

Resumen

En este trabajo se estudió la capacidad complejante de algunos ácidos fosfónicos y aminopolifosfónicos en la extracción de elementos esenciales Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y 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}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 Cu^{2+} por la materia orgánica; el Fe^{3+} por la fracción residual mineral y los óxidos y oxohidróxidos; mientras que, los iones Zn^{2+} y 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 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} and 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}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 Cu^{2+} was preferentially associated with organic matter; Fe^{3+} was primarily held in the residual mineral fraction, and oxides/oxyhydroxides, and Zn^{2+} y 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 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} and 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.