alcoholístico, unido al C, es débilmente ácido y no se deprotona por debajo de pH 13. La basicidad del primer grupo fosfónico se incrementa significativamente, si se lo compara con los monofosfonatos, a causa de las fuertes interacciones electrónicas entre los dos grupos cargados dinegativamente tan cercanos, esto lo constituye en un ligando bidentado (Bouhsina *et al.*, 2004). La fuerte atracción entre los electrones del ligando y el ión metálico central con fuerte carga positiva, origina una disminución de energía, que es la fuerza impulsora necesaria para la formación de los complejos (Rayner-Canhaw, 2000).

Según Rizkalla *et al.*, (1980), el posible arreglo de los grupos ligandos dadores en los complejos  $MH_nL$  ( $n = 0, 1$  y  $2$ ) puede ilustrarse mediante la siguiente estructura:



El ión metálico (M) estaría localizado entre los átomos de oxígeno de los grupos fosfónicos ( $-PO_3H_2$ ) cargados negativamente y el átomo de oxígeno del grupo OH en aproximadamente una posición tetraédrica, con una molécula de  $H_2O$  actuando como cuarto ligando. Cuando  $n = 0$  tenemos el complejo MHEDP, mientras que cuando  $n = 1$  y  $n = 2$  aparecen las especies complejas MHEDP y  $MH_2HEDP$  respectivamente.

En el caso del ión  $Cu^{2+}$ , se observa una distorsión tetragonal que disminuye las fuerzas repulsivas entre los grupos fosfónicos y hace que se incremente levemente la estabilidad. De igual modo, en el caso de los complejos con  $Fe(III)$  se da una mayor estabilidad ya que el aumento de la carga positiva sobre el ión metálico central reduce en forma significativa, la repulsión de los grupos fosfónicos cargados negativamente.

Según Deluchat *et al.*, (1997), el grupo OH del HEDP podría interferir en la complejación de los cationes, esto explicaría la diferencia entre los valores de las constantes de estabilidad (**Tabla 4.13**) de MHEDP y MHEDP con  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  (la protonación ocurre sobre O libre del grupo fosfónico).

El ligando HEDP presenta mayor afinidad por los cationes, cuando está en concentraciones más altas. La menor cantidad de catión complejoado a bajas concentraciones es coherente con las reglas del equilibrio químico, pero la capacidad de complejación es semejante a elevadas y bajas concentraciones. La estabilidad de los complejos está fuertemente relacionada con el tamaño del ión metálico, es decir, cuanto menor es el tamaño del ión,  $\text{Fe}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$  (Tabla 1.2), mayor es la estabilidad de los complejos formados, lo que condice con los valores de las constantes de estabilidad de los complejos MHEDP (Tabla 4.13).

#### 4.4.1.6 Geometrías moleculares

Con el objeto de analizar las posibles interacciones entre una molécula de HEDP con los cationes metálicos, se realizaron cálculos químico-cuánticos de las estructuras moleculares tanto de la molécula libre de HEDP como de su interacción con un catión de prueba. Los cálculos se realizaron en el marco del formalismo Density Functional Theory (DFT) utilizando el funcional híbrido propuesto por Becke, denominado B3LYP (Becke, 1993). Esta aproximación es ampliamente utilizada en la literatura para la obtención de geometrías moleculares y para el estudio de interacciones intermoleculares. Los átomos de H, C, O y P se representaron mediante la base 6-31++G\*\*. El catión de prueba elegido fue el  $\text{Zn}^{2+}$ , para él se usó la base LANL2DZ. Los cálculos se realizaron utilizando el paquete de cálculos Gaussian 03 (Frisch, 2004).

En primera instancia se analizaron las diferentes estructuras de una molécula libre de HEDP. De todas las geometrías posibles, la más estable es la que se representa en la Figura 4.15, con dos puentes H intramoleculares del tipo PO...H...OP.

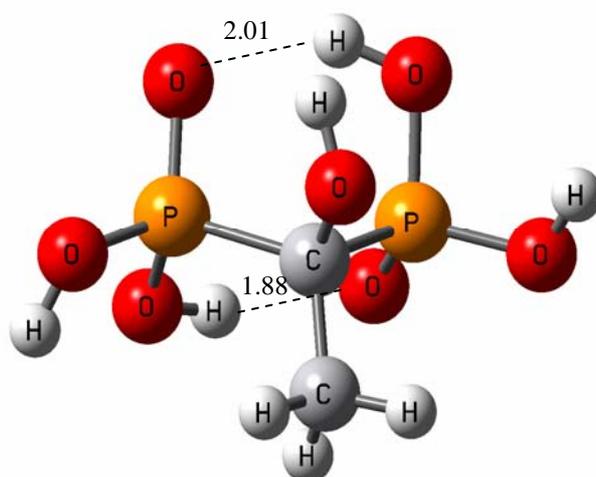
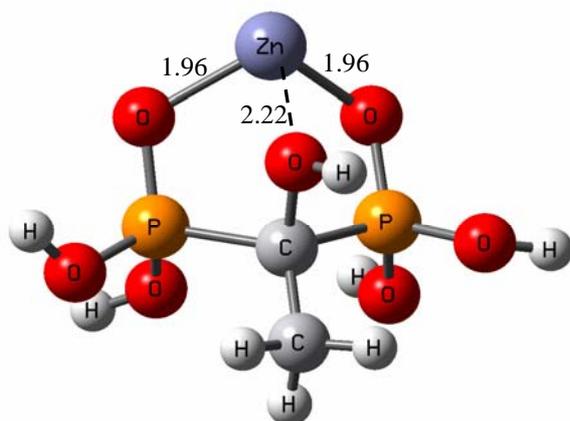


Figura 4.15.- Geometría optimizada de una molécula libre de HEDP

A partir de esta estructura se acercó un catión de prueba ( $Zn^{2+}$ ) para simular el complejo formado ( $Zn^{2+}$ -HEDP) cercano a los grupos OH alcoholico, P=O y POH. Durante la optimización geométrica uno de los grupos fosfónicos se orienta de manera tal que el catión se liga con dos grupos P=O y con un par libre del OH alcoholico (**Figura 4.16**).



**Figura 4.16.-** Geometría de la estructura molecular de HEDP y su interacción con un catión de prueba,  $Zn^{2+}$ .

Esta modelación es puramente teórica, donde se presume un catión no hidratado; no se considera el efecto del solvente; se trabaja a pH neutro, optimizando la geometría a 0K de modo tal de minimizar la energía total. Teniendo en cuenta todas las limitaciones que presenta el modelo se puede observar que los resultados obtenidos están en buen acuerdo con el modelo propuesto por Rizkalla *et al.*, (1980).

#### 4.4.1.7 Agente extractante: Ácido Oxálico

La capacidad de extracción de HEDP fue comparada con la tendencia complejante del ácido oxálico, su análogo carboxílico. Este ácido tiene dos grupos -COOH y se disocia liberando dos  $H^+$ . El anión oxalato,  $^{-}OOC-COO^{-}$ , provee dos grupos de coordinación para el enlace con metales y la formación de complejos está favorecida a causa del aumento de entropía que resulta del desplazamiento de moléculas de  $H_2O$  de la esfera de coordinación del metal. El anión carboxilato ( $-COO^{-}$ ) es una base dura de Lewis (**Tabla 3.2**) y tiene afinidad con los ácidos duros.

El procedimiento de extracción se describió en la sección **4.2.1.2**. Los resultados obtenidos (**Tabla 4.9**) para cada uno de los microelementos estudiados se muestran en la **Figura 4.7**.

En esta **Figura** se presentan los valores de extracción para las tres muestras de suelo, con las dos concentraciones del agente extractante OX,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH. Se observa cierta semejanza en el nivel de extracción con respecto al HEDP en pHs alcalinos, destacándose una mayor movilización de todos los cationes metálicos estudiados a pH ácido.

En general, los ácidos dicarboxílicos, el OX en este caso, dan una reacción bastante ácida, puesto que ambos grupos  $-\text{COOH}$  se influyen entre sí. Se disocia en dos etapas, de manera tal que la acidez de la primera disociación es notablemente mayor que la de un ácido monocarboxílico, siendo la segunda disociación sólo un poco más pequeña (**Tabla 4.4**). A pH 5 está totalmente disociado (Acebal, 1989) y la especie  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  disponible para la movilización de los iones y la formación de complejos ML. El exceso de complejante favorece además, la formación de especies  $\text{ML}_2$  y  $\text{ML}_3$  solubles, donde  $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  (**Tabla 4.15**). A partir de pH 7 la solubilidad de las formas catiónicas de los iones metálicos disminuye notoriamente (**Figuras 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13**) lo que favorece el perfil observado en la **Figura 4.7**.

De los cationes estudiados, solamente el  $\text{Cu}^{2+}$  y el  $\text{Zn}^{2+}$  muestran (en zona de pH alcalino) valores de extracción semejantes a los observados en la **Figura 4.2** (HEDP). Esto parece estar más relacionado a la presencia de complejos metálicos solubles con la materia orgánica que al efecto complejante de los extractantes, ya sea éste fosfónico o carboxílico.

**Tabla 4.15.-** Constantes de complejación ( $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ )( $\text{KNO}_3$ ),  
 $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $K = [\text{ML}_n] / \{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]\}$ ; (Sillén y Martell, 1979)

OX		
		Log K
Cu (II)	ML	5,53
	$\text{ML}_2$	9,54
Zn(II)	ML	3,88
	$\text{ML}_2$	6,40
Mn(II)	ML	3,20
	$\text{ML}_2$	4,40
Fe(III)	ML	7,58
	$\text{ML}_2$	13,81
	$\text{ML}_3$	18,60

### 4.4.2 NTMP

i) - En la **Figura 3.4** de la sección **3.3.2.1.2**, se observa que a partir de pH 1, en el cual el NTMP pierde el primer protón, se ve favorecida su capacidad de complejación. En el rango de pH estudiado en esta Tesis (5-9), las especies  $H_3NTMP^{3-}$ ,  $H_2NTMP^{4-}$  y principalmente  $HNTMP^{5-}$ , ejercen predominio.

ii) - Las constantes de formación de los complejos en solución Metal-Ligando de NTMP con Cu(II), Zn(II), Mn(II) y Fe(III) se muestran en **Tabla 4.16**. Se hace un detalle de las especies protonadas del ligando. Además, por simplificación, se han omitido las cargas correspondientes a las mismas, L indica la especie totalmente deprotonada (NTMP es tratado como  $H_6L$ ).

**Tabla 4.16.-** Constantes de complejación ( $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ )( $KNO_3$ ),  
 $t = 25^\circ C$ ;  $K = [MH_i L] / \{ [MH_{(i-1)}L][H^+] \}$  ;  $\beta = [MH_i L] / \{ [M][L][H^+]^i \}$   
 $\beta$  = Constante de complejación acumulativa

NTMP		Log K	Log $\beta$
Cu (II)*	ML	17,40	---
	MHL	6,35	23,75
	MH <sub>2</sub> L	4,57	28,32
	MH <sub>3</sub> L	3,46	31,78
	MH <sub>4</sub> L	1,40	33,18
Zn (II)*	ML	16,30	---
	MHL	6,10	22,40
	MH <sub>2</sub> L	4,89	27,29
	MH <sub>3</sub> L	4,00	31,29
	MH <sub>4</sub> L	2,50	33,79
Mn(II)**	ML	10,20	---
	MHL	7,37	17,57
	MH <sub>2</sub> L	5,93	23,50
	MH <sub>3</sub> L	4,70	28,20
Fe (III)***	ML	21,10	---
	MHL	7,00	28,10
	MH <sub>2</sub> L	4,80	32,90
	MH <sub>3</sub> L	3,50	36,40

\* Deluchat *et al.*, 1997,

\*\* Popov *et al.*, 2001,

\*\*\* Lacour *et al.*, 1998

iii) - Los equilibrios de hidrólisis para los componentes de la solución del suelo que son de interés en este estudio, con las correspondientes ecuaciones químicas y constantes de estabilidad constan en la **Tabla 4.14**.

#### 4.4.2.1 Cobre

En la **Figura 4.4** se observan los valores de extracción de  $\text{Cu}^{2+}$  en las tres muestras de suelo y con las dos concentraciones del agente extractante NTMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH.

El NTMP compleja con especies de Cu(II) en todo el rango de pH estudiado ya que presenta importantes constantes de complejación acumulativas. Se observa una moderada y poco variable movilización del catión, con un ligero aumento a valores más elevados de pH. Se presenta un incremento de los niveles de extracción a medida que aumenta la concentración del extractante. La secuencia de extracción se mantiene como en el caso anterior: Suelo C > Suelo B > Suelo A.

Teniendo en cuenta el diagrama de solubilidad de las especies iónicas de Cu en suelos que se muestra en la **Figura 4.11**, se observa que la especie  $\text{Cu}^{2+}$  está presente hasta pH 7. A este pH comienza a aparecer la especie  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  siendo preponderante hasta valores de pH altos. Entre 5 y 7 unidades de pH las formas protonadas  $\text{H}_3\text{NTNP}^{3-}$  y  $\text{H}_2\text{NTMP}^{4-}$  son prevalentes mientras que la especie  $\text{HNTMP}^{5-}$  predomina en el rango de pH de 6 a 9. Estas especies podrían complejar con el ión  $\text{Cu}^{2+}$  de acuerdo a los valores de las constantes de complejación (**Tabla 4.16**).

Debido a la notable afinidad del ión  $\text{Cu}^{2+}$  por los complejantes orgánicos, las formas solubles Cu-materia orgánica contribuyen a aportar, en gran parte,  $\text{Cu}^{2+}$  a la solución en un amplio rango de pH, sobre todo a pHs alcalinos.

El mayor nivel de extracción se da en el suelo C, el cual presenta mayor porcentaje de materia orgánica, como ya se expresó (**Tabla 2.4**), le sigue luego el suelo B y por último el suelo A, observándose una correlación positiva entre la presencia de materia orgánica en los suelos y el nivel de extracción de  $\text{Cu}^{2+}$ . A medida que aumenta el pH, se incrementan los valores de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución, parte puede corresponder a la formación de complejos Cu-NTMP y parte a la formación de complejos Cu-MO solubles.

#### 4.4.2.2 Zinc

En la **Figura 4.4** se observan los valores de extracción de  $\text{Zn}^{2+}$  en los tres suelos y con las dos concentraciones del agente extractante NTMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH.

En general los niveles de extracción parecen ser independientes del pH. La secuencia de extracción se mantiene: Suelo C > Suelo B > Suelo A. Las especies hidrolizadas en equilibrio en la solución del suelo (**Figura 4.12**) indican que a pHs inferiores a 7,70 la forma dominante es  $Zn^{2+}$ , prevaleciendo el ión  $ZnOH^+$  hasta pH 9 (pH máximo alcanzado en este estudio).

La formación de especies protonadas  $H_3NTMP^{3-}$ ,  $H_2NTMP^{4-}$  y  $HNTMP^{5-}$ , de acuerdo a lo observado en el diagrama de distribución de especies (**Figura 3.4**), es posible en todo el rango de pH. Además, teniendo en cuenta los valores de las constantes de complejación acumulativas (**Tabla 4.16**) se observa que hay una situación favorable para la formación de los complejos Zn(II)-NTMP entre 5 y 9 unidades de pH.

Si bien la materia orgánica es capaz de unirse al Zn en forma estable, las constantes de estabilidad de  $Zn^{2+}$ -Materia Orgánica en suelos son relativamente bajas, mucho menores que las observadas para el ión  $Cu^{2+}$  (**Sección 4.4.1.1**).

A pHs más elevados, donde se observa un incremento de compuestos orgánicos en la solución del suelo se podría pensar en un pequeño aporte de los complejos  $Zn^{2+}$ -Materia Orgánica en la solubilidad de este ión metálico. Las formas solubles de  $Zn^{2+}$  están inmediatamente disponibles y la remoción de  $Zn^{2+}$  por las plantas mantiene una relación lineal con la concentración en la solución del suelo.

#### 4.4.2.3 Manganeso

En la **Figura 4.4** se observan los valores de extracción de  $Mn^{2+}$  en las tres muestras de suelo y con las dos concentraciones de NTMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M en función de la variación de pH. Se determinaron niveles de extracción para este catión con ambas concentraciones de agente complejante, en todo el rango de pH estudiado. Los niveles de extracción disminuyen ligeramente según aumenta el pH, con predominio en el nivel de extracción del suelo C, sobre el suelo B y éste sobre el suelo A.

Aunque el Mn puede concentrarse en diversos horizontes del suelo, particularmente en aquellos enriquecidos en óxidos e hidróxidos de Fe, usualmente este elemento también se acumula en los horizontes superficiales como resultado de asociaciones con la materia orgánica.

En suelos bien aireados la solubilidad de este elemento se incrementa con el aumento de la acidez del suelo. Mientras que la capacidad del Mn para formar complejos aniónicos y complejar con ligandos orgánicos puede contribuir a la mayor solubilidad en el rango de pH alcalino. Esta situación se da a pHs mayores a los analizados en este trabajo.

En la **Figura 4.13** se muestra el diagrama de solubilidad de las especies iónicas de Mn en suelos. La especie  $Mn^{2+}$  es la preponderante en todo el rango de pH estudiado mostrando una pendiente similar a la observada en las curvas de extracción (**Figura 4.4**) La presencia de las especies del ligando  $H_3NTMP^{3-}$ ,  $H_2NTMP^{4-}$  y  $HNTMP^{5-}$  (**Figura 3.4**) y el ión  $Mn^{2+}$  entre 5 y 9 unidades de pH, junto con los valores de las constantes (**Tabla 4.16**) permiten justificar la formación de los diferentes complejos Mn(II)-NTMP en solución.

#### 4.4.2.4 Hierro

En la **Figura 4.4** se observan los valores de extracción de  $Fe^{3+}$  en las tres muestras de suelo y con las dos concentraciones de NTMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH.

El NTMP, base dura de Lewis, forma fuertes complejos con cationes trivalentes, ácidos duros de Lewis (**Tabla 3.2**). Se observan niveles de extracción de  $Fe^{3+}$  con NTMP en sus dos concentraciones en todo el rango de pH estudiado. Los valores obtenidos son mayores en la muestra C, le sigue la muestra B y por último la muestra A.

Es notable la gran disminución en las constantes de estabilidad de las especies protonadas MHL (**Tabla 4.16**) con respecto a ML, lo que podría ser causado por la ruptura de un enlace entre el metal y el grupo amino del NTMP. La primera protonación de estos complejos debería ocurrir, entonces, sobre el átomo de N y las siguientes sobre los átomos de O de los grupos  $-PO_3H_2$ , igual que en el ligando libre. Este fenómeno fue descrito por Bollinger (1993), Sawada *et al.*, (1996) y Lacour *et al.*, (1998) para diversos complejos de cationes trivalentes con NTMP.

En el estudio del sistema  $Fe^{3+}/NTMP$  debe considerarse que por encima de pH 7 el  $Fe^{3+}$  está complejado con el ligando  $OH^-$  en la forma de  $Fe(OH)_3(s)$  (**Figura 4.14**) lo que hace disminuir su disponibilidad y el ligando permanecería en su forma libre. El leve aumento observado en los niveles de extracción (**Figura 4.4**) estaría relacionado con la solubilización de formas de Fe asociadas a la materia orgánica (**Sección 4.4.1.1**).

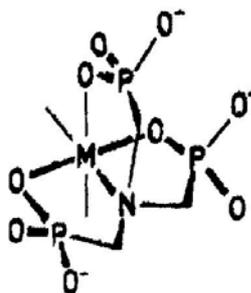
#### 4.4.2.5 Formación de complejos metálicos con NTMP

El NTMP presenta gran afinidad por los metales (Bordas y Bourg, 1998). Por medidas potenciométricas y de resonancia magnética nuclear realizados por Sawada *et al.*, (1987) se estableció que el valor elevado (14,2) que presenta la primera constante de protonación de NTMP (**Tabla 3.5**) con respecto a la segunda constante (6,98) indica que la primera protonación del NTMP tiene lugar sobre el átomo de N del nitrilo.

Esto se puede interpretar en términos del aumento en la densidad electrónica sobre el átomo de N causada por la elevada carga negativa de los tres grupos fosfónicos.

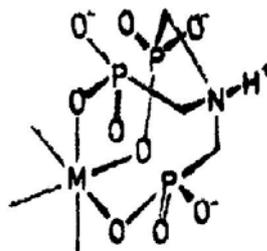
Las pequeñas diferencias entre  $K_2$  y  $K_3$  y entre  $K_3$  y  $K_4$  indican un leve efecto de protonación de un  $\text{PO}_3^{2-}$  sobre las siguientes protonaciones. El hecho que la quinta constante de protonación sea mucho más pequeña que la cuarta, indica que una posterior protonación, sobre un grupo parcialmente protonado  $\text{PO}_3\text{H}^-$  es muy desfavorable comparado con  $\text{PO}_3^{2-}$ .

La basicidad del O del fosfonato disminuye por la coordinación del NTMP al ión metálico. La estructura 1 corresponde a la del complejo M-NTMP (ML), **Figura 4.17**, donde M representa a los iones metálicos.



**Figura 4.17.-** Estructura 1 del complejo M-NTMP

En el primer proceso de protonación del complejo M-NTMP, el  $\text{H}^+$  ataca al átomo de N del nitrilo de NTMP, ocasionando la ruptura del enlace M-N del complejo M-NTMP, generándose la estructura 2 (**Figura 4.18**). Queda determinada así la estructura de la especie M-HNTMP (MHL), atribuible a la muy elevada basicidad del átomo de N de los aminopolifosfonatos.

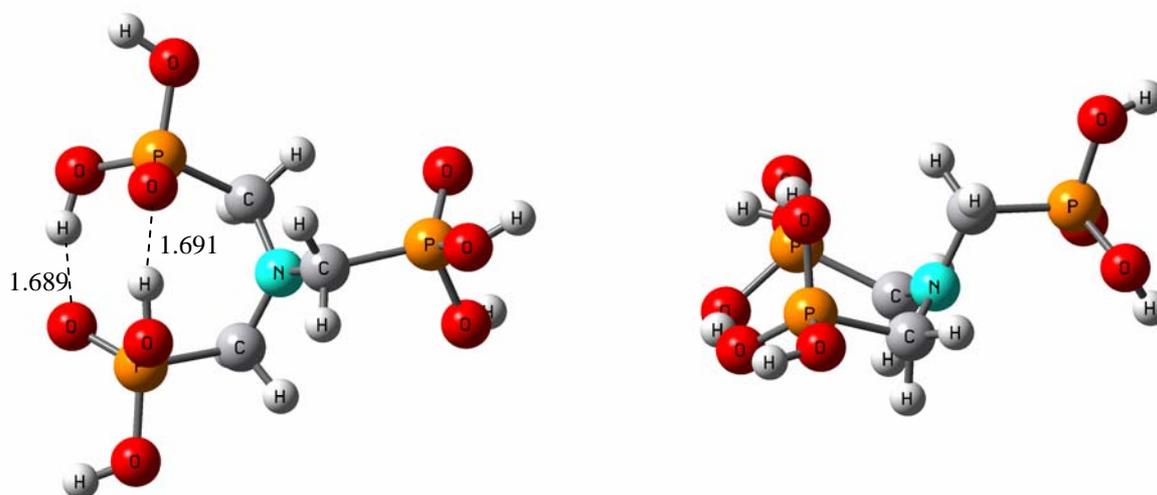


**Figura 4.18.-** Estructura 2 del complejo M-HNTMP

Como puede verse en el modelo molecular del complejo MHL (estructura 2) el  $\text{NH}^+$  se orienta hacia el exterior del ión metálico central y lejos del O del fosfonato. El NTMP coordina fuertemente a los iones metálicos como un ligando tetradentado en los complejos ML (estructura 1), mientras que enlaza por enlace iónico los tres grupos fosfónicos en el complejo MHL (estructura 2) (Sawada *et al.*, 1987). Considerando los valores de pH estudiados, esta última estructura estaría más relacionada con las especies extractables observadas en esta Tesis, ya que el complejo M-NTMP (ML) comenzaría a formarse a partir de pH 12 (**Figura 3.4**).

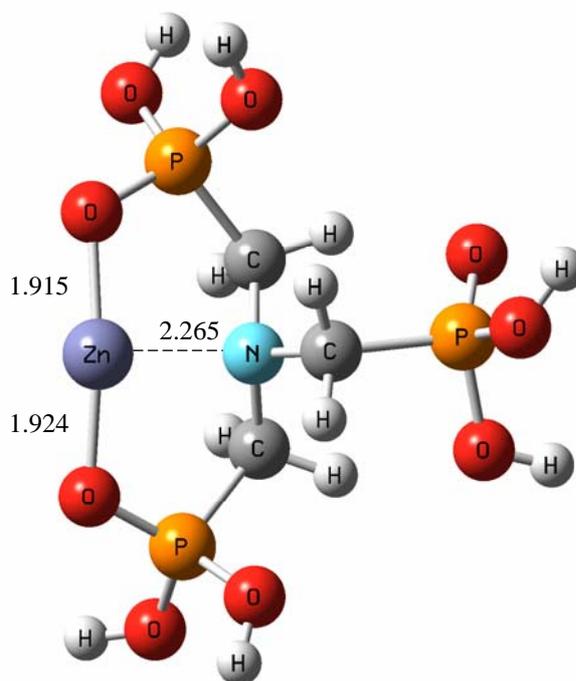
#### 4.4.2.6 Geometrías moleculares

Los cálculos teóricos, para analizar las interacciones entre el NTMP y los cationes metálicos, se realizaron en el marco del formalismo Density Functional Theory (DFT). En primera instancia se evaluaron las diferentes estructuras de la molécula libre de NTMP. De todas las geometrías posibles, la más estable fue la que se representa en la **Figura 4.19** (dos vistas) con dos puentes H intramoleculares del tipo PO...H...OP.



**Figura 4.19.-** Geometría optimizada de una molécula libre de NTMP

A partir de esta estructura se acercó un catión de prueba ( $Zn^{2+}$ ) para simular el complejo formado ( $Zn^{2+}$ -NTMP) cercano a los grupos  $-PO_3H_2$ . Durante la optimización geométrica uno de los grupos fosfónicos se orienta de manera tal que el catión se liga con dos grupos P=O y con un par libre del átomo de N (**Figura 4.20**).



**Figura 4.20.-** Geometría de la estructura molecular de NTMP y su interacción con un catión de prueba,  $Zn^{2+}$

Esta modelación no concuerda con los resultados obtenidos por Sawada *et al.*, (1987), dado que estos autores proponen un tercer enlace con el catión metálico vía los átomos de O de los grupos fosfónicos, mientras que mediante el formalismo DFT el catión le daría prioridad a un tercer enlace a través del átomo de N del grupo nitrilo, posiblemente la primera opción se ve desfavorecida por la torsión que debería realizar el tercer grupo fosfónico para formar el enlace lo que determinaría estados de energía total más elevados.

#### 4.4.2.7 Agente extractante: Ácido Nitrilotriacético (NTA)

Las tendencias complejantes del NTMP fueron comparadas con las correspondientes al agente aminopolicarboxílico análogo, el ácido nitrilotriacético (NTA). Éste es un ligando tetradentado y muy efectivo agente complejante.

En general, se considera que, tanto en los ácidos fosfónicos como en los carboxílicos, son los átomos de O los que sirven como sitios de unión entre los iones metálicos y los grupos  $R-COOH$  ó  $R-PO_3H_2$ . La naturaleza del enlace es mixta: iónica y

covalente. En lo relacionado con el enlace iónico, la fuerza del enlace aumenta de la misma manera que se incrementa la relación carga/radio del grupo considerado base de Lewis. Además, hay una mayor densidad electrónica en el átomo de O en el enlace P = O que en el enlace C = O (Nash, 1997).

La naturaleza di-aniónica del grupo fosfónico mejora su capacidad de coordinación frente a la mostrada por el grupo carboxilo, pero este efecto es parcialmente contrarrestado por su mayor tamaño. También, es de destacar que, el grupo carboxilato es planar mientras que el grupo fosfónico es tetraédrico (Kiss y Lazar, 2000). Por otro lado, aunque el grupo amino no lleva carga, presenta una densidad electrónica significativa y es una base fuerte de Lewis (Holm *et al.*, 1996).

A pHs cercanos a la neutralidad, el grupo  $R-PO_3^{2-}$  es más básico que el  $R-COO^-$  e incluso aún bajo condiciones de acidez, los grupos fosfónicos son considerados agentes quelantes más efectivos que los grupos carboxílicos (Nash y Horwitz, 1990).

Cuando comparamos un ligando con otro la basicidad de los mismos es un parámetro de importancia. A medida que la capacidad de una base de Lewis para coordinar  $H^+$  aumenta, su habilidad para coordinar iones metálicos también se incrementará. Es decir, a crecientes valores de  $\log K_a$ , se corresponden aumentos en los valores de  $\log K$  (constante de complejación) y se incrementará la habilidad para coordinar iones metálicos. El NTMP presenta fuerte carácter básico y se han determinado constantes de protonación más elevadas que para su análogo, el NTA (**Tabla 3.5** y **Tabla 4.4**) por lo que se esperaría mayor poder extractante por parte del NTMP.

Sin embargo, las ventajas que presenta un grupo  $R-PO_3H_2$  frente a un grupo  $R-COOH$  se hacen menos importantes a medida que la denticidad del agente complejante aumenta y también a medida que el número de grupos  $R-PO_3H_2$  dentro de la molécula se incrementa. Hay varias razones para explicar esto:

- 1) Las interacciones electrostáticas desfavorables que surgen entre los brazos de un ligando multidentado son más importantes para grupos funcionales dianiónicos que para grupos funcionales monoaniónicos.
- 2) Para ligandos multidentados, los mayores requerimientos estéricos del grupo  $R-PO_3H_2$  tetraédrico se hacen más importantes con respecto al grupo  $R-COOH$  planar (Stone, 2002).

Todo esto hace que el grupo fosfónico sea menos básico y por lo tanto menos hábil que los grupos  $R-COO^-$  para formar enlaces con los iones metálicos.

En la **Tabla 4.10** se muestran los valores obtenidos para la extracción de iones Cu, Zn, Mn y Fe para las tres muestras de suelo y con las dos concentraciones del agente extractante NTA,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación del pH. Los resultados se observan graficados en la **Figura 4.8**.

Los niveles de extracción aumentan a medida que aumenta la concentración del agente complejante tanto para el NTMP (**Figura 4.4**) como para el NTA (**Figura 4.8**); lo que coincide con las reglas del equilibrio químico.

La observación de los resultados permite expresar que el agente carboxílico NTA es un efectivo agente complejante de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  superando los niveles de extracción de NTMP al respecto. Moviliza a los cationes fundamentalmente a pH ácido. A pH 5 el NTA está en su forma protonada  $\text{HL}^{2-}$ , mientras que a partir de pH 8 comienza a cobrar importancia la forma  $\text{L}^{3-}$  totalmente deprotonada (Acebal, 1989), ambas en un porcentaje del 100% disponibles para la formación de los complejos metálicos.

En cambio, si observamos la **Figura 3.4** a partir de pH 5 el NTMP está presente aproximadamente en un 70% como las formas protonadas  $\text{H}_3\text{NTMP}^{3-}$  y  $\text{H}_2\text{NTMP}^{4-}$ , apareciendo a pHs netamente alcalinos la especie  $\text{HNTMP}^{5-}$  en un porcentaje elevado disponible. Esta situación favorecería la mayor extracción observada para las cuatro especies a pHs ácidos donde éstas aparecen predominantemente como  $\text{Cu}^{2+}$  (**Figura 4.11**),  $\text{Zn}^{2+}$  (**Figura 4.12**),  $\text{Mn}^{2+}$  (**Figura 4.13**) y  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (**Figura 4.14**).

El mayor nivel de extracción a pHs alcalinos observado para los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  con NTA parece estar relacionado con un efecto acoplado de formación de complejos M-NTA y complejos M-Materia Orgánica solubles.

Las constantes de complejación informadas para los complejos metálicos con NTMP (**Tabla 4.16**) son menores que las correspondientes a los complejos M-NTA (Owen *et al.*, 2000). A modo de ejemplo para la formación del complejo con iones  $\text{Cu}^{2+}$  según la siguiente reacción:



se informa un valor de  $\log K = 16,2$ , mientras que para el complejo con  $\text{Fe}^{3+}$  el  $\log K = 13,5$ .

Stone *et al.*, (2002), haciendo un estudio con distintos agentes complejantes, observaron que el NTMP solubiliza  $\text{Fe}^{3+}$  sustancialmente mejor que el ácido iminodiacético (IDA) y que la N-fosfometilglicina (glifosato), pero que es menos efectivo que el NTA.

Esto también estaría relacionado con conclusiones oportunamente señaladas por Grassi *et al.*, (1990), donde se atribuye la menor estabilidad en la formación de quelatos metálicos a la gran carga negativa de los grupos fosfónicos, lo cual impediría la llegada simultánea alrededor de los iones metálicos.

Como un comentario adicional, si se analizan los valores de las constantes de estabilidad en la relación 1:1 con el ligando totalmente deprotonado (L), es decir los complejos ML, se puede observar que los valores informados coinciden con el llamado orden natural de estabilidad, ya que estos iones metálicos pertenecen a la denominada serie de Irving-Williams, que muestra cómo las constantes de estabilidad varían para un ligando en particular. De acuerdo con ello, para estos iones sus complejos deberían ser

tanto más estables, cuanto mayor sea la carga del ión metálico y menor el radio iónico (**Tabla 1.2**) y que la estabilidad de los complejos de iones metálicos de igual carga debería aumentar a medida que disminuye su radio iónico. Se estima entonces que, cuanto mayor es el potencial iónico mayor es la constante de estabilidad.

En el caso de los cuatro iones que nos ocupan, esta relación se comprueba totalmente ya que el radio iónico varía según la siguiente secuencia:  $\text{Fe(III)} < \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Mn(II)}$  y sus respectivas constantes de estabilidad disminuyen de la misma forma.

### 4.4.3 EDTMP

i) - En la **Figura 3.5** de la sección **3.3.2.1.2** se observa que a pH 5 está presente la especie  $\text{H}_5\text{EDTMP}^{3-}$  y comienza a tener relevancia la forma  $\text{H}_4\text{EDTMP}^{4-}$ . En el rango de pH 6 a 9, las especies más importantes son:  $\text{H}_4\text{EDTMP}^{4-}$ ,  $\text{H}_3\text{EDTMP}^{5-}$  y  $\text{H}_2\text{EDTMP}^{6-}$ , estas últimas como componentes mayoritarios. Westerback *et al.*, (1965) indican que a pH alto ocurre la disociación de los  $\text{H}^+$  más intensamente unidos a los átomos básicos de N.

ii) - Las constantes de formación de los complejos en solución Metal-Ligando de EDTMP con  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  y  $\text{Fe(III)}$ , para el rango de pH de 5-9, se muestran en la **Tabla 4.17**. Se hace un detalle de las especies protonadas del ligando. Además, por simplificación, se han omitido las cargas correspondientes a las especies, L indica la especie totalmente deprotonada (EDTMP es tratado como  $\text{H}_8\text{L}$ ).

iii) - Los equilibrios de hidrólisis para los componentes de la solución del suelo que son de interés en este estudio, con las correspondientes ecuaciones químicas y constantes de estabilidad constan en la **Tabla 4.14**.

**Tabla 4.17.-** Constantes de complejación ( $I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ )( $\text{KNO}_3$ ),  
 $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $K = [\text{MH}_i\text{L}] / \{[\text{MH}_{(i-1)}\text{L}][\text{H}^+]\}$ ;  $\beta = [\text{MH}_i\text{L}] / \{[\text{M}][\text{L}][\text{H}^+]^i\}$   
 $\beta$  = constante de complejación acumulativa

EDTMP			
		Log K	Log $\beta$
Cu (II)*	ML	17,40	---
	MHL	7,60	25,00
	MH <sub>2</sub> L	6,00	31,00
	MH <sub>3</sub> L	4,60	35,60
	MH <sub>4</sub> L	3,70	39,30
Zn (II)*	ML	14,10	---
	MHL	8,30	22,40
	MH <sub>2</sub> L	6,10	28,50
	MH <sub>3</sub> L	5,00	33,50
	MH <sub>4</sub> L	3,10	36,60
Mn(II)**	ML	12,70	---
	MHL	9,30	22,00
	MH <sub>2</sub> L	6,99	28,99
	MH <sub>3</sub> L	4,20	33,19
Fe (III)***	ML	19,60	---
	MHL	7,14	26,74
	MH <sub>2</sub> L	6,32	33,06
	MH <sub>3</sub> L	4,50	37,56

\* Popov *et al.*, 2001,

\*\* Kabachnik *et al.*, 1968,

\*\*\* Westerback *et al.*, 1965.

#### 4.4.3.1 Cobre

En la **Figura 4.5** se muestran los valores de extracción de  $\text{Cu}^{2+}$  para las tres muestras de suelo, con las dos concentraciones del agente extractante EDTMP,  $10^{-3}\text{M}$  y  $3 \times 10^{-2}\text{M}$ , en función de la variación de pH.

Se observa extracción en todo el rango de pH estudiado con un moderado aumento en la movilización del catión por encima de pH 7, para ambas concentraciones de

agente complejante. Entre 5 y 9 unidades de pH están presentes las especies del ligando  $H_4EDTMP^{4-}$ ,  $H_3EDTMP^{5-}$  y  $H_2EDTMP^{6-}$  (Figura 3.5) con porcentajes crecientes en la composición de la solución alcanzando esta última aproximadamente un 82%. Estas especies protonadas permiten la formación de los respectivos complejos de acuerdo a las constantes de complejación de la Tabla 4.17.

En la Figura 4.11 se observa la presencia de  $Cu^{2+}$  hasta pH 7 lo que justifica el perfil de extracción obtenido en zonas ácidas y neutras. A pHs alcalinos donde la solubilidad de  $Cu^{2+}$  es baja, los complejos solubles de  $Cu^{2+}$ -Materia Orgánica serían los que aumentan los niveles de extracción.

Entre pH 8 y 9 la especie  $H_2L^{6-}$  es la predominante, por lo tanto la formación de complejos  $Cu-H_2EDTMP$ , donde el ligando debe competir con los iones  $OH^-$  por el ión  $Cu^{2+}$  puede también favorecer el aumento observado en los niveles extractables de  $Cu^{2+}$ . La secuencia de extracción se mantiene, es decir, Suelo C > Suelo B > Suelo A.

#### 4.4.3.2 Zinc

En la Figura 4.5 se observan los valores de extracción de  $Zn^{2+}$  en las tres muestras de suelo y con las dos concentraciones del agente extractante EDTMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH. Se presentan niveles de extracción de  $Zn^{2+}$  en todo el rango de pH estudiado.

A pHs ácidos y neutros, el  $Zn^{2+}$  está disponible para formar complejos con las formas protonadas del ligando:  $H_4L^{4-}$ ,  $H_3L^{5-}$ . A pHs mayores la especie  $H_2L^{6-}$  es la predominante pero la concentración de  $Zn^{2+}$  en solución disminuye bastante (Figura 4.12) por lo que la formación del complejo  $Zn^{2+}-H_2L$  se ve limitada. Si bien el valor de la constante  $Zn^{2+}-H_2L$  es similar a la que presenta el complejo  $Cu^{2+}-H_2L$  (Tabla 4.17) para zonas de pHs alcalinos, los niveles de extracción (Figura 4.5) son menores, lo que corrobora la influencia de la materia orgánica. Como la afinidad  $Cu^{2+}$ -Materia Orgánica es mayor que la que muestra el  $Zn^{2+}$ -Materia Orgánica, los complejos solubles con la misma se hacen más notorios en los niveles de extracción que presenta el ión  $Cu^{2+}$ . Otros autores (McBride, 1994) informan también que bajo condiciones ácidas y oxidantes, el ión  $Zn^{2+}$  es uno de los más solubles y móviles cationes dentro de los denominados metales-traza.

#### 4.4.3.3 Manganeso

En la Figura 4.5 se observan los valores de extracción de  $Mn^{2+}$  en las tres muestras de suelo, con las dos concentraciones del agente extractante EDTMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH.

El EDTMP moviliza el ión  $Mn^{2+}$  en todo el rango de pH estudiado disminuyendo a medida que el pH aumenta, de esa misma manera disminuye la concentración de  $Mn^{2+}$  en la solución del suelo (**Figura 4.13**). Las especies protonadas del ligando  $H_4L^{4-}$ ,  $H_3L^{5-}$  y  $H_2L^{6-}$  son las que están disponibles para la formación de complejos (**Figura 3.5**).

A pHs alcalinos se espera la formación del complejo  $Mn-H_2L$ , sin embargo a pesar que las constantes de complejación con el ión  $Cu^{2+}$  y el ión  $Zn^{2+}$  son similares a la que muestra el  $Mn^{2+}$  (**Tabla 4.17**), no se observa un aumento en los niveles de extracción a pHs básicos. Esto nos hace pensar que en estos suelos no existe una fuerte asociación del  $Mn^{2+}$  con la materia orgánica lo que permitiría la formación de los complejos orgánicos solubles, incrementando los niveles de extracción como ocurre con el  $Cu^{2+}$  y en menor grado con el  $Zn^{2+}$ .

#### 4.4.3.4 Hierro

En la **Figura 4.5** se observan los valores de extracción de  $Fe^{3+}$  para las tres muestras de suelo con las dos concentraciones del agente extractante EDTMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH.

Se presentan niveles de extracción de  $Fe^{3+}$  en todo el rango de pH, con valores mínimos alrededor de pH 7, según se observa en la **Figura 4.5**. A ese pH hay una disminución de las especies protonadas del ligando  $H_4L^{4-}$  y  $H_3L^{5-}$  en la composición de la solución (**Figura 3.5**) siendo esta situación coincidente con un mínimo en la solubilidad de las especies de Fe (**Figura 4.14**). El leve incremento observado a pHs básicos estaría relacionado con complejos Fe(III)-Materia Orgánica solubles.

#### 4.4.3.5 Formación de complejos metálicos con EDTMP

Por estudios desarrollados con el EDTMP y algunos de sus complejos metálicos por Rizkalla *et al.*, (1983) se sabe que los átomos de N están preferentemente protonados en el ligando libre mientras que los grupos fosfónicos están protonados en los complejos metálicos. La protonación ocurre en los átomos de N para los dos primeros  $H^+$  agregados, el resto de los  $H^+$  son equivalentes. Además, pueden existir enlaces por puente H, entre el grupo  $-NH_2$  y el grupo fosfónico, cuando el número de  $H^+$  es mayor que dos.

En la **Figura 4.21** se observan las reacciones de disociación del EDTMP en función del pH. El primer paso (**a**) involucra dos grupos fosfónicos ácidos, esta especie tiene sitios alternativos para el enlace de los  $H^+$  más ácidos. El segundo paso de la disociación (**b**) ocurre en el rango de pH 4 a 8 y corresponde a la disociación de los últimos  $H^+$  más fuertemente unidos a los grupos fosfónicos.

A pH más elevado corresponde la disociación de los  $H^+$  fuertemente enlazados a los átomos básicos de N (c).

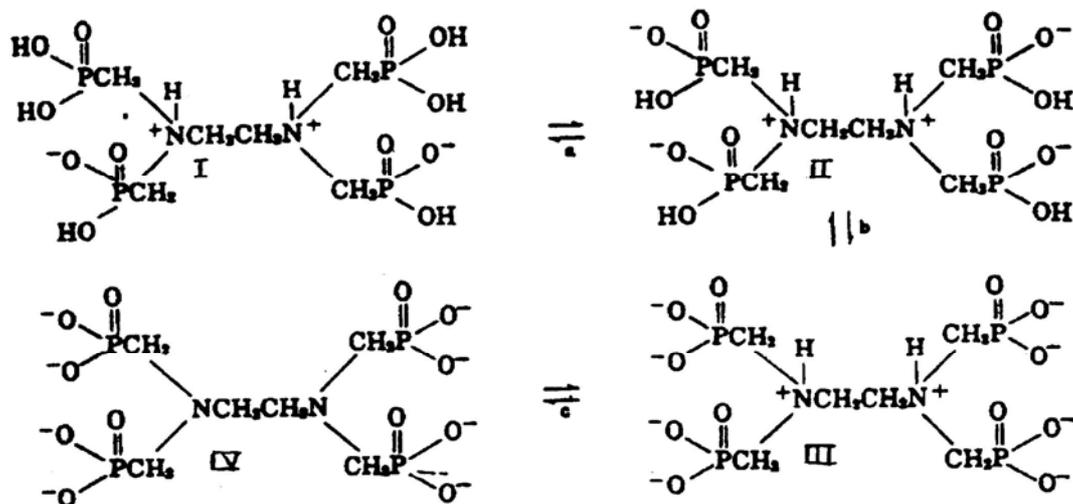


Figura 4.21.- Reacciones de disociación del EDTMP

De acuerdo con la Figura 4.21 se puede demostrar la presencia de especies protonadas disponibles para la formación de los complejos.

Ya en la estructura III de la Figura 4.21 se puede inferir una menor repulsión de carga entre los 2 átomos de N cargados positivamente. Esto es debido a la elevada carga negativa sobre el anión y al enlace parcialmente electrostático que surge entre los  $H^+$  unidos al N y los O cargados negativamente de los grupos fosfónicos (débil enlace puente H), esta situación se muestra en la Figura 4.22. Este tipo de interacciones ocurre en el caso de los ácidos tri, tetra y pentafofónicos.

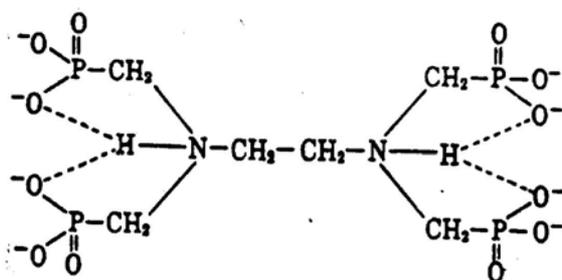
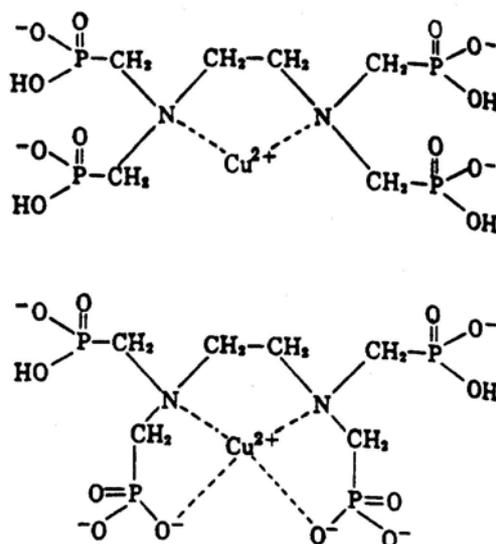


Figura 4.22.- Puentes de H intramoleculares

Cuando se forma un complejo metálico con el EDTMP, por ejemplo para el ión  $\text{Cu}^{2+}$  el proceso implica el desplazamiento de los átomos de H unidos al N y compromete a los átomos de O de los grupos  $\text{PO}_3^{2-}$  según se observa en la **Figura 4.23**.



**Figura 4.23.-** Esquemas propuestos para el complejo Cu(II)-EDTMP

Este complejo involucra una coordinación octaédrica con distorsión tetragonal del ión Cu(II). Esta distorsión disminuye las fuerzas repulsivas entre los grupos  $\text{PO}_3^{2-}$  y colabora para una estabilidad mayor, como ha sido informado por Rizkalla *et al.*, (1983).

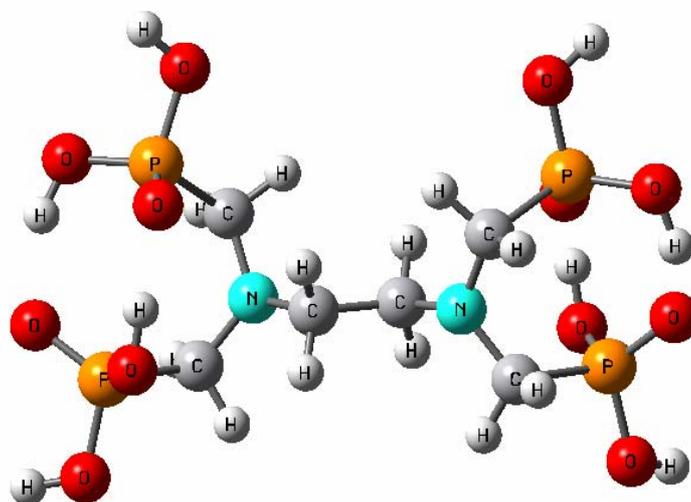
Por consideraciones estéricas, los dos grupos fosfónicos unidos a un mismo átomo de N no pueden ambos tomar parte en la coordinación ya que su elevada carga negativa impide aún más la formación de complejos con cationes que presentan baja carga (2+). Por consiguiente, las condiciones son más favorables para cationes de menor tamaño y una elevada carga. Esta situación se da con el catión  $\text{Fe}^{3+}$ . La constante de estabilidad del complejo ML formado por Fe(III) con EDTMP (**Tabla 4.17**) tiene un valor más elevado que las correspondientes a los complejos con Cu(II), Zn (II) y Mn (II).

#### 4.4.3.6 Geometrías moleculares

Para analizar las posibles interacciones entre una molécula de EDTMP con los cationes metálicos, se realizaron los cálculos químico-cuánticos para la determinación del tipo de geometría molecular, tanto de la molécula libre de EDTMP como de su interacción con un catión de prueba:  $\text{Zn}^{2+}$ .

Los cálculos se realizaron en el marco del formalismo DFT, como se ha indicado en secciones anteriores. En primera instancia se analizaron las diferentes estructuras de la

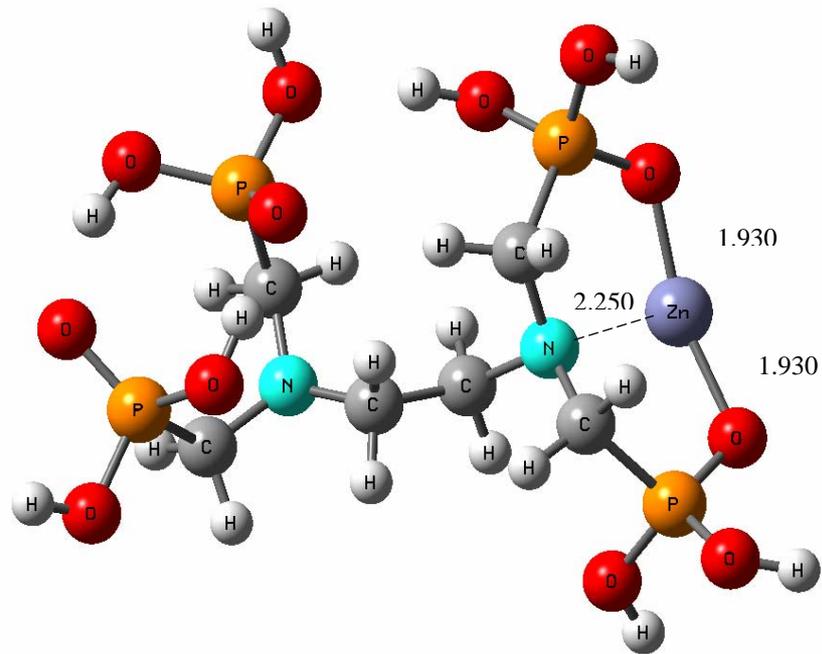
molécula libre de EDTMP. De todas las geometrías posibles, cis y trans, la más estable es la que se representa en la **Figura 4.24**.



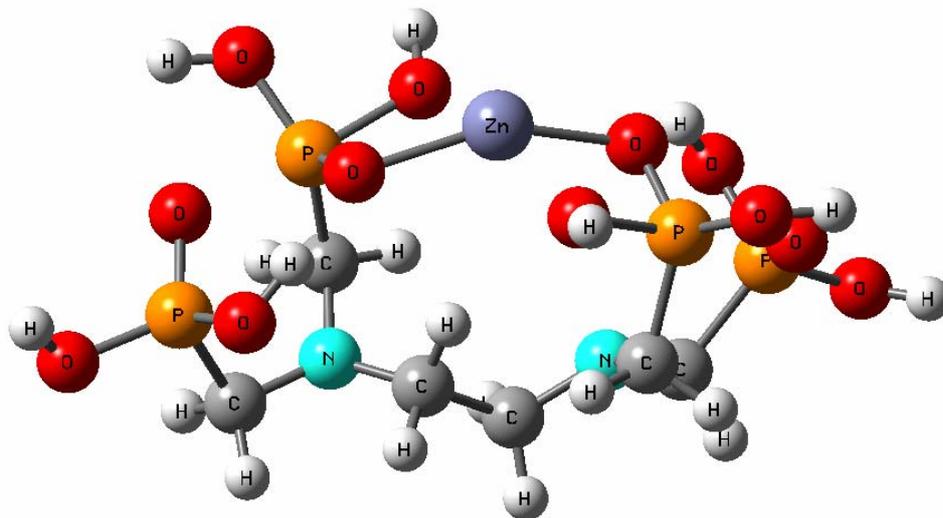
**Figura 4.24.-** Geometría optimizada de una molécula libre de EDTMP

A partir de esta estructura se acercó un catión de prueba,  $Zn^{2+}$ , cercano a los grupos  $-PO_3H_2$  para simular el complejo formado  $Zn^{2+}$ -EDTMP obteniéndose la geometría molecular representada en la **Figura 4.25** donde el  $Zn^{2+}$  se une con átomos de O de los grupos  $-PO_3H_2$  enlazados al mismo átomo de N.

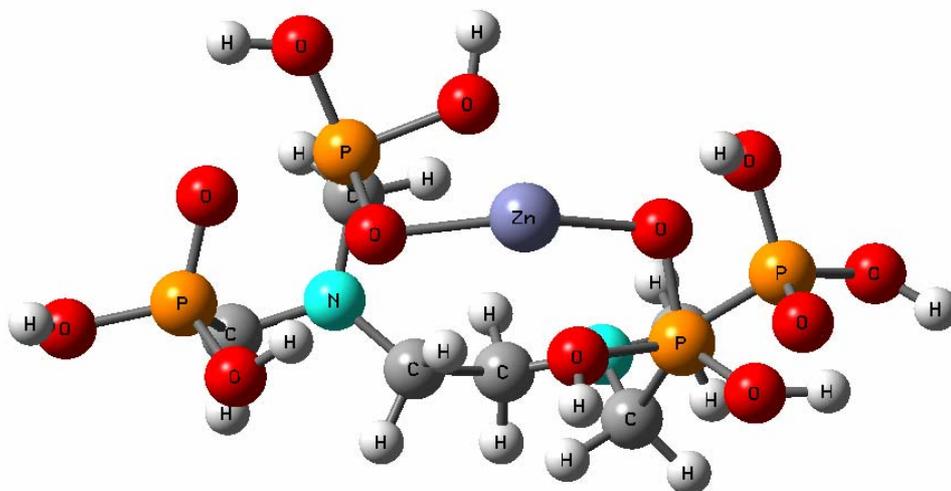
Estos estudios muestran también que el enlace Metal-N en estos complejos ejerce un rol significativo. La protonación de los complejos ocurriría sobre los grupos fosfonato, no debilitando los enlaces Metal-N. Sin embargo, esta configuración espacial está en contraposición con los datos aportados por la bibliografía (Rizkalla *et al.*, 1983). Por lo tanto, a través de estos cálculos, se pudo obtener una geometría alternativa donde el catión se une según la secuencia  $P...O---Zn---O...P$ , con 2 átomos de O de dos grupos  $-PO_3H_2$  vecinos y no involucra al átomo de N en el enlace. El catión se adapta convenientemente a esta nueva estructura que se muestra en las **Figura 4.26** y **Figura 4.27**.



**Figura 4.25.-** Posible geometría de la estructura molecular de EDTMP y su interacción con un catión de prueba, Zn<sup>2+</sup>



**Figura 4.26.-** Geometría alternativa más estable de EDTMP en su interacción con un catión de prueba, Zn<sup>2+</sup> (Primera vista de la estructura)

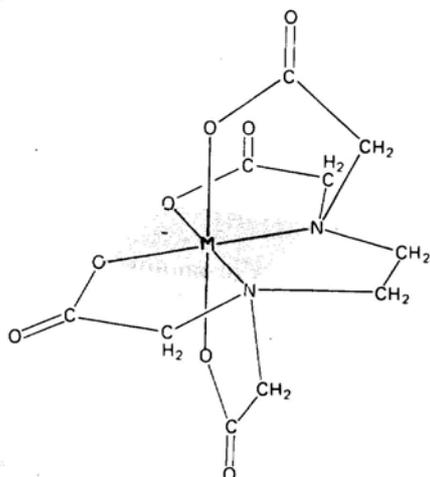


**Figura 4.27.-** Geometría alternativa más estable de EDTMP en su interacción con un catión de prueba,  $Zn^{2+}$  (Segunda vista de la estructura)

#### 4.4.3.7 Agente extractante: Ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA)

La capacidad de complejación del EDTMP fue comparada con la tendencia complejante del EDTA, su análogo carboxílico.

El EDTA es un ácido aminopolicarboxílico con cuatro  $H^+$  ácidos. Se trata de un ácido débil, que libera más fácilmente los dos primeros  $H^+$  que los otros dos restantes. Además, cada átomo de N tiene un par de electrones solitarios; así pues la molécula presenta seis lugares posibles para la unión con un ión metálico y puede considerarse como un ligando hexadentado. Se combina con los iones metálicos en la relación 1:1 cualquiera sea la carga del catión y los complejos formados tienen suficiente estabilidad. Esta elevada estabilidad se debe a los diferentes grupos complejantes que hay en la molécula que originan una estructura que rodea y aísla al catión (Skoog y West, 1983). En la **Figura 4.28** se representa una estructura hipotética de un complejo metálico del EDTA.



**Figura 4.28.-** Estructura de un quelato Metal-EDTA

Los resultados obtenidos (**Tabla 4.11**) para cada uno de los microelementos estudiados se muestran en la **Figura 4.9**. En esta **Figura** se presentan los valores de extracción para las tres muestras de suelo con las dos concentraciones de agente extractante EDTA  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH. Se observan niveles de extracción para los cuatro cationes en todo el rango de pH estudiado, superando las cantidades extraídas por EDTMP. Estos resultados confirman la mayor habilidad complejante del agente carboxílico sobre el compuesto fosfónico ya informada por Acebal, (1989) y Nowack, (2002<sup>a</sup>).

En el rango de pH estudiado las especies de EDTA predominantes son:  $H_2L^{2-}$  (con un máximo a pH 5) y  $HL^{3-}$  (con un máximo a pH 9). Alrededor de pH 7 ambas formas protonadas están presentes en solución en un 50% siendo éste el mínimo observado (Acebal, 1989). Para ese mismo rango de pH el EDTMP presenta las especies  $H_4L^{4+}$ ,  $H_3L^{5-}$  y  $H_2L^{6-}$  disponibles en solución, aproximadamente entre un 70-80% (**Figura 3.5**). De acuerdo con los diagramas de solubilidad de las especies iónicas de Cu en suelos (**Figura 4.11**), de Zn (**Figura 4.12**), de Mn (**Figura 4.13**) y de Fe (**Figura 4.14**) y considerando la presencia de las formas protonadas del ligando (EDTA) se justifica la mayor movilización observada a pHs ácidos.

Sin embargo, se presenta para los cuatro cationes en estudio, un nivel de extracción semejante a pHs alcalinos, tanto para el complejante fosfónico (**Figura 4.5**) como para el agente carboxílico análogo (**Figura 4.9**). Esto parece estar más relacionado a la formación de complejos orgánicos solubles que a la presencia de complejos M-EDTA, porque a pHs básicos la concentración de los iones metálicos libres en solución es muy

baja, con excepción del  $Mn^{2+}$  que permanece en solución en todo el rango de pH analizado, lo que favorece el perfil observado en la **Figura 4.9**. Entonces, el mayor nivel de extracción que se da con el EDTA implica mayor concentración del ión hidratado libre a pH bajo promoviendo asociaciones metal-ligando. Además, los valores que presentan las constantes de estabilidad para los complejos metálicos con el ligando EDTA informadas por Owens *et al.*, (2000) son mayores que las constantes de complejación que presenta el EDTMP (**Tabla 4.17**).

La carga residual negativa sobre los grupos fosfonato del EDTMP es mayor que la del grupo carboxilato del EDTA. La menor electronegatividad del P (2,1) del  $-PO_3H_2$  respecto del C (2,5) del  $-COOH$  explica la mayor densidad electrónica de los  $H^+$  del EDTMP. La baja estabilidad de los complejos con EDTMP se atribuye a la gran carga negativa de los grupos fosfonato ( $PO_3^{2-}$ ) impidiendo que rodeen un solo ión metálico cargado positivamente. Ritzkalla *et al.*, (1980) informaron mayor estabilidad en los complejos con iones metálicos de mayor tamaño lo cual reduce las fuerzas de repulsión en el quelato fosfónico por expansión del anillo de coordinación.

Chao, (1984) concluye que el EDTA actúa extrayendo los iones metálicos de los sitios de intercambio tanto orgánicos como inorgánicos de los suelos, sin atacar la estructura cristalina de los minerales arcillosos. Kennedy *et al.*, (1997) amplía el concepto informando que en el ámbito de pH 5 a 8 se extrae la fracción de cationes metálicos que se encuentran como iones intercambiables, retenidos mediante adsorción no específica y también los unidos a la fracción orgánica del suelo.

#### 4.4.4 DTPMP

i) - A partir del diagrama de distribución de especies de DTPMP que se muestra en la **Figura 3.6** de la sección **3.3.2.1.2** se observa que a pH 2,5-3 se pierde el primer  $H^+$  apareciendo la especie protonada  $H_9DTPNP^-$ . En el rango de pH de 5 a 6 predominan las especies  $H_8DTPMP^{2-}$  y  $H_7DTPMP^{3-}$ . A pH 7 están presentes fundamentalmente  $H_6DTPMP^{4-}$  y  $H_5DTPMP^{5-}$ , siendo esta última forma predominante a pH 8; mientras que a pH 9  $H_4DTPMP^{6-}$  es la especie dominante.

ii) - Las constantes de formación de los complejos en solución Metal-Ligando, de DTPMP con Cu(II), Zn(II), Mn(II) y Fe(III), para el rango de pH 5 - 9, se muestran en la **Tabla 4.18**. Se hace un detalle de las especies protonadas del ligando. Además, por simplificación, se han omitido las cargas correspondientes a las especies, L indica la especie deprotonada (DTPMP es tratado como  $H_{10}L$ ).

iii) - Los equilibrios de hidrólisis para los componentes de la solución del suelo que son de interés en este estudio, con las correspondientes ecuaciones químicas y constantes de estabilidad constan en la **Tabla 4.14**. Estos se corresponden con los diagramas de solubilidad de las especies iónicas presentes en los suelos desarrollados por Lindsay, (1979) para cada catión (**Figuras 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14**).

**Tabla 4.18.-** Constantes de complejación (I = 0,1 mol.L<sup>-1</sup>)(KNO<sub>3</sub>),  
 t = 25°C;  $K = [MH_i L] / \{ [MH_{(i-1)}L][H^+] \}$  ;  $\beta = [MH_i L] / \{ [M][L][H^+]^i \}$   
 $\beta$  = constante de complejación acumulativa

DTPMP			
		Log K	Log $\beta$
Cu(II)*	ML	19,47	---
	MHL	8,45	27,92
	MH <sub>2</sub> L	7,60	35,52
	MH <sub>3</sub> L	6,37	41,89
	MH <sub>4</sub> L	5,23	47,12
	MH <sub>5</sub> L	4,20	51,32
	MH <sub>6</sub> L	3,24	54,56
	MH <sub>7</sub> L	2,42	56,98
Zn(II)*	ML	16,45	---
	MHL	8,95	25,40
	MH <sub>2</sub> L	7,15	32,55
	MH <sub>3</sub> L	6,18	38,73
	MH <sub>4</sub> L	5,50	44,23
	MH <sub>5</sub> L	4,84	49,07
	MH <sub>6</sub> L	4,18	53,25
Mn(II)*	ML	11,15	---
	MHL	9,30	20,45
	MH <sub>2</sub> L	8,00	28,45
	MH <sub>3</sub> L	7,18	35,63
	MH <sub>4</sub> L	6,48	42,11
	MH <sub>5</sub> L	5,67	47,78
	MH <sub>6</sub> L	4,20	51,98
Fe(III)***	ML	19,50	---
	MHL	8,40	27,90
	MH <sub>2</sub> L	7,50	35,40
	MH <sub>3</sub> L	6,35	41,75
	MH <sub>4</sub> L	5,25	47,00
	MH <sub>5</sub> L	4,20	51,20
	MH <sub>6</sub> L	3,30	54,50

\* Martell y Smith, 1982,

\*\*\* Tomson *et al.*, (1994)

#### 4.4.4.1 Cobre

En la **Figura 4.6** se muestran los valores de extracción de  $\text{Cu}^{2+}$  para las tres muestras de suelo con las dos concentraciones del agente extractante DTPMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH. Se observa una mayor movilización de  $\text{Cu}^{2+}$  con el DTPMP en su más elevada concentración. Además, hay un incremento de los valores extraídos a medida que aumenta el pH.

El mayor nivel de extracción se da en el suelo C, le sigue luego el suelo B y por último el suelo A, verificándose siempre una correlación positiva entre la presencia de materia orgánica en los suelos y el nivel de extracción de  $\text{Cu}^{2+}$ .

En la **Figura 4.11** se muestra el diagrama de solubilidad de las especies iónicas de Cu en suelos. Entre 5 y 7 unidades de pH prevalece la forma  $\text{Cu}^{2+}$  que está disponible para la formación de iones complejos con las especies protonadas  $\text{H}_8\text{DTPMP}^{2-}$ ,  $\text{H}_7\text{DTPMP}^{3-}$ ,  $\text{H}_6\text{DTPMP}^{4-}$  y  $\text{H}_5\text{DTPMP}^{5-}$  (**Figura 3.6**), lo que es posible de acuerdo a las constantes de estabilidad que presentan fundamentalmente los complejos  $\text{MH}_5\text{L}$ ,  $\text{MH}_6\text{L}$  y  $\text{MH}_7\text{L}$  (**Tabla 4.18**). A pHs alcalinos, la especie  $\text{H}_4\text{DTPMP}^{6-}$  es predominante en la solución y si bien la constante de formación  $\text{Cu}^{2+}\text{-H}_4\text{L}$  es considerable, los niveles de ión libre disponible para la formación del complejo a esos valores de pH son mínimos. Por lo tanto, dada la gran afinidad del ión Cu por la materia orgánica, la presencia de formas solubles Cu-Materia Orgánica serían las responsables de los niveles de extracción observados.

#### 4.4.4.2 Zinc

En la **Figura 4.6** se muestran los valores de extracción de  $\text{Zn}^{2+}$  para las tres muestras de suelo con las dos concentraciones del agente extractante DTPMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH.

Se observa una mayor movilización entre pH 5 y 7, con ligera disminución hasta pH 9. Como se ha expresado la solubilidad del  $\text{Zn}^{2+}$  disminuye a medida que aumenta el pH, de acuerdo a lo observado en la **Figura 4.12** donde la especie predominante por debajo de pH 7,7 es el  $\text{Zn}^{2+}$ . A valores superiores a este pH la especie neutra  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (ac) es la que prevalece, el ión zincato  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  es aún menos abundante (su presencia se observa en la base del diagrama) y solamente cobra importancia a pHs netamente alcalinos que están fuera de estudio en esta Tesis.

Por lo dicho, en el rango de pH 5 a 7 se formarán los complejos de  $\text{Zn}^{2+}$  con las especies protonadas del ligando  $\text{H}_8\text{DTPMP}^{2-}$ ,  $\text{H}_7\text{DTPMP}^{3-}$ ,  $\text{H}_6\text{DTPMP}^{4-}$  y  $\text{H}_5\text{DTPMP}^{5-}$  (**Figura 3.6**). Las constantes de complejación para  $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_5\text{L}$  y  $\text{Zn}^{2+}\text{-H}_6\text{L}$  se muestran en la **Tabla 4.18**.

Los niveles de extracción a pHs básicos estarían relacionados, como ya se ha expresado, con la solubilización de formas orgánicas de  $Zn^{2+}$  aunque éstas son siempre menos importantes que las que presenta el  $Cu^{2+}$ .

#### 4.4.4.3 Manganeso

En la **Figura 4.6** se muestran los valores de extracción de  $Mn^{2+}$  para las tres muestras de suelo con las dos concentraciones del agente extractante DTPMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH. Se observan niveles de extracción en todo el rango de pH estudiado. El perfil de extracción es semejante a los mostrados por el  $Mn^{2+}$  con los otros tres complejantes fosfónicos analizados previamente. Entre pH 5 y 9 están presentes las especies  $H_8DTPMP^{2-}$ ,  $H_7DTPMP^{3-}$ ,  $H_6DTPMP^{4-}$ ,  $H_5DTPMP^{5-}$  y  $H_4DTPMP^{6-}$  (**Figura 3.6**) que presentan constantes de complejación favorables con el  $Mn^{2+}$  (**Tabla 4.18**), que es la especie predominante en solución en todo el rango de pH considerado, según la **Figura 4.13**.

#### 4.4.4.4 Hierro

En la **Figura 4.6** se muestran los valores de extracción de  $Fe^{3+}$  para las tres muestras de suelo con las dos concentraciones del agente extractante DTPMP,  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH.

La solubilidad del Fe en suelos es controlada en gran parte por la solubilidad de los óxidos de Fe(III) hidratados; el Fe(III) inorgánico total en solución varía con el pH, mientras que el  $Fe(OH)_3$  mantiene una concentración fija que está representada por una línea horizontal en la **Figura 4.14**. En el rango de pH 5-7,7 la especie  $Fe(OH)_2^+$  es la dominante y la responsable de formar complejos solubles con las formas protonadas del ligando  $H_8L^{2-}$  y  $H_7L^{3-}$ ,  $H_6L^{4-}$  y  $H_5L^{5-}$ .

Si bien se observan valores de extracción en todo el rango de pH estudiado no existen diferencias importantes entre las dos concentraciones de trabajo usadas. Esto está fuertemente relacionado con impedimentos estéricos y fuertes repulsiones en los grupos fosfónicos cargados. A pHs básicos los valores de extracción se pueden relacionar con formas solubles Fe-Materia Orgánica.

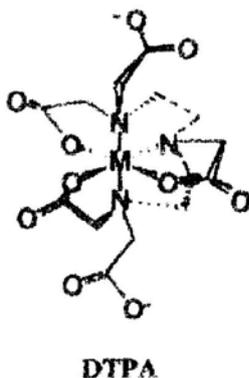
#### 4.4.4.5 Formación de complejos metálicos con DTPMP

Kan *et al.*, (1993) han propuesto que existen dos tipos de sitios de ionización en estos fosfonatos, los átomos de N básico y los grupos  $-PO_3H_2$ . Los dos primeros  $H^+$  se asocian con los átomos de N básicos, a partir de la molécula de DTPMP, completamente deprotonada. Entonces el primer complejo metálico se formará con la especie diprotonada

$H_2DTPMP^{8-}$ . Asumiendo que los primeros dos  $H^+$  se asocian con los átomos de N básicos, los  $H^+$  remanentes estarán asociados con los grupos fosfonato, un  $H^+$  por cada grupo fosfonato. Los grupos fosfonato restantes, que no contienen  $H^+$ , transportan una doble carga neta negativa ( $R-PO_3^{2-}$ ) y se espera que formen enlaces electrostáticos con los metales en solución. Los grupos fosfonato son considerados bases duras, según la clasificación de Pearson (1973) y en su combinación química prefieren ácidos duros (Tomson *et al.*, 1994).

Estudios realizados por Popova *et al.*, (2003) con soluciones acuosas conteniendo iones trivalentes indican que los cinco grupos fosfónicos de la molécula de DTPMP pueden estar involucrados en la coordinación porque se consideran equivalentes. El espectro  $^{31}P$  RMN de DTPMP correlaciona bien para el grupo central y los cuatro grupos fosfónicos terminales. Para rangos de pH entre 1 y 8 los átomos de N están protonados. En el rango de pH de 8 a 11, las señales observadas sugieren deprotonación de los átomos de N, confirmando observaciones previas de otros autores [Kan *et al.*, (1993) y Tomson *et al.*, (1994)].

Nowack y Van Briesen, (2005) postulan la siguiente geometría molecular (**Figura 4.29.**) para un hipotético complejo metálico con DTPA. Aquí se propone que todos los grupos ligantes en el DTPA forman parte en la combinación con un ión metálico, situación que no se correspondería con los complejos M-DTPMP por su gran volumen y por la presencia de intensas fuerzas repulsivas entre los grupos cargados.



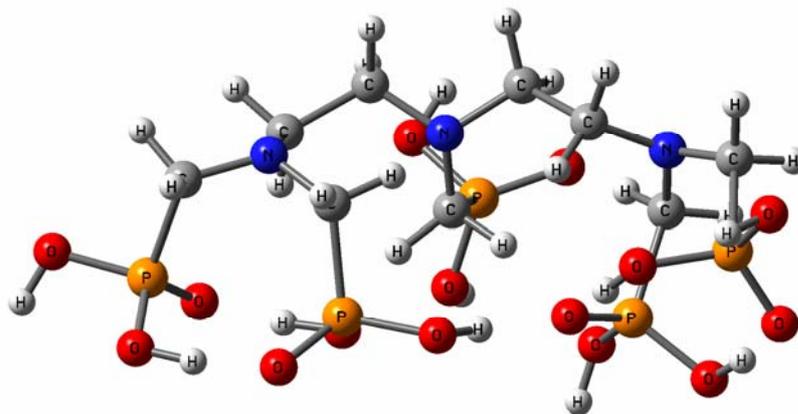
**Figura 4.29.-** Estructura de un quelato Metal-DTPA

#### 4.4.4.6 Geometrías moleculares

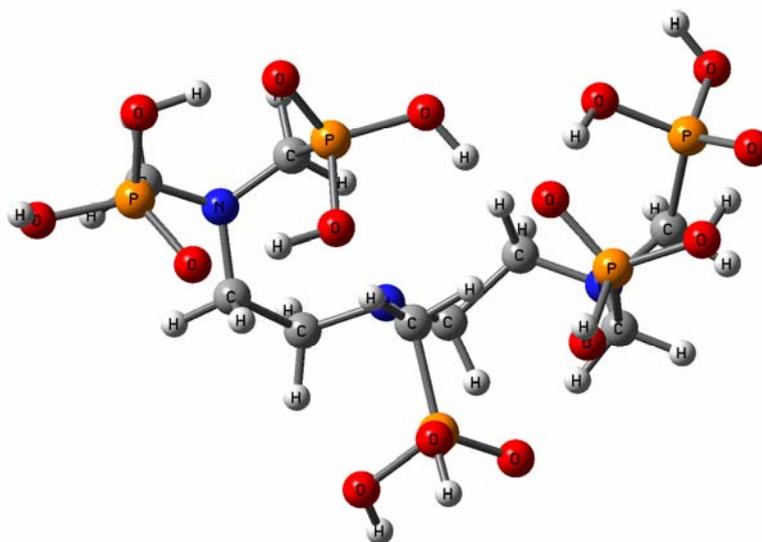
Para analizar las posibles interacciones entre una molécula de DTPMP con los cationes metálicos, se realizaron los cálculos químico-cuánticos para la determinación del tipo de geometría molecular, tanto de la molécula libre de DTPMP como de su interacción

con un catión de prueba  $Zn^{2+}$ . Los cálculos se realizaron en el marco del formalismo Density Functional Theory (DFT), según el método B3LYP; Bases: STO-3G (O, H, P, N, C) y LANL2DZ ( $Zn^{2+}$ ).

Se presentan dos estructuras alternativas tanto para la molécula libre como para la que está combinada con el catión de prueba, simulando el complejo formado  $Zn^{2+}$ -DTPMP. Estas estructuras se observan en las **Figuras 4.30 a y b** y en las **Figuras 4.31 a y b**.

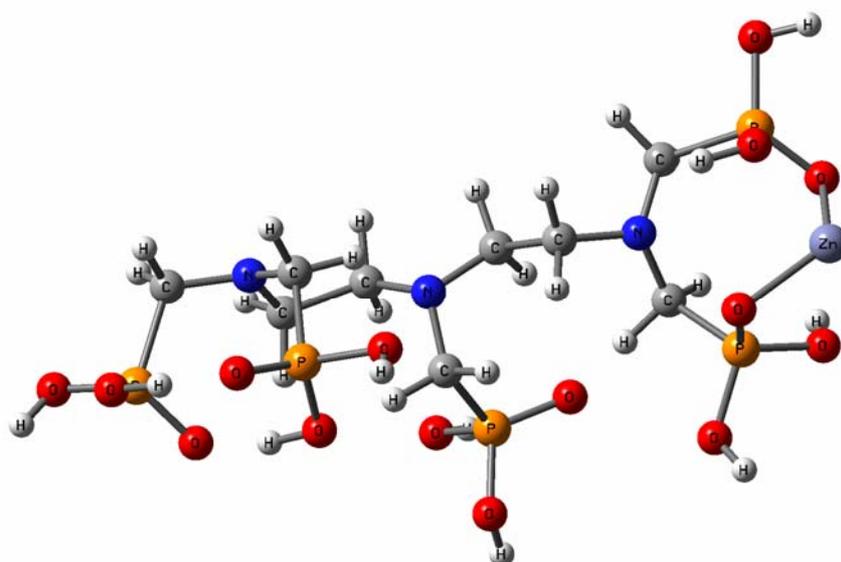


**a**

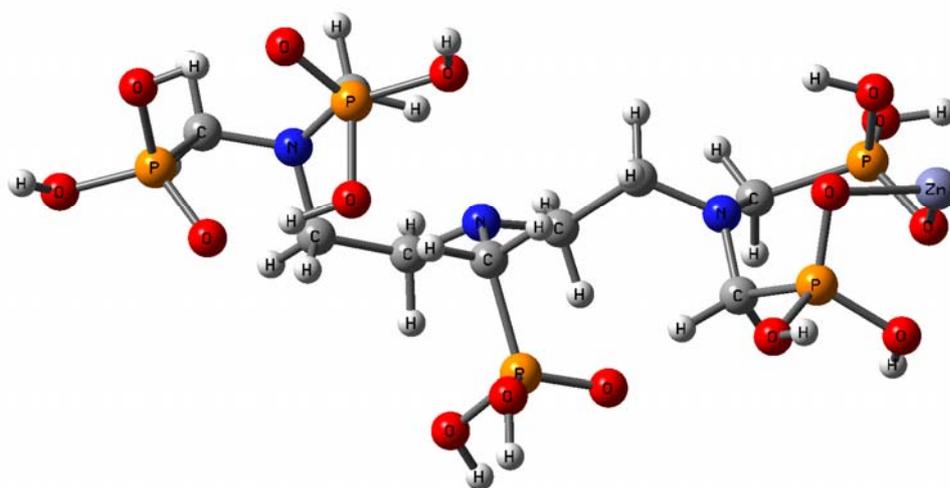


**b**

**Figura 4.30.-** Estructuras alternativas para el DTPMP libre



a



b

Figura 4.31.- Estructuras alternativas para el complejo  $Zn^{2+}$ -DTPMP

Analizando cualquiera de las dos estructuras alternativas del complejo  $Zn^{2+}$ -DTPMP propuestas por la modelación se puede observar que este agente penta-fosfónico involucra solamente dos grupos  $-PO_3H_2$  para la formación del complejo, el resto de la voluminosa molécula está en una posición alejada y opuesta al catión. Puede surgir, como una alternativa, la posibilidad de enlazar otro ión  $Zn^{2+}$  en el extremo opuesto, pero aunque el ligando DTPMP se una a dos especies metálicas a la vez, su potencial habilidad complejante se ve reducida.

#### 4.4.4.7 Agente extractante: ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA)

Las tendencias complejantes del DTPMP fueron comparadas con las correspondientes al agente aminopolicarboxílico análogo, el ácido DTPA.

Los primeros estudios con respecto al DTPA como agente extractante de microelementos en suelos fueron realizados por Lindsay y Norvell (1969). Es un ácido aminopolicarboxílico con cinco  $H^+$ . Los resultados obtenidos (**Tabla 4.12**) para cada uno de los microelementos estudiados se muestran en la **Figura 4.10**. En esta **Figura** se presentan los valores de extracción para las tres muestras de suelo con las dos concentraciones de agente extractante DTPA  $10^{-3}$  M y  $3 \times 10^{-2}$  M, en función de la variación de pH.

Estos resultados experimentales nos indican que el agente complejante DTPA, en sus dos concentraciones, es un extractante efectivo para realizar una valoración simultánea de los cuatro micronutrientes en los suelos estudiados según el procedimiento de extracción simple. En el rango de pH analizado la forma protonada  $H_2L^{3-}$  es la predominante en la solución, disponible en un 100% con un máximo a pH 7 (Acebal, 1989).

Considerando los diagramas de solubilidad de las especies iónicas en suelos (**Figura 4.11**, **Figura 4.12**, **Figura 4.13** y **Figura 4.14**) y la presencia de la especie protonada del ligando, se explica la mayor extracción observada a pHs ácidos. A pHs básicos (7-9) los valores de extracción del DTPA son semejantes a los que muestra el DTPMP, esta situación también se observó en la comparación del EDTA con el EDTMP lo que refuerza la idea de presencia en zonas alcalinas, de formas solubles de los iones, asociadas preferentemente a la materia orgánica. También con estos complejantes el  $Mn^{2+}$  muestra un perfil más relacionado con la concentración del ión libre en solución que con complejos con la materia orgánica.

Los valores de las constantes de estabilidad del DTPA y sus complejos metálicos (Martell y Smith, 1982), superan ampliamente a los correspondientes al DTPMP (**Tabla 3.7** y **Tabla 4.18**). De allí el mayor nivel de extracción que presenta el DTPA para los cuatro cationes metálicos.

## ***Capítulo 5***

### **EXTRACCIÓN DE CATIONES METÁLICOS Etapas Múltiples Secuenciales**

## **5 Extracción de cationes metálicos**

### **Etapas Múltiples Secuenciales**

#### **5.1 Introducción**

Numerosos estudios (Lopez-Sánchez *et al.*, 1993, Sahuquillo *et al.*, 2003, Kaasalainen *et al.*, 2003, Bacon *et al.*, 2005) han demostrado la deposición atmosférica de los denominados metales pesados sobre los suelos. Entre ellos, están presentes varios de nuestros microelementos. Entonces, es importante comprender los procesos por los cuales estas especies permanecen en suelos y aquéllos por los cuales pueden ser movilizados y las condiciones en que pueden ser liberados.

Además, la biodisponibilidad y la potencial deficiencia de metales-traza en suelos dependen de su concentración en la solución del suelo y de la capacidad del suelo para liberar iones metálicos de las fases sólidas que reemplacen a aquéllos removidos por las plantas.

Un camino para investigar la movilización y liberación de iones metálicos en suelos es estudiar la asociación de estas especies con componentes reactivos del suelo tales como oxohidróxidos de Fe y Mn, materia orgánica y minerales arcillosos empleando procedimientos químicos de extracción secuencial. Estos procedimientos se han usado ampliamente en la valoración de la lixiviación de cationes metálicos en sedimentos, pero en un grado mucho menor han sido aplicados para el análisis de suelos.

El abordaje del tema a través de la extracción secuencial provee información más detallada sobre la disponibilidad de los cationes metálicos entre las diferentes fases geoquímicas (Rao *et al.*, 2010).

Los procedimientos de extracción secuencial fueron originariamente desarrollados para material sedimentario (Sahuquillo *et al.*, 1999; Rauret *et al.*, 1999, 2000, Pérez y Valiente, 2005). Los suelos son usualmente menos homogéneos que los sedimentos, ya que presentan una distribución de tamaño de partícula variable.

Quevauvillier (1994, 1998a, 1998b y 2002) describe estrategias seguidas por laboratorios de la Unión Europea donde se discute la aplicación de esquemas basados en reactivos únicos y/o un protocolo secuencial de tres etapas, denominado "protocolo BCR".

El esquema BCR (Bureau de Referencia de la Comunidad Europea) ahora denominado SM&T (Programa de Estándares, Mediciones y Ensayos) se constituye en la

aproximación estándar para estudiar el fraccionamiento de elementos pesados y de elementos-traza presentes en suelos, sedimentos y aguas residuales y ha demostrado fiabilidad a largo plazo (Pardo *et al.*, 2008).

Esta metodología se basa en el proceso conocido como fraccionamiento y consiste en la aplicación de un conjunto de reactivos químicos, con poder de disolución creciente, en una secuencia apropiada, para extraer selectivamente los elementos de ciertas fases geoquímicas (Templeton *et al.*, 2000).

Una de las principales limitaciones de los esquemas metodológicos propuestos es la escasa disponibilidad de materiales de referencia certificados respecto del fraccionamiento selectivo de metales en las fases geoquímicas componentes. La potencial readsorción post-extracción de trazas de elementos sobre las diferentes fases es otra de las limitaciones (Morera *et al.*, 2001). Además debe considerarse que todo procedimiento de extracción secuencial puede presentar cierta falta de selectividad, los reactivos usados pueden ser insuficientemente específicos para disolver exclusivamente la fase “blanco”.

Aún teniendo en cuenta esto, el procedimiento secuencial (protocolo BCR) es el que intenta controlar los problemas relacionados con la falta de estandarización interlaboratorio para el fraccionamiento de metales o iones metálicos en suelos (Davidson *et al.*, 1994 y 1998; Whaley y Grant, 1994; Nowack, 1995; Morillo *et al.*, 2002).

En la mayoría de los esquemas de extracción secuencial desarrollados se distinguen todas o algunas de las siguientes formas en las que se pueden distribuir los elementos considerados:

- intercambiables,
- específicamente adsorbidos,
- unidos a  $\text{CO}_3^{2-}$ ,
- sustratos reducibles,
- compuestos orgánicos extractables,
- óxidos reducibles,
- sulfuros oxidables,
- asociados a óxidos de Fe cristalinos y
- minerales residuales.

Estas formas se pueden separar a partir de la adición de una elevada concentración de cationes, tales como,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  o  $\text{Li}^+$  que originarán la liberación de cationes intercambiables. En este caso, el pH debe ser suficientemente alto para evitar la competencia de los protones.

Luego, el agregado de una solución más ácida, como la que provee un buffer de acetato es empleada para descomponer los  $\text{CO}_3^{2-}$ , liberando los metales-traza que pueden haber co-precipitado junto a ellos o estén específicamente adsorbidos.

En una tercera instancia, para liberar los metales-traza asociados con los óxidos hidratados de Fe y Mn se emplean agentes reductores, tales como hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) y ditionito ( $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ ) que reducen el Mn(III) y Mn(IV) a Mn(II) y el Fe(III) a Fe(II). Como las especies ferrosas y manganosas son solubles, los iones metálicos asociados a los oxi-compuestos son liberados a la solución.

Además, el material orgánico es degradado por oxidación empleando agentes como  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ . Después de la oxidación las especies metálicas adsorbidas o complejadas por la materia orgánica son liberadas a la solución. Un agente oxidante también libera especies metálicas que aparezcan como  $\text{S}^{2-}$ , o adsorbidas a otros  $\text{S}^{2-}$  metálicos.

Finalmente, los silicatos residuales pueden ser degradados por tratamiento con reactivos que destruyen la red del silicato, o puede calcularse el contenido de la fracción residual por diferencia con el contenido total.

## 5.2 Extracciones parciales de cationes metálicos con reactivos específicos en etapas múltiples secuenciales

Por lo expresado anteriormente, el uso de los procedimientos de extracción secuencial en el análisis de suelos como complemento de las extracciones simples se ha incrementado en los últimos tiempos. Se pueden aplicar a suelos ya contaminados con diversas fuentes de polución, tales como la irrigación con aguas residuales, la actividad industrial, minera, de fundición, emisiones automovilísticas y derrames accidentales o, a suelos libres de contaminación, para conocer el tenor actual de los elementos metálicos en los mismos y así poder prevenir daños futuros. Estudios informados por Kubová *et al.*, (2008) mostraron una buena reproducibilidad interlaboratorio para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  de acuerdo al esquema de extracción en tres pasos.

El esquema BCR usa tres reactivos de creciente poder de disolución,  $\text{HCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dando tres fracciones de decreciente movilidad/ disponibilidad correspondiente o relacionada a especies metálicas unidas a:

- (I) fases carbonato e intercambiables,
- (II) fases hidróxido y óxido de hierro/manganeso y
- (III) fases sulfuro y fase orgánica;

una cuarta fracción denominada residual, se calcula por diferencia de los contenidos totales o por digestión del último residuo (Pardo *et al.*; 2008).

Se efectuó el procedimiento de extracción secuencial basado en el protocolo BCR original (Ure *et al.*, 1993; Quevauvillier, 1994; Whalley y Grant, 1994) - European Standards,

Measurements and Testing Programme - sobre las fracciones de suelo que se detallan a continuación:

arena (2 mm - 50  $\mu\text{m}$ ),

limo (50  $\mu\text{m}$  - 2  $\mu\text{m}$ ) y

arcilla (<2  $\mu\text{m}$ ),

correspondientes a las tres muestras de los suelos en estudio, con el fin de determinar las distintas formas de Cu, Zn, Mn y Fe presentes en estas diferentes fracciones.

### *Etapa (I): Fracción de iones metálicos intercambiables y solubles en H<sub>2</sub>O y ácidos débiles*

Se partió de una masa inicial de  $0,500 \pm 0,100$  g de la fracción de suelo seco, obtenida como se indicó en el **Capítulo 2**. Se agregaron 20 mL de  $\text{HCH}_3\text{-COO}$ ,  $0,11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en tubos de centrifuga, según una relación extractante/muestra de  $40 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ . Se realizaron las experiencias en tubos de centrifuga de polipropileno para simplificar el centrifugado-lavado del residuo después de cada extracción y minimizar los riesgos de contaminación y pérdida de muestra sólida a través de los sucesivos pasos de extracción. Se sometió a agitación continua a una velocidad constante, en agitador mecánico horizontal, a temperatura ambiente, durante 16 horas. Luego las muestras se centrifugaron durante 20 minutos a 4900 r.p.m.

Con sumo cuidado se separó el líquido sobrenadante del residuo sólido. El líquido sobrenadante se conservó a  $4^\circ\text{C}$  para evitar el desarrollo de microorganismos. Se analizó posteriormente por EAA-llama para la determinación de los cationes metálicos, obteniéndose la fracción o forma intercambiable y soluble en  $\text{H}_2\text{O}$  y en ácidos débiles.

El residuo sólido se lavó con 10 mL de agua bidestilada, se agitó manualmente 15 minutos y se centrifugó. Este sobrenadante se desechó sin arrastrar restos del residuo sólido, el cual se empleó en la **Etapa II**.

### *Etapa (II): Fracción reducible*

Al residuo de la **Etapa (I)** se le adicionaron 20,0 mL de una disolución de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (pH 2 con  $\text{HNO}_3$ ) recién preparada. Se sometió a agitación continua a una velocidad de 50 r.p.m. durante 16 horas a temperatura ambiente. Se procedió luego de la misma forma que en el paso (I), separando el líquido sobrenadante por centrifugación, sin arrastrar residuo sólido, el cual se empleó en la **Etapa (III)**. Se determinaron los cationes metálicos en el sobrenadante obteniéndose así la fracción o forma reducible.

El  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  es un agente reductor débil y ha demostrado ser efectivo disolviendo óxidos de Mn con menor efecto sobre los óxidos y oxohidróxidos de Fe más difícilmente reducibles (Chao, 1972). Este extractante es conocido por ser altamente pH-dependiente en su habilidad para solubilizar el Mn.

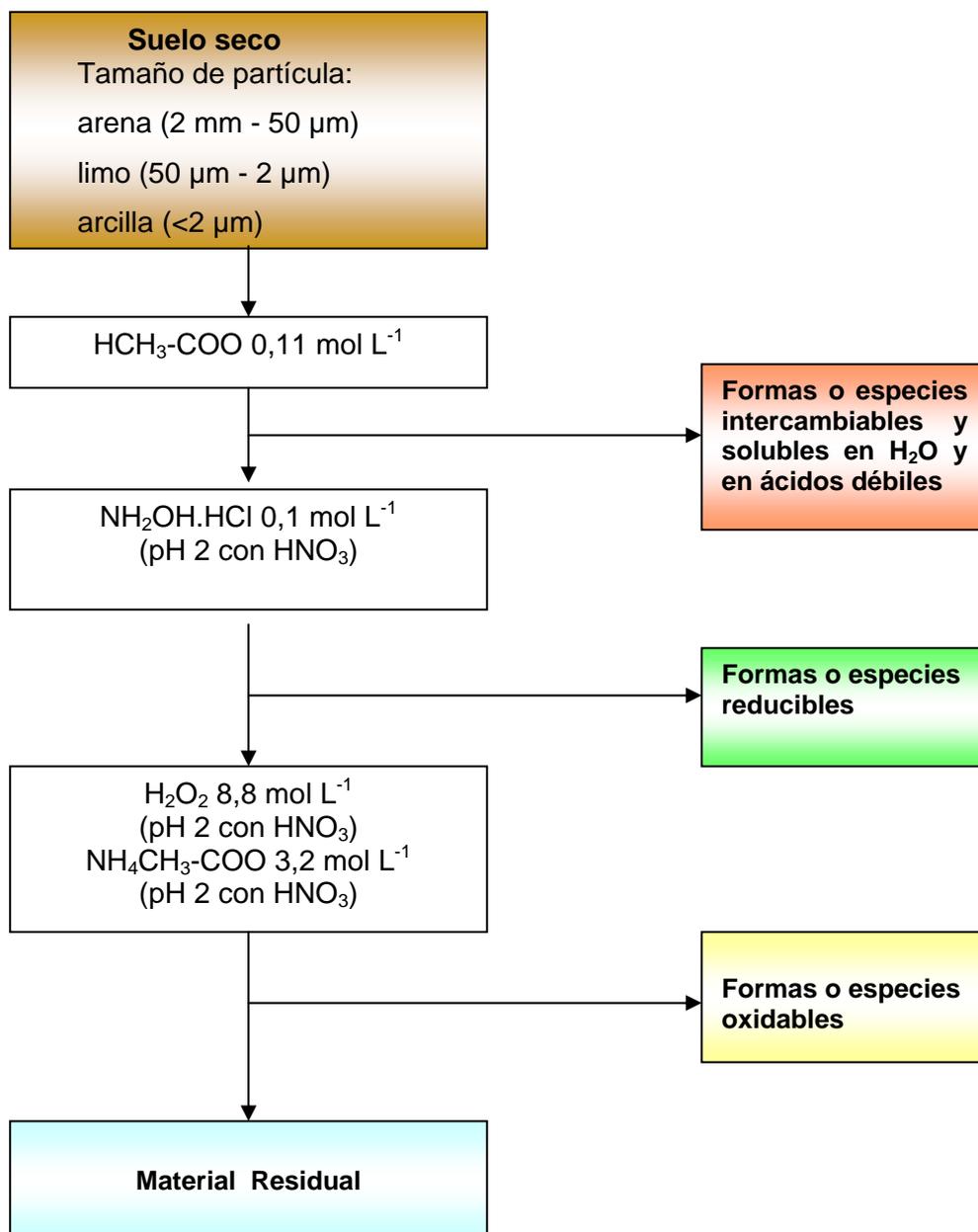
Estudios realizados por Davidson *et al.*, (2004) reemplazaron en este paso el  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (pH 1,5) por  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (pH 3). Este compuesto ha sido ampliamente usado para determinar óxidos de Fe amorfos en suelos (Schwertmann, 1973) y diversos protocolos de extracción secuencial lo incorporaron para la extracción de estos componentes reducibles del suelo. Los resultados obtenidos indicaron una mayor recuperación de especies de Fe y Cu; mientras que las formas de Mn y Zn no fueron afectadas por la modificación en el procedimiento. Estos resultados mostraron entonces, que el uso de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  en este paso tiene una aplicación más general que el  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  a pH 3.

### *Etapa (III): Fracción Oxidable*

Al residuo de la **Etapa (II)** se agregaron 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  8,8 mol.L<sup>-1</sup>. Se realizó un calentamiento a 85 °C, en baño de agua, durante una hora, con agitación ocasional. Se efectuó un segundo agregado de 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  8,8 mol.L<sup>-1</sup> (pH 2 con  $\text{HNO}_3$ ). Se sometió a calentamiento a 85°C por una hora; el volumen se redujo casi a sequedad. Este ataque produjo la destrucción de la materia orgánica presente en el sistema.

Luego se agregaron 25,0 mL de  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{-COO}$  1 M (pH 2 con  $\text{HNO}_3$ ). Se sometió a agitación continua a una velocidad de 50 r.p.m. durante 16 horas, a temperatura ambiente; se centrifugó y se determinaron los cationes metálicos presentes en el sobrenadante por EAA-llama, obteniéndose así la fracción o forma unida a la materia orgánica u oxidable.

Las etapas sucesivas de la extracción química, involucradas en el proceso secuencial empleado están representadas en el diagrama de flujo que se muestra en la **Figura 5.1**.



**Figura 5.1.-** Diagrama de Flujo para el Esquema de Extracción Secuencial

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y se usó agua deionizada. Todo el material de vidrio fue lavado con HCl 1M y enjuagado con abundante agua deionizada.

Los resultados se dan como el valor medio de tres réplicas en suelo y se refieren a muestra seca a 105 °C. En todos los casos las desviaciones estándar fueron menores al 10%.

### 5.3 Resultados

Los resultados obtenidos a partir del procedimiento de extracción parcial en etapas múltiples o esquemas de extracción secuencial, como también se lo denomina, se presentan en las **Tablas 5.1, 5.2 y 5.3**. Estas **Tablas** reúnen la información como valores medios de concentración expresados en miligramo de especie analizada por kilogramo de muestra sólida. La incertidumbre se expresa como  $\pm$  una desviación estándar.

**Tabla 5.1.-** Fraccionamiento de formas metálicas en las muestras correspondientes a los tamaños de partícula arena, limo y arcilla del suelo Ascasubi \*

( $X_{\text{medio}} \pm S$ )

<b>Muestra Ascasubi</b>	<b>Fracción</b>	<b>Cu<sup>2+</sup> (mgKg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Zn<sup>2+</sup> (mgKg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mn<sup>2+</sup> (mgKg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fe<sup>3+</sup> (mgKg<sup>-1</sup>)</b>
<b>Arena</b> (2 mm - 50 $\mu\text{m}$ )	Intercambiable y soluble en H <sub>2</sub> O y ácidos débiles	4,584 $\pm$ 0,32	0,56 $\pm$ 0,02	5,98 $\pm$ 0,22	0,40 $\pm$ 0,02
	Reducible	6,378 $\pm$ 0,27	3,61 $\pm$ 0,06	24,18 $\pm$ 0,88	74,56 $\pm$ 2,18
	Oxidable	12,06 $\pm$ 0,48	3,29 $\pm$ 0,03	11,06 $\pm$ 0,34	315,5 $\pm$ 8,5
<b>Limo</b> (50 $\mu\text{m}$ - 2 $\mu\text{m}$ )	Intercambiable y soluble en H <sub>2</sub> O y ácidos débiles	9,68 $\pm$ 0,32	8,00 $\pm$ 0,25	70,95 $\pm$ 1,3	2,46 $\pm$ 0,11
	Reducible	12,71 $\pm$ 0,58	27,54 $\pm$ 0,96	153,6 $\pm$ 5,44	354,5 $\pm$ 9,5
	Oxidable	32,83 $\pm$ 1,07	50,35 $\pm$ 1,27	104,2 $\pm$ 2,8	819,7 $\pm$ 10,8
<b>Arcilla</b> ( $<$ 2 $\mu\text{m}$ )	Intercambiable y soluble en H <sub>2</sub> O y ácidos débiles	2,57 $\pm$ 0,02	1,02 $\pm$ 0,01	62,77 $\pm$ 1,33	7,36 $\pm$ 0,27
	Reducible	2,83 $\pm$ 0,07	4,78 $\pm$ 0,07	170,4 $\pm$ 5,75	90,64 $\pm$ 2,30
	Oxidable	4,86 $\pm$ 0,14	28,6 $\pm$ 1,2	362,8 $\pm$ 4,7	471,0 $\pm$ 6,7

\* Valores expresados sobre base de muestra seca

**Tabla 5.2.-** Fraccionamiento de formas metálicas en las muestras correspondientes a los tamaños de partícula arena, limo y arcilla del suelo Bahía Blanca \*

( $\bar{X}$  medio  $\pm$  S)

<b>Muestra Bahía Blanca</b>	<b>Fracción</b>	<b>Cu<sup>2+</sup> (mgKg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Zn<sup>2+</sup> (mgKg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mn<sup>2+</sup> (mgKg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fe<sup>3+</sup> (mgKg<sup>-1</sup>)</b>
<b>Arena</b> (2 mm - 50 $\mu$ m)	Intercambiable y soluble en H <sub>2</sub> O y ácidos débiles	<b>5,80<math>\pm</math>0,14</b>	<b>1,56<math>\pm</math>0,07</b>	<b>8,98<math>\pm</math>0,40</b>	<b>0,56<math>\pm</math>0,04</b>
	Reducible	<b>7,50<math>\pm</math>0,35</b>	<b>6,78<math>\pm</math>0,15</b>	<b>82,73<math>\pm</math>3,25</b>	<b>82,96<math>\pm</math>3,55</b>
	Oxidable	<b>18,13<math>\pm</math>1,07</b>	<b>5,17<math>\pm</math>0,22</b>	<b>35,34<math>\pm</math>1,34</b>	<b>274,0<math>\pm</math>9,40</b>
<b>Limo</b> (50 $\mu$ m - 2 $\mu$ m)	Intercambiable y soluble en H <sub>2</sub> O y ácidos débiles	<b>13,50<math>\pm</math>0,46</b>	<b>5,97<math>\pm</math>0,37</b>	<b>79,20<math>\pm</math>3,58</b>	<b>4,70<math>\pm</math>0,12</b>
	Reducible	<b>18,54<math>\pm</math>0,52</b>	<b>15,99<math>\pm</math>0,75</b>	<b>319,9<math>\pm</math>10,1</b>	<b>380,9<math>\pm</math>12,6</b>
	Oxidable	<b>34,36<math>\pm</math>1,23</b>	<b>26,37<math>\pm</math>1,06</b>	<b>249,2<math>\pm</math>4,70</b>	<b>595,7<math>\pm</math>10,3</b>
<b>Arcilla</b> (<2 $\mu$ m)	Intercambiable y soluble en H <sub>2</sub> O y ácidos débiles	<b>3,25<math>\pm</math>0,22</b>	<b>0,34<math>\pm</math>0,02</b>	<b>56,94<math>\pm</math>1,54</b>	<b>25,72<math>\pm</math>1,34</b>
	Reducible	<b>3,55<math>\pm</math>0,14</b>	<b>3,55<math>\pm</math>0,24</b>	<b>140,5<math>\pm</math>2,75</b>	<b>286,0<math>\pm</math>4,80</b>
	Oxidable	<b>5,62<math>\pm</math>0,18</b>	<b>11,04<math>\pm</math>0,58</b>	<b>252,1<math>\pm</math>4,09</b>	<b>532,0<math>\pm</math>9,50</b>

\* Valores expresados sobre base de muestra seca

**Tabla 5.3.-** Fraccionamiento de formas metálicas en las muestras correspondientes a los tamaños de partícula arena, limo y arcilla del suelo Coronel Pringles \*

( $\bar{X}$  medio  $\pm$  S)

Muestra Coronel Pringles	Fracción	Cu <sup>2+</sup> (mgKg <sup>-1</sup> )	Zn <sup>2+</sup> (mgKg <sup>-1</sup> )	Mn <sup>2+</sup> (mgKg <sup>-1</sup> )	Fe <sup>3+</sup> (mgKg <sup>-1</sup> )
<b>Arena</b> (2 mm - 50 $\mu$ m)	Intercambiable y soluble en H <sub>2</sub> O y ácidos débiles	2,57 $\pm$ 0,08	1,97 $\pm$ 0,05	14,18 $\pm$ 0,58	0,72 $\pm$ 0,04
	Reducible	3,88 $\pm$ 0,07	6,10 $\pm$ 0,27	41,51 $\pm$ 2,12	84,08 $\pm$ 3,77
	Oxidable	12,37 $\pm$ 0,46	7,24 $\pm$ 0,31	43,30 $\pm$ 2,16	541,5 $\pm$ 10,5
<b>Limo</b> (50 $\mu$ m - 2 $\mu$ m)	Intercambiable y soluble en H <sub>2</sub> O y ácidos débiles	13,14 $\pm$ 0,54	5,74 $\pm$ 0,20	89,25 $\pm$ 3,51	6,14 $\pm$ 0,26
	Reducible	17,48 $\pm$ 1,25	20,20 $\pm$ 1,06	330,5 $\pm$ 4,7	431,8 $\pm$ 4,37
	Oxidable	36,98 $\pm$ 2,40	29,68 $\pm$ 1,14	284,6 $\pm$ 4,2	544,8 $\pm$ 6,45
<b>Arcilla</b> (<2 $\mu$ m)	Intercambiable y soluble en H <sub>2</sub> O y ácidos débiles	4,43 $\pm$ 0,08	2,37 $\pm$ 0,03	67,56 $\pm$ 1,20	49,72 $\pm$ 5,38
	Reducible	4,87 $\pm$ 0,12	10,81 $\pm$ 0,17	174,5 $\pm$ 3,7	456,0 $\pm$ 4,56
	Oxidable	8,22 $\pm$ 0,27	28,6 $\pm$ 0,48	227,4 $\pm$ 3,8	1157 $\pm$ 2,18

\* Valores expresados sobre base de muestra seca

## 5.4 Análisis de los resultados

Cada una de las diferentes fases que se pueden obtener mediante este procedimiento está relacionada con distintas formas de las especies metálicas en el suelo y sus fracciones como se expone a continuación:

i) La fase intercambiable, soluble en H<sub>2</sub>O y en ácidos débiles está relacionada con todas las especies metálicas débilmente unidas, retenidas en la superficie de los suelos por interacciones electrostáticas relativamente débiles, las cuales pueden ser liberadas por cambios en la composición iónica o afectadas por la producción y consumo de H<sup>+</sup>. Estas especies pueden también estar asociadas a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y son consideradas representativas de las cantidades disponibles para la remoción por la planta.

ii) En la fase reducible son liberados los cationes metálicos de los elementos traza contenidos en óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos de Fe y Mn, por disolución de las fases de estos óxidos metálicos bajo condiciones de pH y potencial redox controladas. Los óxidos de Fe y Mn actúan como agentes cementantes o pueden estar presentes como nódulos entre las partículas o también actúan como cubrimientos de partículas de pequeño tamaño.

iii) En la fase oxidable encontramos los elementos-traza unidos a las diversas formas de materia orgánica, detritus, recubrimientos orgánicos u organismos vivientes. La degradación de la materia orgánica bajo condiciones oxidantes es responsable de la liberación de los mismos.

iv) La fase residual contiene principalmente minerales primarios y secundarios que ocluyen iones metálicos en sus estructuras cristalinas.

Los resultados muestran una representación del patrón de distribución, como gráfico de barras, indicando la proporción de especies de los elementos-traza asociados con cada una de las formas químicas definidas por el esquema secuencial. Los valores de la fase residual se han obtenido por diferencia con el contenido total de cada elemento (**Tabla 2.5**).

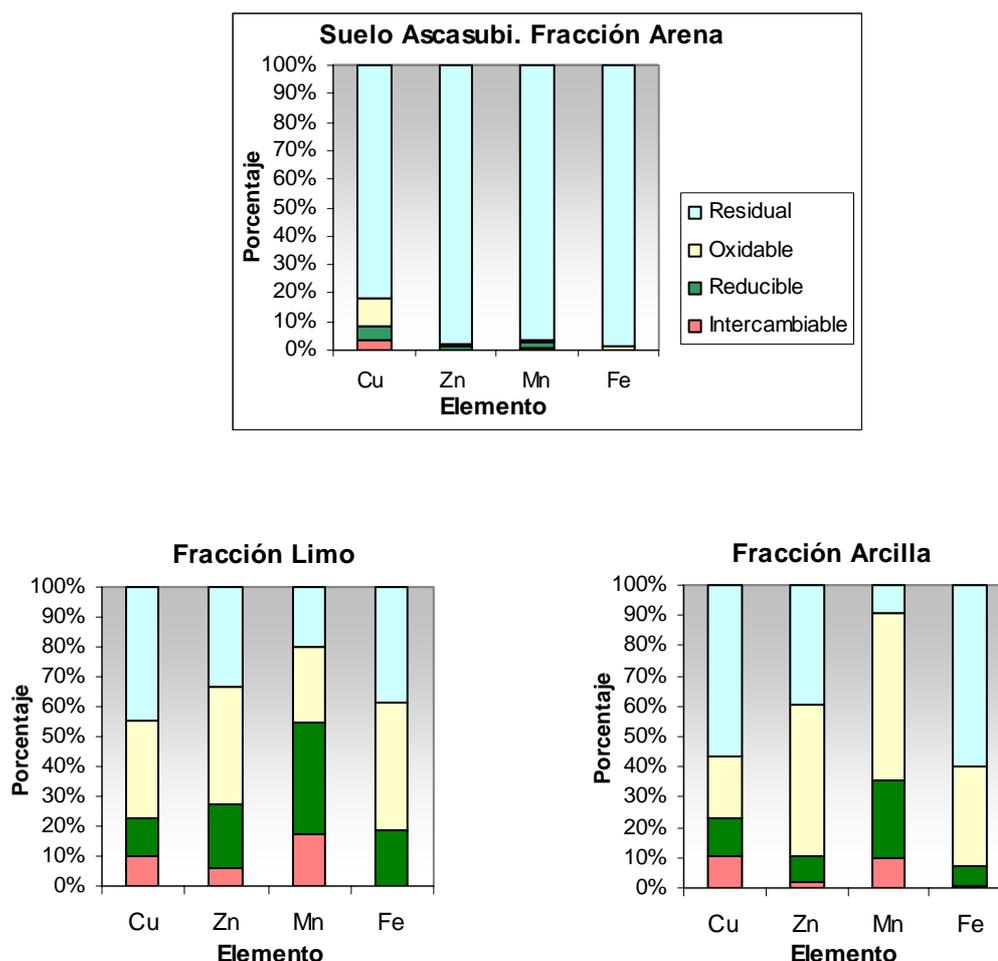
Una consideración global sobre los resultados obtenidos permite expresar que se observa la presencia de todos los cationes metálicos en cada una de las fracciones resultantes de la distribución según tamaño de partícula.

Además, en la fracción arena de los tres suelos, la retención de los cuatro cationes por la fase residual, es mayoritaria; es decir, están asociados a las estructuras cristalinas de los minerales primarios y secundarios.

En la **Figura 5.1** se muestra la distribución de especies para las tres fracciones del suelo Ascasubi.

En la fracción arena de este suelo, las especies de ión  $\text{Cu}^{2+}$  son las únicas que aparecen claramente en todas las fases. Las especies de Zn y Mn están presentes en la fase reducible en porcentaje muy bajo, mientras que, el  $\text{Fe}^{3+}$  aparece en la fase intercambiable con valores mínimos.

En la fracción limo se observa a las especies de Cu en la fase oxidable, indicando una asociación preferencial con la materia orgánica. Se presenta también en menor proporción en la fase intercambiable, que se considera rápidamente disponible para la planta y en la fase reducible, lo que implica su asociación con óxidos de Fe y Mn. Un porcentaje importante (aproximadamente 45%) está en la fase residual, lo que refleja la presencia del elemento en diversos compuestos del suelo.



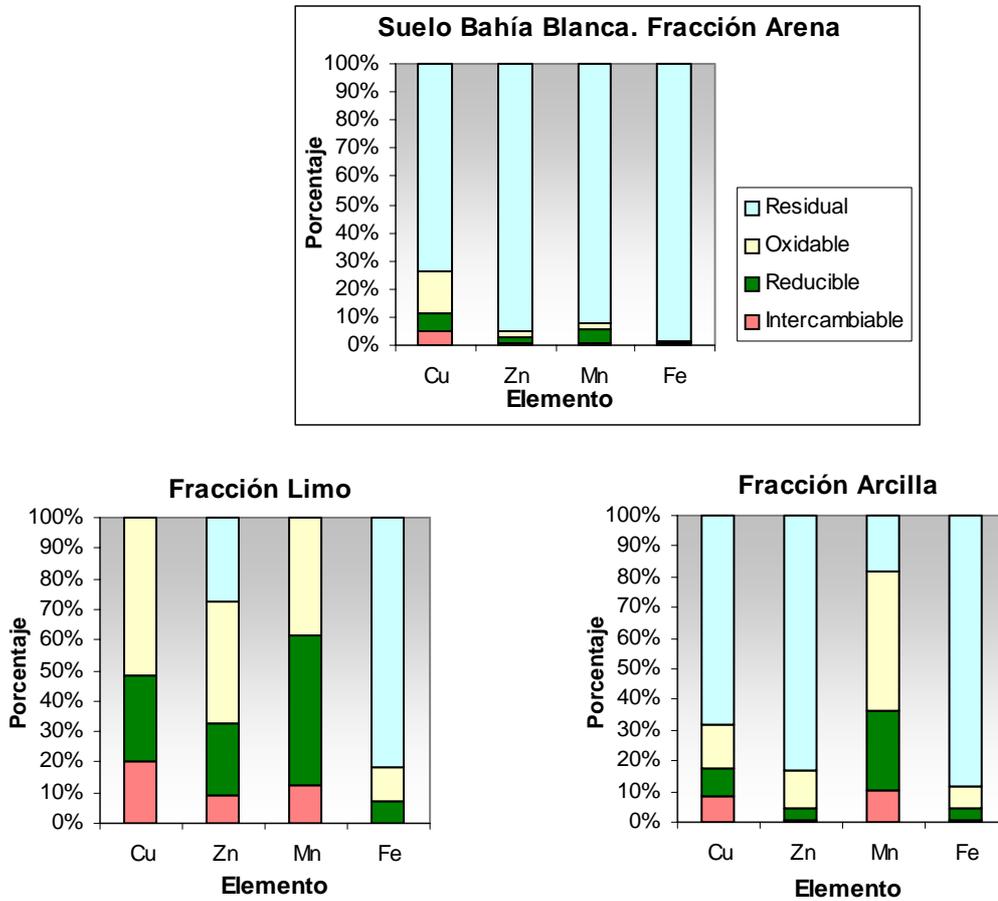
**Figura 5.1.-** Distribución de cationes metálicos en las fracciones intercambiable, reducible, oxidable y residual, en los distintos tamaños de partícula del suelo Ascasubi

Aparecen, en la misma fracción, las especies de Zn con una elevada proporción en las fases oxidable y residual, mientras que para el Mn, el mayor porcentaje (aproximadamente 40%) aparece en la fase reducible y en menor proporción está presente en las fases oxidable, residual e intercambiable. Las especies de Fe en esta fracción se asocian fundamentalmente a las fases reducible, oxidable y residual, lo que nos indica que permanece como formas de reserva. Su presencia como catión de intercambio se da en forma casi excepcional.

En la fracción arcilla, las especies de Zn y Mn presentan la fase oxidable como dominante aunque el Mn muestra una fase reducible importante (25%).

Es de notar que, en este suelo, la menor cantidad de cationes metálicos está en la fase intercambiable, para los tres tamaños de partícula. Esta es la fase que se indica como biodisponible, ya que la biodisponibilidad disminuye según avanza el procedimiento de extracción secuencial. Existe una correlación entre estos resultados y sus propiedades edáficas (Tabla 2.3 y 2.4) donde observamos que el suelo Ascasubi presenta mayor porcentaje de arena, menor contenido de materia orgánica y menor CIC.

En la **Figura 5.2** se presenta la distribución de especies para las tres fracciones del suelo Bahía Blanca.



**Figura 5.2.-** Distribución de cationes metálicos en las fracciones intercambiable, reducible, oxidable y residual, en los distintos tamaños de partícula del suelo Bahía Blanca

En la fracción arena de este suelo se observa la presencia de aproximadamente un 12% de Cu en las fases intercambiable y reducible, con mayor porcentaje en la fase oxidable, mientras que la fracción mayoritaria es la residual. Para las especies de Zn, Mn y Fe la fase residual también es la mayoritaria.

En la fracción limo, las especies de Cu surgen principalmente asociadas con la materia orgánica, el mayor porcentaje de extracción se presentó en la fracción oxidable, lo cual era esperable dada la afinidad del  $\text{Cu}^{2+}$  por la materia orgánica.

Las especies de Mn presentan la fase reducible como dominante y no hay presencia en la fase residual, mientras que las formas de Fe predominan en los componentes estructurales de los minerales del suelo. Además, se observa el máximo porcentaje de Cu en la fase intercambiable (aproximadamente 20%).

En esta fracción, la disponibilidad de los cationes metálicos, de acuerdo al contenido presente en la fase intercambiabile disminuye según el siguiente orden: Cu > Mn > Zn > Fe. Es último es cantidades mínimas.

En la fracción arcilla del suelo Bahía Blanca se observa un predominio de la fase residual y una importante presencia de formas de Mn en las fases oxidable y reducible. La fase residual de los cuatro elementos correlaciona positivamente con el contenido de arcilla. Se recuerda que el suelo Bahía Blanca presenta porcentajes medios en cuanto a su composición granulométrica, con CIC más elevada que el suelo Ascasubi y también mayor presencia de MO (Tablas 2.3 y 2.4).

En la Figura 5.3 se presenta la distribución de especies para las tres fracciones del suelo Coronel Pringles.

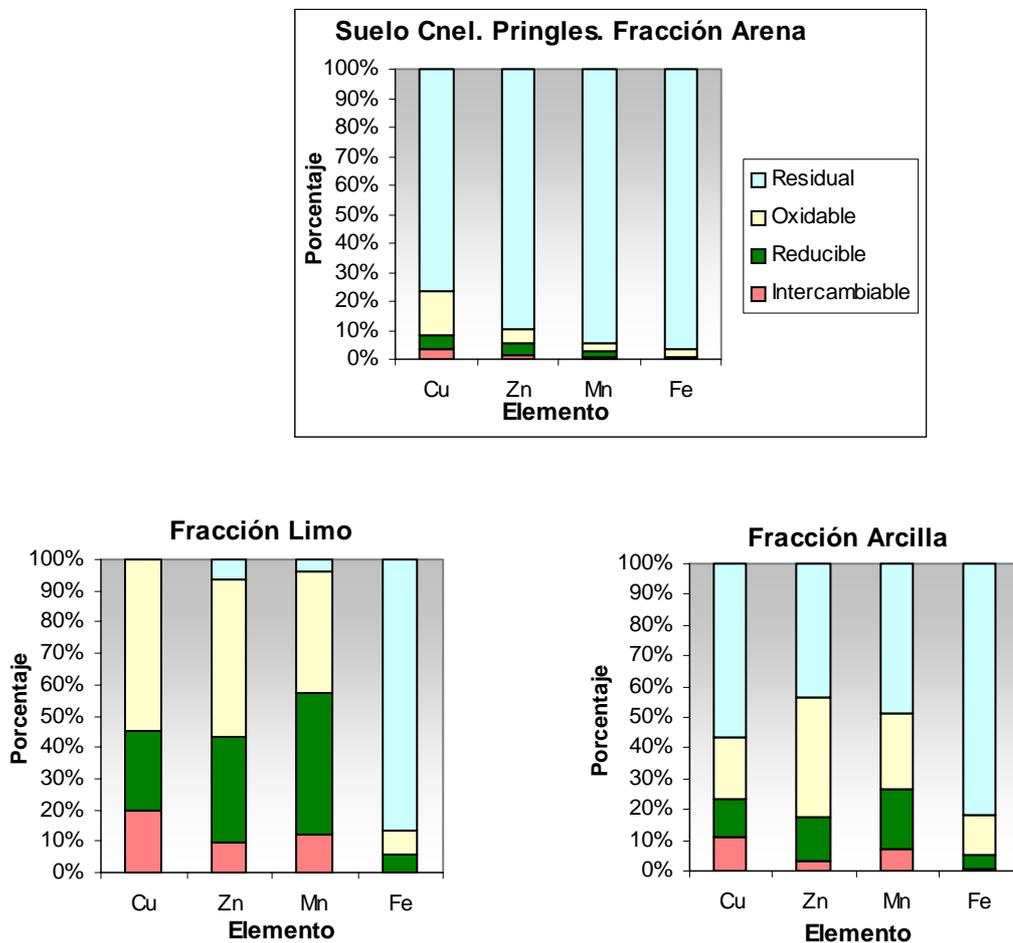


Figura 5.3.- Distribución de cationes metálicos en las fracciones intercambiabile, reducible, oxidable y residual, en los distintos tamaños de partícula del suelo Cnel. Pringles

En la fracción arena de este suelo se observa una extracción de, aproximadamente, el 14% de especies de Cu en la fase oxidable y en una menor proporción aparece esta fase en el resto de los cationes; el mayor porcentaje de todos ellos está asociado a la fase residual.

En la fracción limo se observa un mayor porcentaje de extracción para el Cu intercambiable (20%), siendo este valor coincidente con el mostrado por la misma fracción del suelo Bahía Blanca. También en esta fracción las especies de Cu asociadas a la materia orgánica son importantes. Para las especies de Zn y de Mn las fases oxidable y reducible muestran preponderancia; mientras que las formas de Fe destacan su mayor significación en la fase residual.

En esta fracción la presencia de cationes intercambiables disminuye según la siguiente secuencia:  $\text{Cu} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Fe}$ . Es de notar la mínima participación que tiene el  $\text{Fe}^{3+}$  como catión de cambio en la solución del suelo.

En la fracción arcilla de este suelo observamos un predominio de las especies metálicas en la fase residual. La cantidad de especies de Zn y de Fe movilizadas en la fase intercambiable de esta fracción es de escasa significación. Las formas de Cu, Zn y Mn están presentes en las cuatro fases del procedimiento de extracción secuencial con predominio en la fase residual. El Fe está asociado, en su mayor parte, a la fracción menos móvil.

Este suelo (C) es el que presenta mayor porcentaje de arcilla, mayor CIC y mayor contenido de MO (**Tablas 2.3 y 2.4**).

Como se observa en las **Figuras 5.1, 5.2 y 5.3** los cationes metálicos están en su mayor parte asociados a formas de reserva. Éstas son formas estables presentes en las fases oxidable, reducible y residual y más difícil de ser liberadas bajo las condiciones del intemperismo del suelo, a diferencia de las especies solubles en agua e intercambiables, más móviles y disponibles para las plantas.

## **5.5 Comparación del procedimiento de extracción simple con el procedimiento de extracción secuencial**

Tanto la extracción simple como los procedimientos de extracción secuencial permiten conocer la movilidad potencial y la biodisponibilidad de estos cationes metálicos. La extracción secuencial nos permite relacionar la presencia de estos microelementos con alguna de las fases geoquímicas presentes; mientras que, las extracciones con un único agente son un sencillo y efectivo modo de investigar la presencia de formas lábiles.

Rao *et al.*, (2010), utilizaron procedimientos de extracción simple y extracción secuencial para el estudio de la movilización de elementos lantánidos en diferentes tipos de suelo. En este trabajo se realizó la comparación entre los resultados obtenidos con los procedimientos de extracción simple usando agentes polifosfónicos para determinar la fracción biodisponible de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  y el procedimiento de extracción secuencial BCR.

Este último, permitió la valoración de estos cationes metálicos en fracciones de suelo con diferente tamaño de partícula y su asociación con las distintas formas geoquímicas. Se relacionó la sumatoria de los niveles totales de las fracciones arena, limo y arcilla, de cada suelo, en su fase intercambiable obtenida según el procedimiento de extracción secuencial (**Tablas 5.1, 5.2 y 5.3**), con respecto a los valores obtenidos con el procedimiento con reactivo único (**Tablas 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8**).

La comparación se realizó con las cantidades extraídas por los complejantes fosfónicos a pH 5 (el menor valor de pH usado) porque el protocolo BCR está desarrollado a pHs muy ácidos, en el rango de 1,5-2 unidades. Esta diferencia puede tener una fuerte influencia en los niveles de extracción observados.

Los valores de extracción con HEDP  $10^{-3}\text{M}$ , NTMP  $10^{-3}\text{M}$ , EDTMP  $10^{-3}\text{M}$  y DTPMP  $10^{-3}\text{M}$  presentan un nivel equivalente de extracción a las formas disponibles o intercambiables de Fe que muestra el suelo Coronel Pringles, según el protocolo BCR. Hay que tener en cuenta que estas formas estaban siempre presentes en cantidades mínimas; mientras que los niveles de extracción de  $\text{Mn}^{2+}$  con HEDP  $3 \times 10^{-2}\text{M}$ , NTMP  $3 \times 10^{-2}\text{M}$ , EDTMP  $3 \times 10^{-2}\text{M}$  y DTPMP  $3 \times 10^{-2}\text{M}$  presentan semejanzas con los valores obtenidos en la fase intercambiable del procedimiento secuencial para los tres suelos estudiados.

## ***Capítulo 6***

**EXTRACCIÓN DE CATIONES  
METÁLICOS Relación Suelo-Planta  
Cultivo Cebolla (*Allium cepa*)**

## **6 Extracción de cationes metálicos**

### **Relación Suelo-Planta**

#### **Cultivo Cebolla (*Allium cepa*)**

##### **6.1 Introducción**

Existe una creciente necesidad de suplementar los análisis de rutina en suelos con la determinación de elementos-traza disponibles para las plantas, siendo éstos, esenciales para el normal desarrollo de las mismas. El análisis de los tejidos vegetales contribuye a la caracterización de las propiedades químicas del suelo en función de sus condiciones de fertilidad y de la nutrición mineral de las plantas. El contenido en nutrientes de la planta guarda relación con el contenido de los mismos en el suelo, con el rendimiento, con los diferentes valores nutritivos y con factores de calidad. Los rendimientos máximos van asociados con un correcto equilibrio de los nutrientes en el tejido, acoplado a una actividad suficiente de los respectivos elementos en el suelo, (Erviö y Palko, 1984; Lebourg *et al.*, 1997; Bibak *et al.*, 1998; Gundersen *et al.*, 2000).

Por lo dicho, es necesario desarrollar, testear y comparar extractantes para la determinación simultánea de elementos-traza disponibles para las plantas en suelos bajo cultivo. Para validar el método de extracción se investigaron las correlaciones entre las cantidades de los metales-traza obtenidas en las plantas y los contenidos extraídos del suelo.

En este **Capítulo** se realizó la comparación entre dos extractantes seleccionados, el primero de ellos, con grupos fosfónicos, el HEDP y el EDTA, agente complejante carboxílico. Ambos se utilizaron para la determinación de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en suelos pertenecientes a la zona de riego del Valle Inferior del Río Colorado, Provincia de Buenos Aires, Argentina. En una segunda instancia se relacionó la capacidad extractante de ambos compuestos sobre los microelementos presentes en suelos, con los niveles de éstos presentes en extractos de tejido vegetal. El cultivo elegido, por su importancia para el consumo (Wiersma *et al.*, 1986), fue la cebolla (*Allium cepa*) sembrada y cosechada en estos suelos, siendo esta zona, uno de los principales valles productores de la Región Protegida Patagónica, representando el 56 % de la superficie cultivada en el país. Se utilizó la variedad Valenciana Sintética N° 14 de ciclo intermedio (180 días aproximadamente), de pulpa blanca y sabor dulce, siendo particularmente apta para la comercialización por sus excelentes características de conservación.

## 6.2 Suelos

La zona objeto de estudio participa de las condiciones propias de la meseta patagónica que la contiene. Se caracteriza por la presencia y distribución de material sedimentario. El suelo fue clasificado dentro del Orden de los Aridisoles, Suborden: Ortides, Gran grupo: Cambortid, Subgrupo: típico.

Se tomaron muestras de suelo de la capa arable (0-30 cm) representando el horizonte Ap, correspondiendo a las series San Adolfo (suelos 15 y 18) y Ascasubi (suelos 21 y 32).

Los suelos fueron descriptos por Cappannini y Lores (1966), observándose en los mismos, ausencia de  $\text{CO}_3^{2-}$ . Las muestras fueron secadas al aire y pasadas a través de un tamiz de acero inoxidable ASTM 70 para obtener la fracción <2mm. Las metodologías usadas para la caracterización de las muestras se explicitaron en el **Capítulo 2**. Las características más relevantes de los suelos estudiados se muestran en la **Tabla 6.1**.

### 6.2.1 Determinación de los cationes metálicos en las parcelas cultivadas. Parte experimental

Las soluciones extractantes se prepararon de acuerdo al procedimiento descrito en el **Capítulo 4**, sección **4.2.1**. Se usaron soluciones de HEDP y EDTA en dos concentraciones,  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  y  $3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  en un rango de pH 5 a 9. Las extracciones se efectuaron siguiendo una relación suelo-solución 1:10 (5 g de suelo:50 mL de solución extractante). Las suspensiones se agitaron durante dos horas en agitador mecánico horizontal, centrifugándose luego para obtener el líquido sobrenadante. Las soluciones con el sobrenadante fueron filtradas a través de una membrana de acetato de celulosa Nuclepore de  $0,22 \mu\text{m}$  de tamaño de poro. El contenido de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en los extractos se determinó posteriormente por EAA-llama.

Las condiciones analíticas para la cuantificación mediante EAA-llama se explicitaron en el **Capítulo 4**, sección **4.1.3**, siendo las mismas que las utilizadas para determinar el contenido de los microelementos extraídos con agentes complejantes fosfónicos y carboxílicos.

**Tabla 6.1.-** Propiedades fisicoquímicas de los suelos analizados

Parámetro	Serie San Adolfo		Serie Ascasubi	
	Suelo 15	Suelo 18	Suelo 21	Suelo 32
	pH <sup>a</sup>	7,20	7,29	7,40
pH <sup>b</sup>	6,43	6,52	6,63	6,76
Materia orgánica (%C) <sup>c</sup>	0,47	0,52	1,70	1,76
Nitrógeno total (%N) <sup>d</sup>	0,06	0,07	0,16	0,18
C/N	7,83	7,43	10,63	9,78
Ca <sup>2+</sup> Intercambiable (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	10,00	9,87	18,40	19,47
Mg <sup>2+</sup> Intercambiable (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	7,40	6,28	8,60	8,75
K <sup>+</sup> Intercambiable (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	0,60	0,58	1,90	1,72
Na <sup>+</sup> Intercambiable (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	0,80	0,95	3,70	3,86
C.I.C. (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	18,80	17,68	18,60	17,80
Arena gruesa (0,5 – 2 mm) (%) <sup>f</sup>	25,90	26,30	15,45	16,85
Arena fina (0,05 – 0,5 mm) (%) <sup>f</sup>	59,40	58,60	47,20	48,93
Limo (%) <sup>f</sup>	7,10	7,23	26,55	28,07
Arcilla (%) <sup>f</sup>	7,60	7,87	10,80	11,70
Superficie específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>g</sup>	50,12	49,80	50,80	48,12

- a) Medido en H<sub>2</sub>O, 1:2,5 suelo/solución
- b) Medido en KCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, 1:2,5 suelo/solución
- c) Walkley (1946)
- d) Método Kjeldahl
- e) Bower *et al.*, (1952)
- f) Robinson (1922)
- g) Carter *et al.*, (1965); Eltantawy y Arnold, (1973 y 1974). Método EGME

### 6.3 Tejido vegetal

La toma de muestras se realizó sobre las plantas de cebolla cultivadas en las mismas parcelas donde se efectuara el muestreo de los suelos mencionados. Se tomaron la tercer y cuarta hoja de numerosas plantas elegidas al azar. Las cantidades recolectadas fueron suficientes para proveer una muestra representativa. Las hojas fueron lavadas con agua destilada y expuestas a desecación completa al aire.

#### 6.3.1 Determinación de los cationes metálicos en el tejido vegetal. Parte experimental

El material vegetal fue totalmente molido por la utilización de un molino Wiley, con tamiz de 20 mesh. Porciones de cada muestra fueron introducidas en recipientes Kjeldahl de 100 mL y sometidas a una digestión previa en frío con 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado durante unas 8 horas. La reacción simplificada que sucede entre una muestra orgánica y el HNO<sub>3</sub>, según Agazzi y Pirola, (2000), es la siguiente:



Luego se agregaron 5 mL de HClO<sub>4</sub> por cada gramo de muestra y se efectuó un calentamiento hasta la aparición de humos pardos y blancos. El residuo blanco soluble en H<sub>2</sub>O se aforó a 25 mL. Los análisis del material vegetal se realizaron por duplicado. Este proceso de oxidación por vía húmeda con ácidos para la obtención de un extracto multielemental, conduce a la conversión de los elementos Cu, Zn, Mn y Fe en formas adecuadas para su análisis y determinación por EAA-llama.

Los cálculos correspondientes a la concentración de cationes metálicos en las muestras se realizaron con la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración ión metálico [mg/kg]} = \frac{\text{Concentración metal [mg/L]} * 25}{P}$$

P

Donde P es peso de la muestra; 25 es el volumen al que se ha aforado el extracto obtenido después de la extracción.

### 6.4 Resultados

En las **Tablas 6.2 y 6.3** se presentan los resultados obtenidos en las extracciones de Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> con EDTA y HEDP en las dos concentraciones de trabajo para los suelos serie San Adolfo y serie Ascasubi. En las mismas la incertidumbre se expresa como ± una desviación estándar ( $\bar{x}_{\text{medio}} \pm s$ ) y (n = Número de réplicas).

**Tabla 6.2.-** Concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTA y HEDP

Muestra	Extractante	pH	Cu <sup>2+</sup> (n=3) (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn <sup>2+</sup> (n=3) (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mn <sup>2+</sup> (n=3) (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fe <sup>3+</sup> (n=3) (mg.kg <sup>-1</sup> )
San Adolfo Suelo 15	EDTA 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	3,30 ± 0,02	2,30 ± 0,004	43,70 ± 0,6	122 ± 1,4
		6,0	1,45 ± 0,01	1,54 ± 0,01	30,03 ± 0,2	111 ± 2,3
		7,0	0,57 ± 0,01	0,73 ± 0,01	24,41 ± 0,3	107 ± 1,2
		8,0	0,06 ± 0,004	0,7 ± 0,06	27,50 ± 0,3	105 ± 1,2
		9,0	0,16 ± 0,01	0,81 ± 0,06	10,11 ± 0,2	101 ± 1,3
	EDTA 3x10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	8,39 ± 0,02	6,12 ± 0,2	428 ± 4,5	414 ± 2,1
		6,0	7,16 ± 0,02	5,03 ± 0,1	384 ± 2,2	396 ± 2,3
		7,0	6,25 ± 0,01	4,20 ± 0,08	290 ± 5,2	373 ± 1,5
		8,0	7,2 ± 0,015	4,42 ± 0,02	276 ± 5,3	326 ± 2,5
		9,0	7,5 ± 0,020	5,15 ± 0,02	212 ± 4,2	302 ± 1,3
	HEDP 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	1,85 ± 0,015	1,89 ± 0,02	25,60 ± 0,4	100,20 ± 2,1
		6,0	0,50 ± 0,01	1,12 ± 0,01	12,31 ± 0,3	98,00 ± 2,2
		7,0	0,40 ± 0,02	0,91 ± 0,06	7,42 ± 0,1	112,0 ± 2,2
		8,0	0,30 ± 0,09	0,35 ± 0,01	5,37 ± 0,15	93,30 ± 2,1
		9,0	0,40 ± 0,02	0,33 ± 0,01	4,53 ± 0,09	103,10 ± 2,1
	HEDP 3x10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	1,50 ± 0,01	2,78 ± 0,03	230 ± 2,1	356 ± 4,24
		6,0	0,44 ± 0,02	2,67 ± 0,03	216 ± 1,3	364 ± 4,35
		7,0	0,36 ± 0,01	3,45 ± 0,05	162 ± 1,8	302 ± 3,72
		8,0	0,40 ± 0,05	4,00 ± 0,02	146 ± 1,6	276 ± 3,4
		9,0	0,52 ± 0,01	4,13 ± 0,09	158 ± 2,5	252 ± 2,9
Suelo 18	EDTA 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	0,85 ± 0,01	2,74 ± 0,02	78,70 ± 2,1	42,70 ± 1,1
		6,0	1,12 ± 0,01	2,50 ± 0,06	44,40 ± 0,8	21,50 ± 0,3
		7,0	0,88 ± 0,003	2,34 ± 0,02	49,00 ± 0,6	12,00 ± 0,2
		8,0	0,74 ± 0,004	2,65 ± 0,02	39,80 ± 0,2	11,60 ± 0,2
		9,0	0,63 ± 0,003	2,52 ± 0,03	18,80 ± 0,3	5,60 ± 0,1
	EDTA 3x10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	8,70 ± 0,018	6,34 ± 0,2	459 ± 2,3	399 ± 3,4
		6,0	8,52 ± 0,004	5,55 ± 0,15	432 ± 2,2	383 ± 2,3
		7,0	7,56 ± 0,02	3,89 ± 0,02	336 ± 1,4	358 ± 1,2
		8,0	6,86 ± 0,01	3,61 ± 0,03	298 ± 1,2	324 ± 1,3
		9,0	7,25 ± 0,02	4,02 ± 0,02	220 ± 1,6	296 ± 1,4
	HEDP 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	0,51 ± 0,01	1,35 ± 0,05	62,60 ± 1,6	237,20 ± 4,1
		6,0	0,32 ± 0,06	0,84 ± 0,01	39,40 ± 1,2	158,30 ± 2,7
		7,0	0,44 ± 0,02	1,29 ± 0,01	44,10 ± 1,3	191,70 ± 3,3
		8,0	0,50 ± 0,01	1,37 ± 0,01	36,70 ± 0,3	154,00 ± 2,7
		9,0	0,36 ± 0,05	0,83 ± 0,01	15,00 ± 0,3	139,90 ± 2,4
	HEDP 3x10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	0,98 ± 0,01	2,03 ± 0,03	118,50 ± 2,5	328,00 ± 7,5
		6,0	0,50 ± 0,01	3,14 ± 0,02	114,80 ± 2,2	298,00 ± 6,8
		7,0	0,42 ± 0,02	2,44 ± 0,02	111,80 ± 2,2	286,00 ± 6,5
		8,0	0,53 ± 0,01	2,70 ± 0,03	104,00 ± 2,4	242,00 ± 5,5
		9,0	0,45 ± 0,02	3,09 ± 0,03	84,80 ± 2,2	235,00 ± 5,3

**Tabla 6.3.-** Concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTA y HEDP

Muestra	Extractante	pH	Cu <sup>2+</sup> (n=3) (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn <sup>2+</sup> (n=3) (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mn <sup>2+</sup> (n=3) (mg.kg <sup>-1</sup> )	Fe <sup>3+</sup> (n=3) (mg.kg <sup>-1</sup> )
Ascasubi Suelo 21	EDTA 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	2,66 ± 0,02	2,91 ± 0,03	49,00 ± 0,6	23,06 ± 0,3
		6,0	0,95 ± 0,01	2,43 ± 0,03	43,91 ± 0,6	21,13 ± 0,3
		7,0	0,63 ± 0,01	2,15 ± 0,05	36,63 ± 0,4	15,92 ± 0,1
		8,0	0,44 ± 0,02	2,09 ± 0,03	30,77 ± 0,1	20,97 ± 0,3
		9,0	0,28 ± 0,04	1,59 ± 0,03	19,09 ± 0,3	31,49 ± 0,1
	EDTA 3x10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	8,92 ± 0,02	5,59 ± 0,3	420 ± 2,4	354 ± 2,5
		6,0	8,75 ± 0,05	5,47 ± 0,1	414 ± 2,3	345 ± 2,1
		7,0	7,86 ± 0,02	4,41 ± 0,09	382 ± 2,2	326 ± 1,6
		8,0	7,50 ± 0,05	4,36 ± 0,08	349 ± 1,6	314 ± 1,2
		9,0	7,56 ± 0,02	2,77 ± 0,01	205 ± 1,6	303 ± 1,6
	HEDP 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	1,17 ± 0,01	1,86 ± 0,02	37,97 ± 0,4	34,63 ± 0,9
		6,0	1,06 ± 0,01	1,74 ± 0,02	29,61 ± 0,3	43,38 ± 1,1
		7,0	0,97 ± 0,01	2,63 ± 0,03	11,69 ± 0,1	22,82 ± 0,3
		8,0	2,10 ± 0,03	2,35 ± 0,05	9,78 ± 0,1	38,77 ± 0,6
		9,0	1,65 ± 0,05	1,98 ± 0,02	4,83 ± 0,03	26,98 ± 0,4
	HEDP 3x10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	2,71 ± 0,01	5,60 ± 0,2	233 ± 2,1	332 ± 2,7
		6,0	3,41 ± 0,01	3,90 ± 0,04	228 ± 2,3	285 ± 2,9
		7,0	3,86 ± 0,04	4,40 ± 0,06	217 ± 2,1	263 ± 2,7
		8,0	4,72 ± 0,08	3,85 ± 0,03	178 ± 2,3	287 ± 2,7
		9,0	4,42 ± 0,06	3,30 ± 0,01	154 ± 2,1	323 ± 3,1
Suelo 32	EDTA 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	0,90 ± 0,01	2,82 ± 0,04	40,60 ± 0,6	14,75 ± 0,2
		6,0	0,55 ± 0,01	2,41 ± 0,01	28,85 ± 0,4	12,06 ± 0,2
		7,0	0,26 ± 0,04	1,47 ± 0,01	22,64 ± 0,3	9,90 ± 0,06
		8,0	0,21 ± 0,004	1,58 ± 0,04	15,82 ± 0,2	12,22 ± 0,2
		9,0	0,15 ± 0,005	1,60 ± 0,05	13,10 ± 0,2	23,75 ± 0,3
	EDTA 3x10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	8,19 ± 0,03	4,81 ± 0,06	407 ± 3,1	404 ± 2,9
		6,0	7,61 ± 0,01	4,48 ± 0,08	399 ± 2,9	420 ± 2,7
		7,0	6,91 ± 0,03	4,15 ± 0,03	375 ± 2,2	376 ± 1,1
		8,0	6,80 ± 0,03	4,25 ± 0,05	337 ± 2,5	344 ± 2,5
		9,0	7,10 ± 0,02	3,24 ± 0,01	210 ± 1,4	313 ± 2,4
	HEDP 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	1,51 ± 0,03	0,99 ± 0,01	26,14 ± 0,4	21,21 ± 0,3
		6,0	1,57 ± 0,03	1,50 ± 0,03	20,70 ± 0,3	2,93 ± 0,03
		7,0	1,16 ± 0,02	1,28 ± 0,02	11,10 ± 0,1	8,49 ± 0,06
		8,0	1,04 ± 0,02	1,32 ± 0,02	7,47 ± 0,1	3,60 ± 0,02
		9,0	1,32 ± 0,01	1,28 ± 0,02	4,86 ± 0,06	6,32 ± 0,04
	HEDP 3x10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	5,0	2,59 ± 0,02	4,87 ± 0,03	228 ± 2,4	350 ± 5,2
		6,0	3,31 ± 0,03	3,6 0 ± 0,01	175 ± 2,2	325 ± 4,7
		7,0	3,30 ± 0,02	3,79 ± 0,03	163 ± 1,9	290 ± 4,7
		8,0	3,89 ± 0,03	4,13 ± 0,03	148 ± 1,3	298 ± 4,9
		9,0	3,71 ± 0,01	2,86 ± 0,04	152 ± 1,6	290 ± 4,7

En las Figuras 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 se muestran los resultados obtenidos.

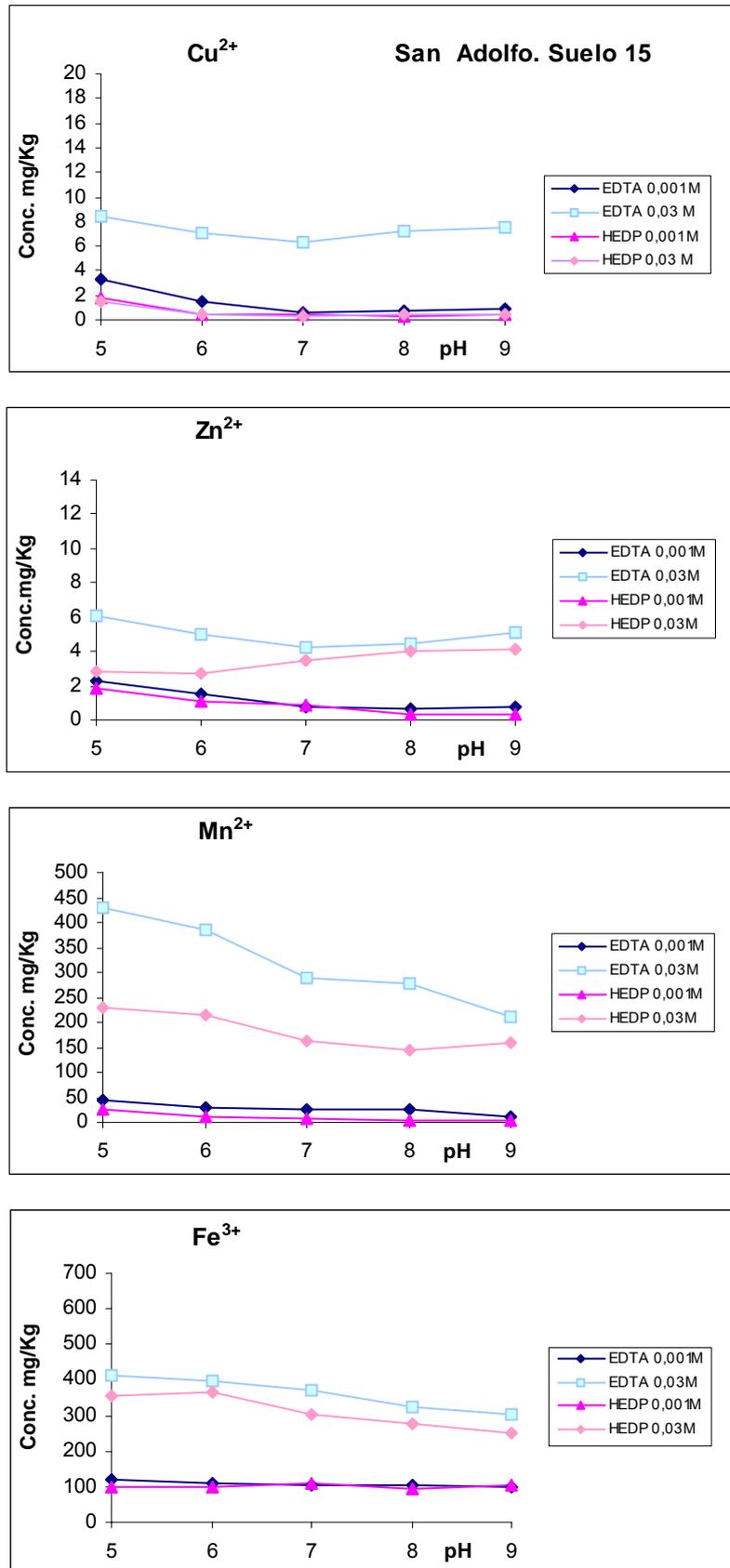


Figura 6.1.-Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTA y HEDP versus pH

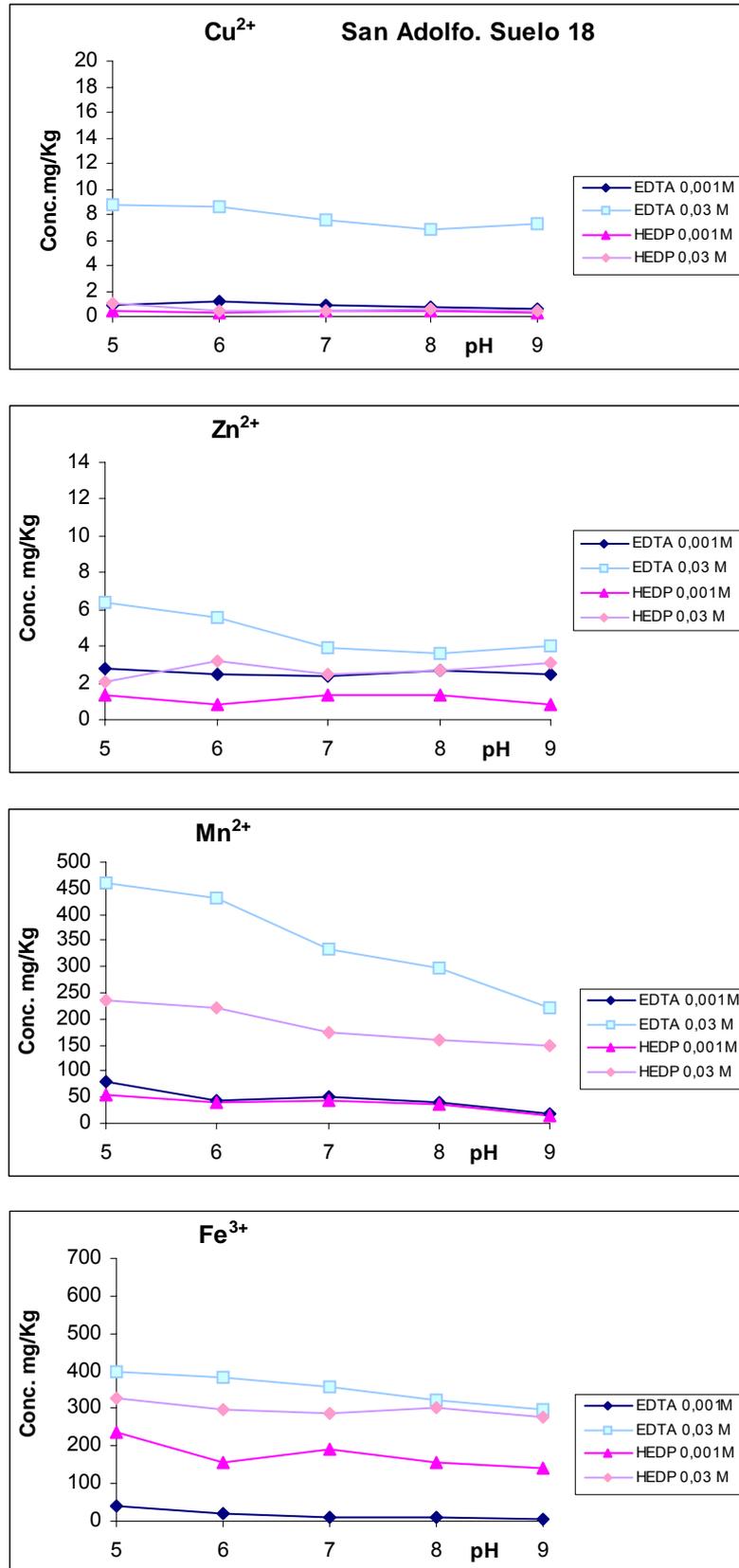


Figura 6.2.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTA y HEDP versus pH

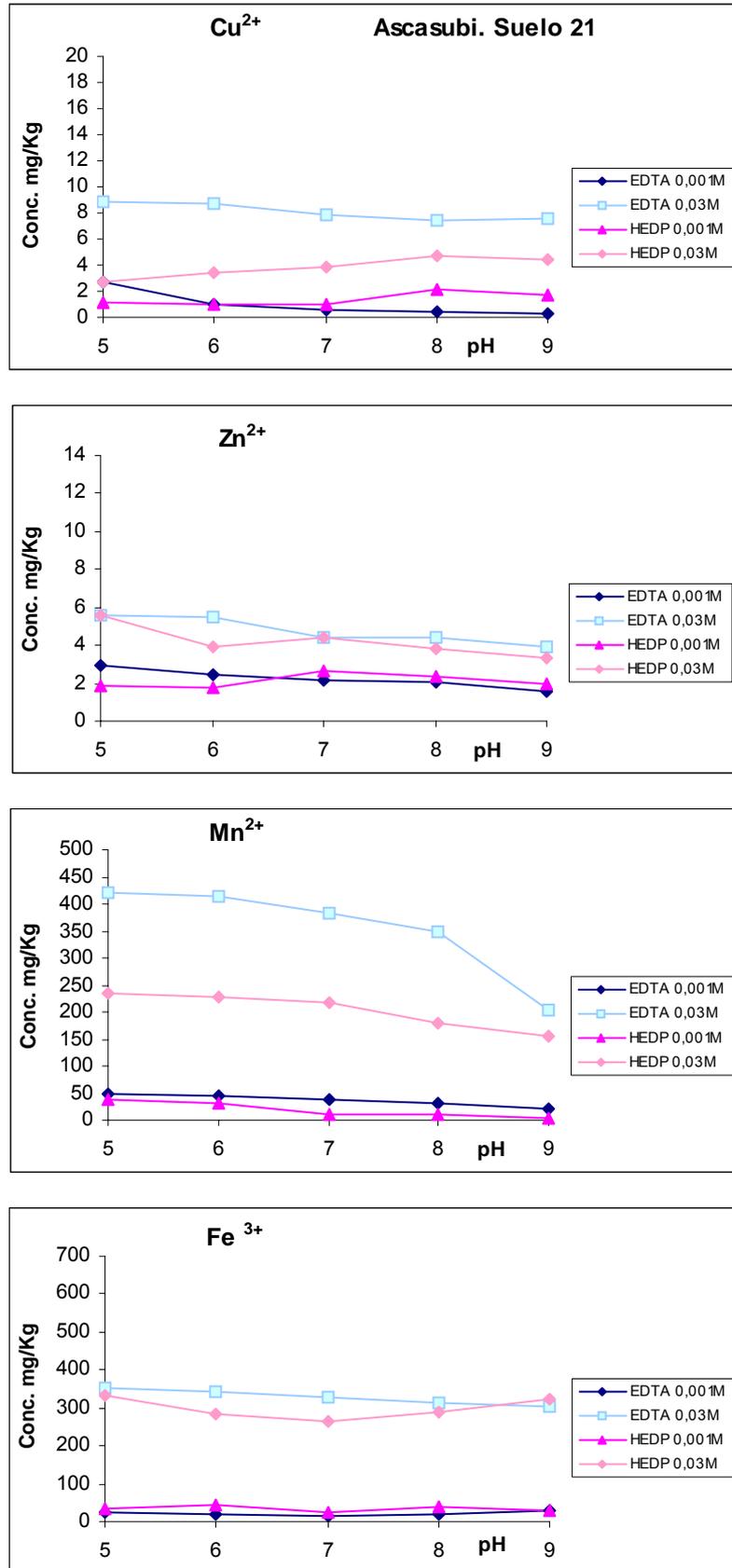


Figura 6.3.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTA y HEDP versus pH

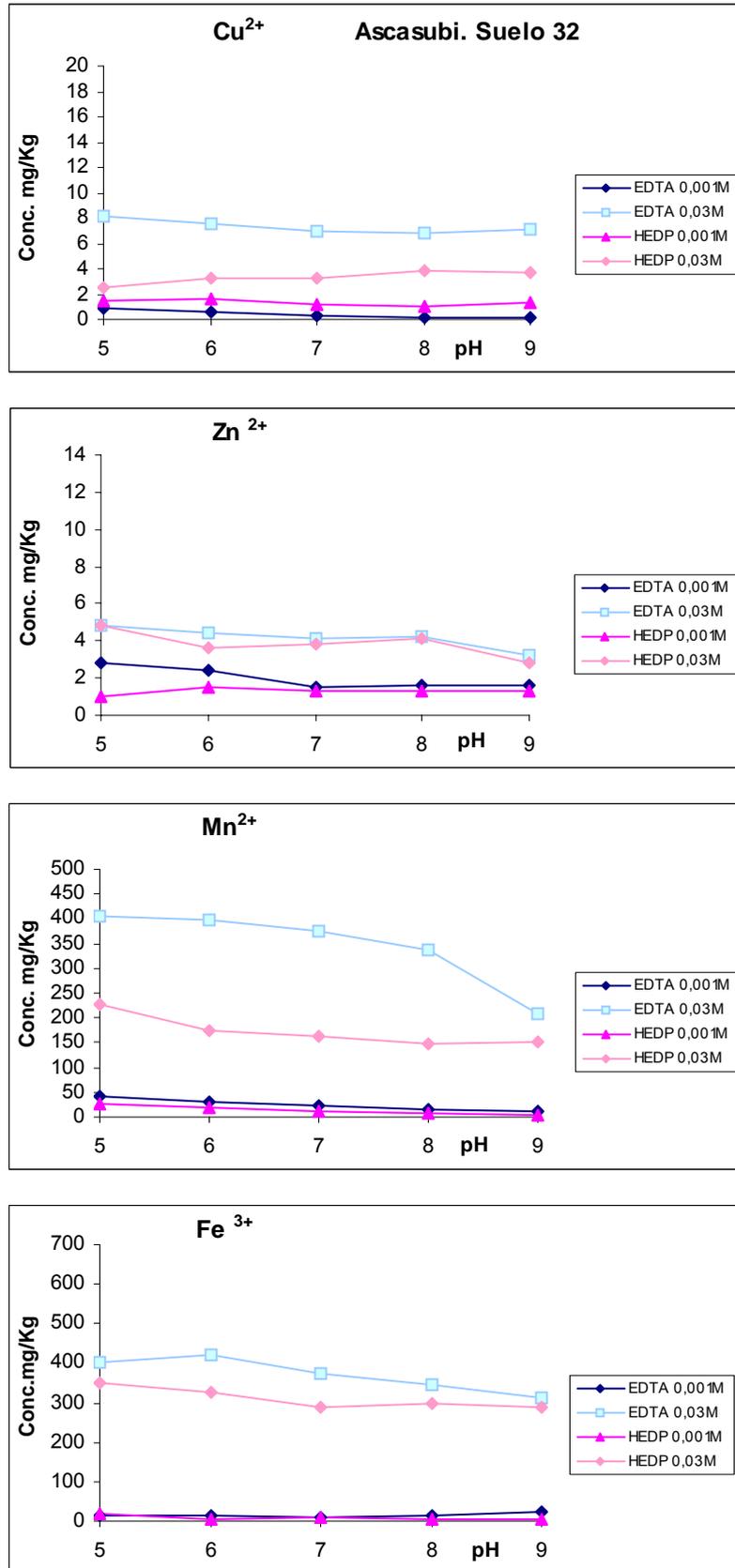


Figura 6.4.- Variación de las concentraciones de cationes metálicos extraídos con EDTA y HEDP versus pH

Los niveles de Cu, Zn, Mn y Fe presentes en tejido vegetal se presentan en la **Tabla 6.4.**

**Tabla 6.4.-** Contenidos de Cu, Zn, Mn y Fe presentes en tejido vegetal

Elemento	Valor medio y desviación estándar del contenido en cultivo (mg.kg <sup>-1</sup> de material seco)	
	Serie San Adolfo	Serie Ascasubi
Cu (n=22)	9,65 ± 0,1	11,63 ± 0,1
Zn (n=22)	26,05 ± 0,4	27,47 ± 0,3
Mn (n=22)	47,37 ± 1,3	43,56 ± 0,6
Fe (n=22)	269,50 ± 4,6	326,45 ± 9,4

### 6.5 Análisis de los resultados

Los dos agentes complejantes extraen simultáneamente a los cuatro microelementos en todo el rango de pH estudiado y en las dos concentraciones utilizadas. Analizando los valores obtenidos se observa un incremento de los niveles de extracción a medida que aumenta la concentración de agente complejante. Esto es válido tanto para el HEDP como para el EDTA. Los valores de Cu<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> extraídos por el HEDP y el EDTA son bastante semejantes, aunque los niveles de extracción con EDTA son levemente superiores, mientras que para el Mn<sup>2+</sup> las cantidades extractables observadas son menores para el HEDP que para el EDTA. Con respecto a los niveles de extracción de Fe<sup>3+</sup>, se observan capacidades extractantes similares para ambos agentes complejantes, con un perfil de extracción similar en todo el rango de pH estudiado.

Considerando los niveles de extracción de cada microelemento con respecto al pH, se puede indicar que tanto para el Cu<sup>2+</sup> como para el Zn<sup>2+</sup> no existe una dependencia notoria con el mismo; mientras que para el Mn<sup>2+</sup> se observa un decrecimiento de las cantidades extraídas con ambos complejantes, a medida que aumenta el pH. Este comportamiento se reitera para las dos concentraciones de trabajo utilizadas.

Para los complejos Fe(III)-HEDP y Fe(III)-EDTA no hay una dependencia tan marcada, las cantidades extraídas se mantienen dentro de los mismos valores en todo el rango de pH estudiado, presentando un mínimo alrededor de pH 7. Para los cuatro cationes metálicos en estudio se pueden correlacionar las cantidades extraídas con los valores de las constantes de estabilidad informadas en el **Capítulo 4**, sección **4.4.1**, para los

complejos de HEDP y con las informadas por Owens, *et al.*, (2000) para el EDTA con Cu(II), Zn(II), Mn(II) y Fe(III).

Es de destacar la capacidad extractante del complejante fosfónico ya que posee solamente dos grupos  $-PO_3 H_2$  frente a los cuatro grupos  $-COOH$  que presenta el EDTA.

Además, si se comparan los niveles foliares obtenidos en el cultivo analizado (**Tabla 6.4**) con valores de referencia de microelementos en cebolla (Jones, Jr *et al.*, 1991) se puede observar lo siguiente:

a) según estos valores de referencia, se consideran niveles bajos de  $Cu^{2+}$  a las concentraciones  $<15 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Las muestras analizadas presentan un bajo nivel de  $Cu^{2+}$ , coherente con la menor, pero no deficiente, concentración de este micronutriente en los suelos estudiados;

b) presentan un nivel suficiente de  $Zn^{2+}$  (Valor de referencia 25 - 100  $\text{mg.kg}^{-1}$ );

c) con respecto a  $Mn^{2+}$ , su presencia en el tejido vegetal es menor que los valores extraídos por EDTA y HEDP de los suelos, observándose sin embargo, que los niveles obtenidos se corresponden con el valor límite superior de los denominados valores de referencia 30 - 49  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

d) el Fe extractable con HEDP refleja más ajustadamente el valor hallado en el análisis foliar. El valor de referencia indica niveles de contenido alto cuando las concentraciones son  $>300 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Complementando todo el estudio desarrollado en esta Tesis se ha podido establecer una correlación entre los contenidos totales obtenidos (**Tabla 2.6.**) y los valores informados por diferentes autores para distintos suelos del mundo (Aubert y Pinta, 1977; Lindsay, 1979; Kabata-Pendías, 2001) (**Capítulo 1**, secciones **1.1.1.2.1**, **1.1.1.2.2**, **1.1.1.2.3** y **1.1.1.2.4**).

Además, los niveles extraídos con los distintos agentes complejantes utilizados (**Capítulo 4** y **Capítulo 6**) son compatibles con las concentraciones que estos microelementos presentan en la solución del suelo, de acuerdo a lo informado por Buffa y Ratto, (2005) (**Tabla 6.5**), para suelos de la Región Pampeana.

**Tabla 6.5.-** Contenidos de  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  presentes en la solución del suelo

Especie metálica	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{3+}$
Concentración en la solución del suelo (ppm)	0,003 - 0,135	0,004 - 0,270	0,025 - 8,000	0,030 - 2,000

Por lo tanto, se puede concluir que, no se detectaron deficiencias para ninguno de los elementos esenciales estudiados.

## ***Capítulo 7***

### **CONCLUSIONES**

## 7 Conclusiones

Se realizó la caracterización completa de las tres muestras de los suelos denominados: Ascasubi, Bahía Blanca y Coronel Pringles, llevándose a cabo un análisis profundo de sus propiedades físicas y químicas lo que permitió establecer una correlación positiva entre la presencia de minerales arcillosos, el contenido de Materia Orgánica y los valores de la CIC obtenidos. Los suelos con mayor porcentaje de minerales arcillosos presentaron un mayor porcentaje de humedad. En las muestras correspondientes al suelo C se observó un mayor porcentaje de fracción arcilla, mayor contenido de humedad y mayor superficie específica.

Se pudo observar un aumento de la CIC concordante con el aumento del área superficial específica. La secuencia que se observó fue la siguiente: Suelo C > Suelo B > Suelo A, para todas las propiedades mencionadas anteriormente.

Los valores de pH observados nos indicaron la presencia de suelos débilmente ácidos con pHs cercanos a la neutralidad. Considerando ambos valores de pH medidos ( $H_2O$  y KCl) se pudo calcular el denominado  $\Delta pH$ . Los resultados de  $\Delta pH$  de las muestras de suelo dieron valores negativos y pequeños, lo que indicó presencia de carga neta superficial negativa. Como la carga negativa es aportada por los minerales arcillosos y la materia orgánica presente en los suelos, estos valores se correlacionaron con los niveles de Materia Orgánica y con los valores informados en el correspondiente análisis granulométrico. A mayor presencia de minerales arcillosos y mayor contenido de Materia Orgánica mayor es el  $\Delta pH$  observado en los suelos.

Con respecto a los contenidos totales de los cuatro cationes metálicos estudiados [ $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ ] los valores obtenidos se correspondieron adecuadamente con los contenidos presentes en diferentes suelos del mundo. Se debe considerar que las cantidades elementales totales incluyen los iones metálicos que se encuentran dentro de las celdas cristalinas de las diferentes fracciones: arcilla, limo y arena constituyendo formas de reserva, es decir no inmediatamente disponibles para la solución del suelo.

Mediante estudios de difracción de rayos X (DRX) y métodos de análisis térmico (ATD) y (ATG) se pudo determinar la presencia en estos tres suelos de arcillas expandibles del grupo de las esmectitas y cantidades irregulares de interestratificados illita-esmectita. También, se identificó illita, confirmando que este tipo de mineral arcilloso se encuentra presente en suelos de nuestra región, ya sean Entisoles o Molisoles y Aridisoles (éstos dos últimos estudiados en esta Tesis).

Sobre los suelos ya caracterizados y, considerando las potenciales ventajas que ofrecía la presencia de grupos  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  en moléculas que actúan como ligandos complejantes-extractantes sobre el grupo  $-\text{COOH}$  tradicionalmente usado para estos fines, se evaluó la habilidad de los ácidos fosfónicos para extraer a los microelementos esenciales  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en los suelos.

Además, se realizó una caracterización completa de los cuatro complejantes fosfónicos elegidos para este estudio: el ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico) (HEDP), el ácido nitrilotris(metilen)fosfónico (NTMP), el ácido 1,2-diaminoetanotetrakis(metilen)fosfónico (EDTMP) y el ácido dietilentriamino-N,N,N',N',N''pentakis (metilen)fosfónico (DTPMP), incluyendo la elaboración de los diagramas de distribución de especies que luego se usaron para el análisis de los resultados obtenidos.

El empleo de estas técnicas de extracción química en una sola etapa o con reactivo único usando los complejantes fosfónicos y los análogos carboxílicos permitió evaluar la biodisponibilidad de los microelementos, conocer sobre las posibles asociaciones de las fases del suelo con los elementos-traza y analizar las tendencias complejantes en función de la concentración del extractante dentro de un rango de pH habitualmente presente en el sistema suelo (5-9).

Estos agentes complejantes, ya sean compuestos fosfónicos o carboxílicos permitieron, por un mecanismo de complejación, la movilización simultánea de los cationes metálicos en suelos y demostraron tener (considerando los niveles de extracción obtenidos) la habilidad de liberar iones metálicos retenidos de diferentes modos: en sitios de intercambio iónico, adsorbidos débilmente a superficies, precipitados, coprecipitados como oxohidróxidos amorfos y coordinados a materia orgánica.

Se observó para los cuatro complejantes fosfónicos y carboxílicos utilizados, un incremento de los niveles de extracción de todos los cationes metálicos a medida que aumentaba la concentración del agente complejante siempre con predominio de nivel de extracción en el suelo C, luego el suelo B y por último el suelo A. Esta secuencia fue la misma que la observada analizando contenidos de Materia Orgánica, minerales arcillosos presentes, área superficial específica y CIC calculadas.

La capacidad extractante del HEDP es comparable con la del EDTA, siendo ésta levemente superior, con perfiles de extracción semejantes. Es de destacar la habilidad extractante del complejante fosfónico ya que posee solamente dos grupos  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  frente a los cuatro grupos  $-\text{COOH}$  que presenta el EDTA.

A medida que se incrementó el número de grupos fosfónicos en el ligando (HEDP < NTMP < EDTMP < DTPMP) no se vio aumentada la capacidad de formación de especies complejas, dado que una multitud de grupos donores aumenta en torno del ión metálico incrementando así la presencia de fuerzas coulómbicas repulsivas y estéricas, es decir,

cuanto mayor repulsión coulombica se dio entre los grupos cargados del ligando, los complejos se formaron en menor proporción. Estos resultados, asociados a la información que acercó el desarrollo de las posibles geometrías moleculares, indicó que a medida que aumenta el tamaño del ligando, disminuye el número de los mismos que consiguen coordinar al ión metálico, con la consiguiente disminución en la capacidad extractiva observada.

Los métodos de extracción secuencial, mediante el empleo de soluciones extractantes con poder de disolución creciente según avanza el esquema de extracción, permitieron conocer a que fase estaban asociados los microelementos estudiados.

Las concentraciones obtenidas en la primera etapa de la secuencia de extracción se constituyen en una mínima parte de la obtenida a partir de los métodos de extracción en una sola etapa, de modo tal, que pueden emplearse para predecir la potencial biodisponibilidad de los iones metálicos.

En la valoración de estos cationes metálicos en las fracciones de suelo con diferente tamaño de partícula se observó que el  $\text{Cu}^{2+}$  se presenta asociado mayoritariamente a la Materia Orgánica. Para las especies de  $\text{Zn}^{2+}$  y de  $\text{Mn}^{2+}$  las fases oxidable y reducible mostraron preponderancia; mientras que el ión  $\text{Fe}^{3+}$  se presentó fuertemente relacionado con sus óxidos y oxohidróxidos de Mn teniendo residencia principal en la fase residual. Los datos que involucran a los microelementos del suelo hallados en la fase residual pueden ayudar a predecir su potencial liberación a largo plazo.

Por último, se relacionó el tenor de microelementos presentes en los suelos, con los niveles de éstos presentes en extractos de tejido vegetal [cebolla (*Allium cepa*)], mediante un procedimiento de extracción en una sola etapa empleando como agentes complejantes extractantes, HEDP y EDTA. Se observó correlación directa entre la concentración de los iones metálicos medida en la solución del suelo y los niveles foliares obtenidos en el cultivo analizado. El contenido apropiado de microelementos en las plantas es esencial tanto para la salud de la planta como para el aporte de nutrientes a los seres vivos que de ella requieren. Además, los niveles extraídos con los distintos agentes complejantes utilizados fueron compatibles con las concentraciones que estos microelementos presentan en la solución del suelo, para suelos de la Región Pampeana, no detectándose deficiencias para ninguno de los microelementos esenciales estudiados.

**REFERENCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS**

- Acebal, S.G. (1989). *Comportamiento de algunos agentes complejantes carboxílicos como extractantes de elementos menores en suelos*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca, Argentina.
- Acebal, S.G., Grassi, R.L. y B.M. Vuano (1993). *Influencias estructurales de complejantes fosfónicos en la extracción de metales en suelos arenosos*. Anales de la Asociación Química Argentina, 81:57-65.
- Acebal, S.G., Mijovilovich, A., Rueda E.H., Aguirre M.E. and C. Saragovi (2000). *Iron-oxide mineralogy of a Mollisol from Argentina: a study by selective dissolution techniques, X-Ray diffraction and Mössbauer Spectroscopy*. Clays and Clay Minerals, 48(3):322-330.
- Agazzi, A. and C. Pirola (2000). *Fundamentals Methods and Future Trends of Environmental Microwave Sample Preparation*. Microchemical Journal, 67:337-341.
- Alloway, B.J. (1993). *Heavy metals in soils*. John Wiley & Sons Inc. New York. 340 pp.
- Álvarez Fernández, A., García Marco S. and J. Lucena (2000). *Evaluation of synthetic iron (III) chelates (EDDHA/Fe, EDDHMA/ Fe and the novel EDDHSA/Fe) to correct iron chlorosis*. Eur. J. Agr., 222(2):119-130.
- Alvarez, M. B. (2006). *Distribución y especiación de metales en sedimentos marino-costeros*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. Argentina.
- Aubert, H. and M. Pinta (1977). *Trace Elements in Soils*. Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam. New York.
- Bacon, J.R., Hewitt, I.J. and P. Cooper (2005). *Reproducibility of the BCR sequential Extraction Procedure in a Long-term Study of the Association of Heavy Metals with Soil Components in an Upland Catchment I Scotland*. The Science of the Total Environment, 337:191-205.
- Baker, H. and F. Khalili (2005). *A study of complexation thermodynamic of humic acid with cadmium(II) and zinc(II) by Schubert's ion-exchange method*. Anal. Chim. Acta, 542:240-248.
- Becke, A.D. (1993). *Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 98:5648-5652.
- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. Publicado por el Centro Interamericano de Documentación e Información Agrícola (CIDIA), San José, Costa Rica, 1205 pp.
- Bibak, A., Behrens, A., Stürup S., Knudsen L. and V. Gundersen (1998). *Concentrations of 63 Major and Trace Elements in Danish Agricultural Crops Measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. 1. Onion (Allium cepa Hysam)*. J. Agric. Food Chem., 46:3139-3145.
- Bohn, H., McNeal, B. and G. O'Connor (1993). *Química del Suelo*. Editorial Limusa. México. 370pp.
- Bordas, F. and A. Bourg (1998). *Effect of Complexing agents (EDTA and ATMP) on the remobilization of heavy metals from a polluted river sediment*. Aquatic Geochem., 4:201-214
- Bouhsina, S., Buglyó, P., Abi Aad, E., Aboukais, A. and T. Kiss (2004). *Formation of oligonuclear complexes between copper(II) and 1-hydroxyethane-1,1diphosphonic acid*. Inorg. Chim. Acta, 357:305-310.
- Bower, C.A., Reitemeier, R. F. and M. Fireman (1952). *Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils*. Soil Sci., 73:251-253.
- Brown, T., LeMay, H.E., Bursten, B. and J. Burdge (2004). *Química. La Ciencia Central*. 9<sup>th</sup> ed. Pearson Ed.

- Brunauer, S., Emmett, P.H. and E. Teller (1938). *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc., 60:309-319.
- Bucheli-Witschel M. and T. Egli (2001). *Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids*. FEMS Microbiol. Rev., 25:69-106.
- Buffa, E.V. y S.E. Ratto (2002). *Extracción simultánea de cobre, zinc, hierro y manganeso en suelos de la Pampa Loésica Alta de Córdoba, Argentina*. Agrochimica, XLVI (5-6):241-252.
- Buffa, E.V. y S.E. Ratto (2005a). *Disponibilidad de cinc, cobre, hierro y manganeso extraíble con DTPA en suelos de Córdoba, (Argentina) y variables edáficas que la condicionan*. Ciencia de suelo, 23(2):107-114.
- Buffa, E.V. y S.E. Ratto (2005b). *Fraccionamiento de cobre y cinc en suelos loésicos de Córdoba, (Argentina) afectados por anegamiento*. Actas Primera Jornada Nacional de Micronutrientes. UNLP. La Plata. Argentina.
- Bussetti, S.G. de y E. Ferreiro (2006). *Áreas superficiales de minerales, arcillas y suelos a partir de monocapas adsorbidas*. Actas del XX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Salta. Argentina.
- Cappannini, D. y R. Loes (1966). *Los Suelos del Valle Inferior del Río Colorado*. INTA. Buenos Aires.
- Carey, F. (2006). *Química Orgánica*. 6º ed. Mc Graw Hill. 1245 pp.
- Carroll, R.L. and R.R. Iranil (1967). *On the acidity of substituted methylenedi-phosphonates and their interaction with Alkali Metal Ions*. Inorg. Chem., 6:1994-1998.
- Carter, D.L., Heilman, M. D. and C.L. Gonzalez (1965). *Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate mineral*. Soil Sci., 100:356-360.
- Chao, T.T. (1984). *Use of Partial Dissolution Techniques in Geochemical Exploration*. J. Geochem. Explor., 20:101-135.
- Cheng, K.L. and R.H. Bray (1953). *Two specific methods of determining copper in soils and in plant material*. Anal. Chem., 25:655-660.
- Davidson, C. M., Thomas, R. P., McVey, S. E., Perala, R., Littlejohn, D. and A. Ure (1994). *Evaluation of a Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Heavy Metals in Sediments*. Anal. Chim Acta, 363(1):45-55.
- Davidson, C. M.; Duncan L.A.; Littlejohn, D., Ure, A. and L.M. Garden (1998). *A critical evaluation of the three stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially contaminated land*. Anal. Chim. Acta, 363(1):45-55.
- Davidson, C. M., Hursthouse, A.S., Tognarelli, D.M., Ure, A. M. and G.J. Urqhart (2004). *Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol?* Anal. Chim. Acta, 508:193-199.
- Davies, B.E. and L.H.P. Jones (1992). *Micronutrientes y elementos tóxicos*. De Condiciones del suelo y desarrollo de las plantas según Russell. Edic. Mundi-Prensa. Madrid. 1045 pp.
- Day, P.R. (1965). *Methods of soil analysis*. Part I. Agronomy, 9:545–567. Black et al. (Ed.).
- de Klerk, J.M, van Dijk, A., van Het Schip, A.D., Zonnenberg, B.A. and P.P. van Rijk (1992). *Pharmacokinetics of rhenium-186 after administration of rhenium-186-HEDP to patients with bone metastases*. J. Nucl. Med., 1992(33):646-651.

- De Wit, A.M.W. and L.C. Brouwer (1996). *The effect of afforestation as a restoration measure in a degraded area in a Mediterranean environment near Lorca (Spain)*. En: Usó J.L., Brebbia C.A., Power H. (Eds) *Ecosystems and Sustainable development. Advances in ecological Science*, Vol 1. Southampton, Boston: Computational mechanics publications pp 165-170.
- Deluchat, V., Bollinger J.C., Serpaud B. and C. Caullet (1997). *Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters*. *Talanta*, 44:897-907.
- Doran, J.W. and A. Jones (1996). *Methods for assessing soil quality*. SSSA Special Publ. 49. Soil Science Society of America Inc. Madison W.I.
- Eltantawy, I.M. and P.W. Arnold (1973). *Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimations of clays*. *J. Soil Sci.*, 24(2):233-237.
- Erviö, R. and J. Palko (1984). *Macronutrient and micronutrient status of cultivated acid sulphate soils at Tupos, Finland*. *Ann. Agric. Fenn.*, 23:121-134.
- *Estadísticas climatológicas* (1992). Fuerza Aérea Argentina, Comando de Regiones Aéreas, Servicio Meteorológico Nacional. Estadística N° 37, Bs. As. 1° edición.
- Fancelli A. y M. Vázquez (2006). *Micronutrientes en la fisiología de las plantas*. En *Micronutrientes en la agricultura*. 1° Ed. Asoc. Argentina de la Ciencia del Suelo. 300pp.
- Fassbender H.W. y E. Bornemisza (1994). *Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina*. Servicio editorial del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), 2° ed. rev., San José, Costa Rica, N° 81.
- Fassbender, H.W. y E. Bornemisza (1987). *Química de suelos, con énfasis en suelos de América Latina*. Servicio editorial del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), 2° ed. rev., San José, Costa Rica, 420 pp.
- Ferreira, E., Bussetti S.G. and A.K. Helmy (2002). *Determination of surface area of soil by adsorption methods*. *European J. Soil Sci.*, 53:475-480.
- Franz, J.E., Mao, M.K. and J.A. Sikorski (1999). *Glyphosate: a unique global herbicide*. ACS Monogr. 189-653.
- Frisch, M.J. (2004). *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- Fuentes, A., Llorens, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M.I., Ortuño, J.F. and V. Meseguer (2004). *Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges*. *Chemosphere*, 54:1039-1047.
- Gal, J.Y., Bollinger, J.C., Tolosa, H. and N. Gache (1996). *Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition*. *Talanta*, 43:1497-1509.
- Gardner, W.H. (1986). *Water content*. En: *Methods of Soil Analysis. Part I. Physical and Mineralogical Methods*. Klute A. (Ed.) SSSA Book Series N° 5, Madison, pp. 493-544.
- Gavande, S.A. (1972). *Física de suelos: principios y aplicaciones*. Centro regional de ayuda técnica. Editorial Limusa-Wiley, SA., México/Bs. As., 351 pp.
- Gledhill, W.E. and T.C. Feijtel (1992). *Environmental properties and safety assessment of organic phosphonates used for detergent and water treatment applications*. En: Hutzinger, O.E. (Ed.) *The Handbook of Environmental Chemistry. Part F, vol. 3*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, 261-285.
- Goodman, B.A. and M.V. Cheshire (1980). *The bonding of vanadium in complexes with humic acid, an electron paramagnetic resonance study*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39:1711-1716.

- Grassi, R.L., Vuano, B.M. y R.R. Tyberg (1990). *Constantes de estabilidad de los complejos de Cu(II), Mn(II) y Zn(II) con ácido nitrilotris(metilenfosfónico)*. Anales de Química de la Real Sociedad Española de Química, 86B:934-936.
- Grassi, R.L., Acebal, S.G., Vuano, B.M. and O.E. Soulages (1996). *Phosphonic Acids and Biphosphonates as Extractants of Microelements from Sandy Soil*. Arid Soil Res. Rehabil., 10:287-294.
- Grassi, R.L., Santamaría, R.M., Acebal, S.G., Soulages, O.E. and M.delP. Moralejo (1998). *Minor elements extraction in soils with phosphonic acids*. Proceeding of the 16 World Congress of Soil Science, Montpellier, Francia. Symposium N° 13 B, Scientific Registration N° 1587. En CD 1-7.
- Green, A.J. (1981). *Manual on soil sampling and methods of Analysis*. Canadian Society of Soil Science, Ottawa. En J.A. Mc Keague (Ed).
- Grimshaw, H.M. (1989). *Chemical Analysis of Ecological Materials*. Allen, S.E. ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 7-45.
- Gundersen, V., Bechmann, I.E., Behrens, A. and S. Stürup (2000). *Comparative Investigation of Concentrations of Major and Trace Elements in Organic and Conventional Danish Agricultural Crops. 1. Onions (Allium cepa Hysam) and Peas (Pisum Sativum Ping Pong)*. J. Agric. Food Chem., 48:6094-6102.
- Gupta, S.K. and K.Y. Chen. (1975). *Partitioning of Trace Metals in Selective Chemical Fractions of Nearshore Sediments*. Environ. Letters, 10:129-158.
- Hein, L.H., Zenobi, M.C. and E.H. Rueda (2007). *Adsorption of Me-HEDP complexes onto  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. of Colloid and Interface Sci., 314(1):317-323.
- Helmy, A.K., Ferreiro, E. and S.G. Bussetti (1999a). *Surface Area Evaluation of montmorillonite*. J. Colloid Interface Sci., 210:167-171.
- Hendrickson, H.S. (1967). *Comparison of the metal binding properties of nitrilotri-(methylenephosphonic) acid and nitrilitriacetic acid: calcium(II), Ni(II), iron(III) and thorium(IV) complexes*. Analytical Chemistry, 39:998-1000.
- Hlavay, J., Polyák, I., Bódog, I., Molnár, À. and E. Mészáros (1996). *Distribution of Trace Elements in Filter-collected Aerosol Samples*, Fresenius J. Anal. Chem., 354:227-232.
- Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W.W. and G.J. Stinger (2004). *Determination of Trace Elements Bound to Soils and Sediment Fractions*. Pure Appl. Chem., 76:415-442.
- Holm, R.H., Kennepohl, P. and E.I. Solomon (1996). *Structural and functional aspects of metal sites in biology*. Chem Rev., 96:2239-2314.
- Horckmans, L., Swennen, R. and J. Deckers (2007). *Retention and Release of Zinc and Cd in spodic Horizons as Determined by pH Analysis and Single Extractions*. The Science of the Total Environment, 376:86-99.
- Hossner, L.R. (1996) *Dissolution for Total Elemental Analysis*. In Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods. SSSA Book Series.
- Ianni, C., Ruggieri, N., Rivaro, P. and R. Frache (2001). *Evaluation and Comparison of Two Selective Extraction Procedures for Heavy Metal Speciation in Sediments*. Analytical Sciences, 17:1273-1278.
- Jackson, M.L. (1964). *Análisis Químico de suelos*. Ediciones Omega. Barcelona. 662 pp.
- Jaworska, J., Van Genderen-Takken, H., Hanstveit, A., Van de Plassche, E. and T.C. Feijtel (2002). *Environmental risk assessment of phosphonates used in domestic laundry and cleaning agents in the Netherlands*. Chemosphere, 47:655-665.

- Jones Jr., J.B., Wolf, B. and H.A. Mills (1991). *Plant Analysis Handbook*. MicroMacro Pub. Inc. Athens, Georgia. USA.
- Kaasalainen, M. and M. Yli-Halla (2003). *Use of Sequential Extraction to Assess Metal Partitioning in Soils*. Environmental Pollution, 126:225-233.
- Kabachnik, M.I., Medved, T.Y., Dyatlova, N.M., Arkhipova, O.G. and M.V. Rudomino (1968). *Organophosphorus Complexones*. Russian Chemical Reviews, 37(7).
- Kabata-Pendías, A. and H. Pendías (1985). *Trace Elements in Soils and Plants*. 2<sup>nd</sup> Ed. CRC Press Inc. Boca Raton. Florida. USA. 365 pp.
- Kabata-Pendías, A. and H. Pendías (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3<sup>rd</sup> Ed. CRC Press LCL. Boca Raton. Florida. USA. 413 pp.
- Kan, A.T., Gongmin, F., and M.B. Tomson (2005). *Adsorption and precipitation of an aminoalkylphosphonate onto calcite*. J. Colloid and Interface Sci., 28:275-284.
- Karathanasis, A.D. (2008). *Thermal Analysis of Soil Minerals*. In Methods of Soil Analysis. Part 5. Mineralogical Methods. SSSA Book Series. A.L. Ulery and L.R. Drees Eds.
- Kennedy, V. H., Sanchez, A.L., Oughton, D. H. and A.P. Rowland (1997). *Use of Single and Sequential Chemical Extractants to Assess Radionuclide and Heavy Metal Availability from Soils for Root Uptake*. Analyst, 122:89R-100R.
- Kikbright, G.F. and M. Sargent (1974). *Atomic Absorption and Fluorescence spectrometry*. Ed. Academic Press, London.
- Kilyén, M., Lakatos, A., Latajka, R., Labádi, I., Salifoglou, A., Raptoulou, C.P., Kozłowski, H. and T. Kiss (2002). *Al(III)-binding properties of iminodiacetic acid, nitrilotriacetic acid and their mixed carboxylic phosphonic derivatives*. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 46:3578-3586.
- Kiss, T. and I. Lazar (2000). *Structure and stability of metal complexes in solution*. En Aminophosphonic and aminophosphinic acids. Chemistry and biological activity. V.P. Kuhar, H.R. Hudson, Eds. Wiley & Sons New York.
- Klockenkämper, R., Alt, F., Brandt, R., Jakubowski, N., Messerschmidt, J. and A. von Bolen (2001). *Results of Proficiency Testing With Regard to Sediment Analysis by FAAS, ICP-MS and TXRF*. J. Anal. Atom. Spectrom., 16:658-663.
- Klute, A. (1986). *Methods of soil analysis*. Agronomy N° 9, Part 1, 2° Edición. Madison WI. USA, pp. 1188.
- Kubová, J., Matús, P., Bujdós, M., Hagarová, I. and J. Medved (2008). *Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands*. Talanta, 75:1110-1122.
- Lacour, S., Deluchat, V., Bollinger, J.C. and B. Serpaud (1998). *Complexation of trivalent cations [Al(III), Cr(III), Fe(III)] with two phosphonic acids in the pH range of fresh waters*. Talanta, 46:999-1009.
- Landner, L. and E. Walterson (1993). *Phosphonates used for detergent applications*. Swedish Environmental Research Group (MFG), Stockholm.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall Inc. pp 82-118.
- Lebourg, A., Stekerman, H., Ciesielski, H., Proix, N. and A. Gomez (1997). *Estimation of soil trace metal bioavailability using unbuffered salt solutions: degree of saturation of polluted soil extracts*. Environ. Tech., 19:243-252.
- Lestan, D., Luo Ch. and X. Li (2008). *The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: a review*. Environmental Pollution, 153:3-13.

- Lesueur, C., Pfeffer M. and M. Fuerhacker (2005). *Photodegradation of phosphonates in water*. Chemosphere, 59:685-691.
- Lindsay, W.L. and W.A. Norwell (1969). *A new DTPA-TEA soil test for Zn and Fe*. Agron. Abstr., 61:84-89.
- Lindsay, W.L. (1972b). *Zinc in soil and plant nutrition*. Adv. Agron., 24:147-151.
- Lindsay, W.L. (1979). *Chemical Equilibria in soils*. John Wiley & Sons Inc. New York. 450pp.
- Lindsay, W.L. and W.A. Norvell (1978). *Development of a DTPA soil test for Zinc, Iron, Manganese and Copper*. Soil Sci. Soc. Amer. J., 42:421-428.
- Logan, E.M., Pulford, I.D., Cook, G.T. and A.B. MacKenzie (1997). *Complexation of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by peat and humic acid*. Eur. J. Soil Sci., 48:685-696.
- López-Sánchez, J.F., Rubio, R. and G. Rauret (1993). *Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in Sediments*. Int. J. Environ. Anal. Chem., 51:113-121.
- *Mapa de Suelos de la Provincia de Buenos Aires* (1989). Escala 1:500.000. Argentina. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca. INTA-CIRN. pp. 544.
- Martell, A. and R. Smith. (1982,1979,1977,1976,1975,1974). *Critical Stability Constants*; Vols. 1,2,3,4,5. Plenum Press, New York.
- Matczak-Jon, E. and V. Videnova-Adrabska (2005). *Supramolecular chemistry and complexation abilities of diphosphonic acids*. Coord. Chem. Reviews, 249:2458-2483.
- Mc Kenzie, R.M. (1980b). *The manganese oxides in soils*. En *Geology and Geochemistry of Manganese*. Varentzov I.M. and Graselly G. Eds., Akadémiai Kiadó, Budapest, 259 pp.
- McBride, M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press. New York, 331 pp.
- Means, J.L and C.A. Alexander (1981). *The environmental biogeochemistry of chelating agents and recommendations for the disposal of chelated radioactive wastes*. Nucl. Chem. Waste Manage, 2:183-193.
- Mehlich, A. (1984). *Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant*. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 15:1409-1416.
- Mengel, K. and E.A. Kirby (1987). *Principles of Plant Nutrition*. 4<sup>th</sup> ed. Ed. International Potash Institute. Bern. Switzerland.
- Mizuno, I., Villa, A.M., Jiménez, M., Moretti, M., Sanguesa, V., Efron, D., L. Berasategui (1988). *Elementos mayores y menores en algunos perfiles de suelos de la provincia de Buenos Aires*. Rev. Fac. Agron., 9(1-2):9-20. Buenos Aires. Argentina.
- Monsanto (1998). *Boletín Técnico. Agentes multifuncionales para el control de iones metálicos en solución acuosa. Inhibidores de la corrosión y sedimentación*.
- Moralejo, M.delP., Acebal, S.G. and R.M. Santamaría (2003). *Agentes extractantes para la determinación de micronutrientes en suelos. Correlación con niveles en cebolla (Allium cepa)*. Agrochimica, XLVII(3-4):122-131.
- Morera, M.T., Echeverría, J.C., Mazkiarán, C. and J.J. Garrido (2001) *Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils*. Environ. Pol., 113:135-144.
- Morillo, J., Usero J. and J. Garcia (2002). *Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain)*. Environ. Int., 28(4):263-271.

- Mortvedt, J.J., Giordano, P.M. and W.L. Lindsay (1983). *Micronutrientes en agricultura*. A.G.T. Editor S.A. México. 742 pp.
- Narro Farías, E. (1994). *Física de suelos con enfoque agrícola*. Editorial Trillas, S.A. de C.V., 1° ed, México, 195 pp.
- Nash, K.L. and E.P. Horvitz (1990). *Stability constants for europium(III) complexes with substituted methane diphosphonic acids in acid solutions*. Inorg. Chim. Acta, 169:245-252.
- Nash, K.L. (1997). *f-Element complexation by diphosphonate ligands*. J. Alloys Compd., 249:33-40.
- Nowack, B. and L. Sigg (1995). Comentario sobre el artículo: "*Nickel adsorption to hydrous ferric oxide in the presence of EDTA: Effects of component addition sequence*" by A.L. Bryce, W.A. Kornicker, A.W. Elzerman and S.B. Clark, Environ. Sci. Technol., 28:2353-2359 (1994), Environ. Sci. Technol., 29:3070-3071.
- Nowack, B. and A.T. Stone (1998). *Behaviour of phosphonates in wastewater treatment plants of Switzerland*. Water Res., 32:1271-1279.
- Nowack, B. and A.T. Stone (2000). *Degradation of Nitrilotris(methylenephosphonic acid) and related (amino)phosphonate chelating in the presence of manganese and molecular oxygen*. Environ. Sci. Technol., 34:4759-4765.
- Nowack, B. (2002a). *Environmental chemistry of aminopolycarboxylates chelating agents*. Environ. Sci. Technol., 36:4009-4016.
- Nowack, B. (2002). *Environmental chemistry of phosphonic acids*. In Phosphorus in environmental technology: principles and applications. Valsami-Jones, E. (Eds.), pp. 147-173.
- Nowack, B. (2003). *Environmental chemistry of phosphonates*. Water Res., 37:2533-2548.
- Nowack, B. (2004). *Environmental chemistry of phosphonic acids*. In Phosphorus in environmental technology: principles and applications. Valsami-Jones, E. (Eds.) pp. 146-169.
- Nowack, B. (2005). *Sequential extraction of metal forms in the soil near a Roadway in Southern Poland*. Analyst, 120:737-739.
- Nowack, B., Schulin, R. and B.H. Robinson (2006). *A critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction*. Environ. Sci. Technol., 40:5225-5232.
- Nowack, B. and J. Van Briesen (2005). *Biogeochemistry of chelating agents*. ACS Symposium Series. Vol 910.
- Nowack, B., Schulin, R. and B.H. Robinson (2006). *A critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction*. Environ. Sci. Technol., 40:5225-5232.
- Nowack B. (2008). Guest Editorial: *Chelating agents and the environment*. Environmental Pollution, 153:1-2.
- Owens G., Ferguson V.K., McLaughlin M., Singleton I., Reid R. and F.A. Smith (2000). *Determination of NTA and EDTA and Speciation of their metal complexes in Aqueous solution by capillary electrophoresis*. Environ. Sci. Tech., 34:885-891.
- Pardo, R; Vega M., Debán L., Cazorro C. and C. Carretero (2008). *Modelling of chemical fractionation patterns of metals in soils by two-way and three-way principal component analysis*. Anal.Chim. Acta, 606:26-36.
- Pearson, R.G. (1973). *Hard and Soft Acids and Bases*. Stroudsburg, PA. Dowden, Hutchinson and Ross.

- Pérez, G. and M. Valiente (2005). Determination of Pollution in an Abandoned Mining Site by Application of a Multivariate Statistical Analysis to Heavy Metals Fractionation using SM&T-SES. The Royal Society of Chemistry. J. Environ. Monit., 7:29-36.
- Podlesáková, E., Nemecek, J. and R. Vácha (2000). *Mobility and Bioavailability of Trace Elements in Soils*. In: Trace Elements in Soil Bioavailability, Flux and Transfer (Eds. I.K. Iskandar & M. B. Kirkham) Lewis Publishers, Florida. 21-41 pp.
- Popov, K., Ronkkomaki, H. and L. Lajunen (2001). *Critical evaluation of stability constants of phosphonic acids (IUPAC Technical Report)*. Pure Appl. Chem., 73(10):1641-1677.
- Popova, I.A. and K.I. Popov (2003). *<sup>31</sup>P NMR Study of Complexation between Thallium(III) and Diethylenetriaminopentakis(methylenephosphonic acid)*. Russ. J. Coord. Chem., 29:307-309.
- Porta, J., López Acevedo, M. y C. Roquero (1999). *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Ediciones Mundi-Prensa, Barcelona, 2º ed, 849 pp.
- Porta, J., López Acevedo, M. y C. Roquero (2003). *Edafología, para la agricultura y el medio ambiente*. Ediciones Mundi-Prensa. 3º edición revisada y ampliada. Madrid, Barcelona, México, 929 pp.
- Price, W.J. (1979). *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption*. Ed. Heyden & Son. London.
- Quevauviller, Ph. (1998a). *Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. I. Standardization*. Trends Anal. Chem., 17:289-298.
- Quevauviller, Ph. (1998b). *Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. II. Certified reference materials*. Trends Anal. Chem., 17(10):632-642.
- Quevauviller, Ph. (2002). *III New CRMs for trace element extractable contents*. Trends Anal. Chem., 21:774-785.
- Quevauviller, Ph., Rauret, G., Muntau H., Ure, A.M., Rubio R. and J.F. López-Sánchez (1994). *Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace-metal contents in sediments*. Fresenius Anal. Chem., 349:808-814.
- Rao, C.R.M., Sahuquillo, A. and J.F. Lopez-Sanchez (2010). *Comparison of Single and Sequential Extraction Procedures for the Study of Rare Earth Elements. Remobilisation in Different Types of Soils*. Analytica Chimica Acta, 662:128-136.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Muntau, H. and Ph. Quevauviller (2000). *Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn in sediment (CRM 601) following the modified BCR-sequential extraction (three-step) procedure*. BCR Information. Reference Materials Report. EUR 17554 EN.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C.M., Ure, A.M. and Ph. Quevauviller (1999). *Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the Certification of new Sediment and Soil Reference Materials*. J. Environ. Monit., 1:57-61.
- Rayner-Canhaw, G. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva*. 2º edic. Pearson Educación, México.
- Reemtsma, T., Weiss, S., Mueller, J., Petrovic, M., González, S., Barcelo, D., Ventura, F. and T.P. Knepper (2006). *Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: a European perspective*. Environ. Sci. Technol., 40:5451-5458.
- Rizkalla, E.N. and G.R. Choppin (1983). *Nuclear Magnetic Resonance Study of Ethylenediaminetetrakis(methylenephosphonic acid) and some Metal Complexes*. Inorg. Chem., 22:1478-1482.

- Rizkalla, E.N. (1983). *Metal chelates of phosphonate containing ligands*. Rev. Inorg. Chem., 5:223-304.
- Rizkalla, E.N., Zaki, M.T.M. and M.I. Ismail (1980). *Metal Chelates of Phosphonate-Containing Ligands*. V. Talanta, 27:715-719.
- Robinson, G.W. (1922). *A new method for the mechanical analysis of soils and other dispersions*. J. Agric. Sci., 12:306-321.
- Ron, M. y T. Loewy (2006). *Micronutrientes del SO bonaerense y cereales de invierno*. En Micronutrientes en la agricultura. 1º Ed. Asoc. Argentina de la Ciencia del Suelo. 300pp.
- Sahuquillo, A., López Sánchez, J.F., Rubio, R. and G. Rauret (1995). *Extractable Chromium Determination in Soils by AAS*. Microchim. Acta, 119:251-258.
- Sahuquillo, A., Rauret, G., López Sánchez, J.F., Rubio, R., Thomas, R.P., Davidson, C.M. and A.M. Ure (1999). *Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure*. Anal. Chim. Acta, 382:317-327.
- Sahuquillo, A., Rigol, A. and G. Rauret (2003). *Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments*. Trends Anal. Chem., 22(3):152-159.
- Sánchez, R., Pezzola, N. y J.V. Cepeda (1998). *Caracterización edafoclimática del área de influencia del INTA E.E.A. Hilario Ascasubi*. Boletín de divulgación Nº 18.
- Sawada, K., Araki, T. and T. Suzuki (1987). *Complex Formation of Amino Polyphosphonates. 1. Potentiometric and nuclear magnetic resonance studies of Nitriлотris(methylenephosphonate) complexes of alkaline earth metal ions*. Inorg. Chem., 26:1199-1204.
- Sawada, K., Araki, T., Suzuki, T. and K. Doi (1989). *Complex Formation of Amino Polyphosphonates. 2. Stability and Structure of Nitriлотris(methylenephosphonate) Complexes of the Divalent Transition-Metal Ions in Aqueous Solution*. Inorg. Chem., 28:2687-2688.
- Schwarzenbach, G., Ackermann, H. and P. Ruckstuhl (1949). *New derivate der iminodiessigsäure und ihre Erdal kalikomplexe*. Helv. Chim. Acta, 32:1175-1186.
- Schwertmann, U. (1973). *Use of oxalate for Fe extraction from soils*. Can. J. Soil Sci., 53:244-248.
- Serie U.S. Geological Survey-Bulletin 1563 (1980).
- Shuman, L. M. (1991). *Chemical forms of Micronutrients in Soils*. In Micronutrients in Agriculture. (Book Series 4), pp.113-144. Mortvedt, J.J, Cox, F.R., Shuman, L.M., M.R. Welch (Eds.) SSSA, Madison, Wisconsin, USA.
- Sillampää, M. (1982). *Micronutrients and the nutrient status of soils: A global study*. Ed. FAO. Soil Bulletin 48. Roma. Italia. 444 pp.
- Sillampää, M. (1997). *Environmental fate of EDTA and DTPA*. Rev. Environ. Contam. Toxicol., 152:85-111.
- Sillén, L.G. and A.E. Martell (1971). *Stability constants of metal-ion complexes. Special Publications 25, Supplement 1*. The Chemical Society, Burlington House, London.
- Skoog, D. and D. West (1983). *Fundamentos de Química Analítica*. 2º ed. Ed. Reverté. 957 pp.
- Soil Survey Staff-USDA (1999). *Soil Taxonomy: A Basic System for Classifying Soils*. Agriculture Handbook 436, 863 pp.
- Solutia (2005). Boletín Técnico.

- Soulages, O.E., Acebal, S.G., Grassi, R.L. y B.M. Vuano (1997). *Ácido nitrilotri-(metilénfosfónico) como agente de extracción de elementos menores en suelos*. An. Asoc. Quím. Arg., 85:261-268.
- Sparks, D. (2003). *Environmental Soil Chemistry*. 2<sup>nd</sup> Ed. Academic Press. Elsevier Science. 352 pp.
- Sposito, G. (1989). *The Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press. London, United Kingdom, 227 pp.
- Sposito, G., Lund, L.J. and A.C. Chang (1982). *Trace Metal Chemistry in Arid-zone Field Amended with Sewage Sludges: I Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid Phases*. Soil Sci. Soc. Am. J., 46(2):260-264.
- Steber, J. and P. Wierich (1987). *Properties of aminotris(methylenephosphonate) affecting its environmental fate: degradability, sludge adsorption, mobility in soils and bioconcentration*. Chemosphere, 16:1323-1337.
- Stolzy, L.H. and W.A. Jury (1982). *Soil Physics*. In V.S. Kilmer: Handbook of Soils and Climate in Agriculture, CRC Series in Agriculture. CRC Florida. pp. 131-158.
- Stone, A.T., Knight, M.A. and B. Nowack (2002). *Speciation and Chemical Reactions of Phosphonate Chelating Agents in Aqueous Media*. pp. 59-94. Chemicals in the Environment. Lipnick R. Edit. American Chemical Society.
- Tantayakom, V., Sreethawong, T., Scott Fogler, H., de Moraes, F.F. and S. Chavadej (2005). *Scale inhibition study by turbidity measurement*. J. of Colloid and Interf., 284:57-65.
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.G., Muntau, H., Van Leeuwen, H.P. and R. Lobinski (2000). *Guidelines for Terms related to chemical speciation and fractionation of Elements-Definitions. Structural Aspects and Methodological Approaches*. Pure Appl. Chem., 72(8):1453-1470.
- Ternan, J.L., Fitzjohn, C. and A.G. Williams (1998). *Soil moisture variability in a semi-arid gully catchment: implications for runoff and erosion control*. Catena, 32(1): 55-70.
- Tessier, A., Campbell, P.S.C. and M. Bisson (1979). *Sequential Extraction Procedure for the Speciation in River Sediments*. Anal. Chem., 51:844-851.
- Tomson, M.B., Kan, A.T. and J.E. Oddo (1994). *Acid/base and metal complex solution chemistry of the polyphosphonate DTPMP versus Temperature and Ionic Strength*. Langmuir, 10:1442-1449.
- Torres Sánchez, R.M. and S. Falasca (1997). *Specific surface area and surface charges of some argentinian soils*. Z. Pflanz. Bodenk., 160:223-226.
- Trierweiler, J.F. and W.L. Lindsay (1969). *EDTA-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Soil test for zinc*. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 33:49-54.
- Ure, A. M. (1996). *Single Extraction Schemes for Soil Analysis and Related Applications*. Sci. Total Environ., 178:3-10.
- Ure, A.M., Quevauviller, Ph., Muntau, H. and B. Griepink (1993). *Speciation of heavy metals in soils and sediments*. Int. J. Environ. Anal. Chem., 51:135-141.
- Van Raij, B. (1991). *Geoquímica de micronutrientes de "Micronutrientes na Agricultura"*. Edit. Ferreira y Pessoa Da Cruz. Brasil. 100 pp.
- Walkley, A. (1946). *A critical examination of rapid method for determining organic carbon in soils. Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents*. Soil Sci., 63:251-263.
- Wang, K.H., McSorley, R. and R.N. Gallaher (2004). *Relationship of soil management history and nutrient status to nematode community structure*. Nematologica, 34:83-95.

- Wells, A.F. (1984). *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford University Press. Oxford. 1382 pp.
- Westerback, S., Rajan, K.S. and A.E. Martell (1965). *New multidentate ligands. III Amino acid containing methylene phosphonate groups*. Journal of American Chemical Society, 87:2567-2572.
- Whalley, C. and A. Grant (1994). Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediments. *Anal. Chim. Acta*, 29:287-293.
- White, J.G. and R.J. Zasoski (1999). *Mapping Soil Micronutrients*. Field Crops Research, 60,11-26.
- Wiersma, D., Van Goor, B. J. and N.G. Van der Veen (1986). *Cadmium, Lead, Mercury and Arsenic Concentrations in Crops and Corresponding Soils in The Netherlands*. J. Agric. Food Chem., 34:1067-1074.
- Wild, A. and L.H.P. Jones (1992). *Nutrición mineral de las plantas cultivadas*. De "Condiciones del suelo y desarrollo de las plantas según Russell". Edic. Mundi-Prensa. Madrid. 1045 pp.
- Wolf, B. (1982). *An improved universal extracting solution and its use for diagnosing soil fertility*. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 13(12):1005-1033.
- Wolf, K. and P.A. Gilbert (1992). *EDTA-Ethylenediaminetetraacetic acid*. In The Handbook of Environmental Chemistry (Ed. Hutzinger, O.) 3, Part F, 243-259.
- Wolt, J. (1994). *Soil Solution Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. New York. 345pp.
- Zalba, P. (1989). *Efectos del riego con agua salinizada sobre el suelo y los cultivos del valle Inferior del Río Colorado* (Buenos Aires) Tesis Magister en Ciencias del Suelo. Universidad Nacional del Sur.
- Zenobi, M.C., Hein, L.E. and E.H. Rueda (2005). *The effect of 1-hydroxyethane-(1,1-diphosphonic acid) on the adsorptive partitioning of metal ion onto  $\gamma$ -AlOOH*. J. of Colloid and Interface Sci., 284(2):447-454.
- Zenobi, M.C. (2008). *Estudio de las reacciones superficiales de ligandos fosfónicos en el sistema óxido de aluminio-solución y su influencia en la movilidad de metales pesados*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. Bahía Blanca. Argentina.