

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la interacción de diferentes herbicidas con los componentes inorgánicos y orgánicos del suelo. Como componentes inorgánicos se utilizaron óxidos metálicos y arcillas minerales, mientras que partículas de ácidos húmicos fueron utilizadas como representantes de la materia orgánica del suelo. Inicialmente, se realizó la caracterización química y estructural de los sólidos mencionados mediante el uso técnicas tradicionales, tales como la determinación del área superficial, espectroscopia UV-visible e infrarroja, ^{13}C -RMN, difracción de rayos X y titulaciones potenciométricas ácido-base. Una vez realizada la caracterización de los sólidos, se implementaron diferentes procesos como ser disolución, adsorción y degradación para evaluar el tipo interacción que mantienen estos contaminantes con ambos tipos de componentes presentes en los suelos.

A partir de experimentos de cinética de disolución en diferentes condiciones experimentales se determinó que la velocidad de disolución de las partículas de ácido húmico es fuertemente dependiente del pH y del tipo y concentración de sustancias en la solución disolvente. Sustancias complejantes, como los carboxilatos y otras moléculas con propiedades ligantes aceleran la disolución. Especies catiónicas, como los cationes divalentes de Mg, Ca, Sr y Ba, por el contrario, desaceleran significativamente la disolución. La estabilidad de las moléculas de ácido húmico en la fase sólida parece estar principalmente controlada por la presencia de cationes metálicos, los cuales impiden un rápido pasaje a solución de las mismas. Estos cationes metálicos inorgánicos serían, conjuntamente con los óxidos metálicos, los que mantienen de manera bastante insoluble a las sustancias húmicas en medios naturales, impidiendo su rápida movilización en el ambiente.

La capacidad de los herbicidas de aumentar o disminuir la velocidad de disolución de ácidos húmicos puede ser interpretada de la misma manera. Por un lado, herbicidas aniónicos tales como el 2,4-D o el glifosato, con propiedades ligantes, producen un aumento significativo en la velocidad de disolución debido a que pueden debilitar las fuerzas atractivas que mantienen unidas a las moléculas de ácido húmico en la fase sólida y/o coordinarse con las impurezas metálicas presentes. Por otro lado, el herbicida catiónico paraquat produce una disminución en

la velocidad de disolución de las partículas húmicas a pH alcalino, debido a interacciones electrostáticas entre el herbicida y los grupos funcionales (carboxílicos y fenólicos) presentes en el ácido húmico, mimetizando el accionar de los cationes metálicos. A pH menores a 7, en cambio, el paraquat favorece la disolución de estas partículas, posiblemente debido a una interacción hidrofóbica con las moléculas de húmico localizadas en la superficie de las partículas.

A través de estudios de adsorción en condiciones de equilibrio se pudo determinar que el paraquat no se adsorbe apreciablemente en goethita. Esto es debido a la repulsión electrostática que existe entre el herbicida catiónico y la superficie del óxido, el cual está cargado positivamente en condiciones naturales de pH, temperatura y fuerza iónica. Sin embargo, la presencia de ácidos húmicos previamente adsorbidos sobre la superficie de la goethita induce la adsorción del paraquat, debido principalmente a la interacción directa entre el herbicida y los grupos funcionales cargados negativamente del ácido húmico.

Finalmente, las arcillas minerales afectan significativamente la velocidad de degradación del herbicida metsulfurón metil, especialmente a pH ácidos. A pH 3 se produce una fuerte adsorción del herbicida en Na- y/o Fe-montmorillonita, disminuyendo fuertemente la velocidad de degradación del mismo. Esta desactivación en la degradación aumenta marcadamente con la concentración de arcilla y disminuye con el pH. Los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-visible además permitieron determinar que ambas arcillas no modifican el orden cinético de reacción del metsulfurón metil, siendo de primer orden al igual que en la degradación química en solución acuosa a las mismas condiciones de pH y fuerza iónica.

SUMMARY

This work presents a study of the interaction of different pesticides with inorganic and organic soil components. Metal oxides and clay minerals were used as inorganic materials whereas humic acid particles were used as representatives of the soil organic matter. The chemical and structural characterization of the mentioned solids were performed by using traditional techniques, such as surface area measurements, UV-visible, infrared and ^{13}C -NMR spectroscopies, X-ray diffraction, and acid-base potentiometric titrations. Once the characterization of the solids was performed, different processes, such as dissolution, adsorption and degradation, were implemented in order to evaluate the type of interaction between these pollutants and both types of soil components.

Dissolution kinetic experiments under different experimental conditions revealed that the dissolution rate of humic acid particles is strongly dependent on pH and on both the type and concentration of substances in the dissolving solution. Complexing substances, such as carboxilates and other molecules, accelerate the dissolution. Cationic species such as divalent Mg, Ca, Sr and Ba cations, on the contrary, significantly decrease the dissolution rate. The stability of humic acid molecules in the solid phase seems to be mainly controlled by the presence of metal cations, which prevent a rapid release to the solution. These inorganic metal cations, together with metal oxides, are responsible for the low and slow dissolution of humic substances in natural systems, preventing their rapid mobilization in the environment.

The ability of herbicides to increase or decrease the dissolution rate can be interpreted in the same way. On one hand, anionic herbicides with complexing properties such as 2,4-D or glyphosate, produce a significant increase on the dissolution rate because they can weaken the attractive forces which hold humic acid molecules together in the solid phase and/or may coordinate the metallic impurities. On the other hand, the cationic herbicide paraquat decreases the dissolution rate of humic particles at alkaline pH, because of electrostatic interactions between the herbicide and functional groups (carboxylic and phenolic groups) present in the humic molecules, resembling the behavior of metal cations. At pH

lower than 7, instead, paraquat favors the dissolution of these particles, possibly because of hydrophobic interactions with the humic molecules located at the surface of the particles.

Adsorption studies under equilibrium conditions showed that paraquat does not appreciably adsorb onto goethite. This is because of the electrostatic repulsion existing between the cationic herbicide and the oxide surface, which is positively charged in natural conditions. However, the presence of humic acid previously adsorbed on the goethite surface induces paraquat adsorption, mainly because of the direct interaction between the herbicide and the negatively-charged functional groups of the humic acid.

Finally, clay minerals significantly affect the degradation rate of the herbicide metsulfuron methyl, especially at acid pH. The herbicide adsorbs on Na- and/or Fe-montmorillonite at pH 3, strongly decreasing its degradation rate. This deactivation in the degradation increases with the clay concentration and decreases with pH. Results obtained by UV-visible spectroscopy also show that the presence of clays does not modify the kinetic order (first order) of the degradation reaction, which is equal to that obtained for chemical degradation in aqueous solution.