

La corteza terrestre puede ser imaginada como un enorme lecho reactivo que contiene miles de millones de kilómetros cuadrados de superficie de minerales. Buena parte de esta superficie está en contacto con el agua y las sustancias que están disueltas en ella, y en esa zona de contacto ocurren variados procesos físicos y químicos de relevancia ambiental. Por lo tanto, es importante estudiar cómo las interacciones en estas interfaces influyen o controlan la especiación, movilidad, transporte y distribución de sustancias de interés ambiental como los iones fosfato, el herbicida glifosato (Gli) y los ácidos húmicos (AH). Luego de una introducción general en los **Capítulos 1 y 2**, en el **Capítulo 3** se investigó los efectos del AH en la adsorción/desorción de Gli en goeïta mediante isotermas de adsorción y espectroscopia FTIR-ATR. Estos estudios revelaron que la adsorción del Gli es fuertemente disminuida por las moléculas de AH. El efecto opuesto no se observó: la adsorción de AH no se ve afectada por la presencia de Gli. La presencia de AH en la superficie reduce de forma considerable la velocidad de adsorción y desorción de Gli. En el **Capítulo 4** se estudió la cinética de desorción del Gli en goeïta por medio de espectroscopia FTIR-ATR usando una celda de flujo. Los resultados mostraron que la velocidad de desorción del Gli casi no cambió ni con la concentración ni con el tipo de ligando entrante. Los resultados permitieron inferir datos importantes sobre el mecanismo de la reacción, concluyéndose que la velocidad de desorción es controlada principalmente por el rompimiento del enlace Fe-Gli; a través de un proceso de tipo disociativo o intercambio disociativo. En el **Capítulo 5** se presenta un estudio por espectroscopia FTIR-ATR de la especiación de fosfato adsorbido en goeïta a diferentes pH y cubrimientos superficiales. Los resultados mostraron un comportamiento diferente en dos grupos de bandas, lo cual indica que las mismas pertenecen a dos complejos superficiales distintos. Se hicieron cálculos con el modelo de complejación CD-MUSIC y los resultados que ajustaron mejor se obtuvieron asumiendo que los complejos superficiales corresponden con las especies mononuclear monodentado protonado (MMH) y mononuclear monodentado diprotonado (MMH<sub>2</sub>). En el **Capítulo 6** se presentan las conclusiones finales de esta tesis doctoral.

## LA REACTIVIDAD DE LA SUPERFICIE DE MINERALES. INTERACCIÓN CON IONES DE RELEVANCIA AMBIENTAL





UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

La reactividad de la superficie de minerales. Interacción con iones  
de relevancia ambiental

Manuel Arroyave

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2018



## PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre el 30 de junio de 2013 y el 17 de noviembre de 2017, bajo la dirección del Dr. Marcelo Avena.

Qco. Manuel Arroyave



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación  
Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 9/03/2018,  
mereciendo la calificación de sobresaliente 10  
(sobresaliente diez)



## **AGRADECIMIENTOS**

Muchas personas a quienes agradecer este logro... en primer lugar agradezco a **Dios**, de la mano de Él todo es posible.

A mi director el **Dr. Marcelo Avena** por su paciencia, buena disposición e intachable profesionalismo, toda mi admiración para él. También quiero agradecer a la **Dra. Graciela Zanini** que como dije en muchas ocasiones, así no fuera mi codirectora oficialmente, siempre la vi como tal, constantemente estuvo en este proceso de formación acompañándome, aconsejándome y brindándome de su tiempo y conocimiento.

Quiero agradecer a mis Padres, **Yolanda Rodriguez** y **José Berardo Arroyave** por el amor e incondicional apoyo en todos mis proyectos. A mi hermano **Jhon Jemay Córdoba** por ser como un segundo padre y especialmente por mantenerme vivo en los recuerdos de mi sobrino **Nicolás Córdoba**.

A **mis compañeros** de trabajo por su amabilidad, buena disposición y hospitalidad. A todos los docentes e investigadores de la Universidad Nacional del Sur que aportaron brindándome su experiencia y conocimiento.

Quiero dar un agradecimiento general a todos **mis amigos**, tanto a los que tengo en Colombia como a los que hice durante estos últimos 5 años en la Argentina, también a mis conocidos y personas que de algún u otro modo ayudaron a lograr este objetivo.

Por último pero no menos importante agradecer a la **Argentina** por permitirme formarme como Doctor, es un sueño hecho realidad. A la vida por permitirme vivir esta experiencia, ahora tengo dos países de los cuales sentirme orgulloso, Colombia que me vio nacer y Argentina que me vio crecer a nivel profesional y también como persona, soy afortunado al poder decir que tengo dos hogares, dos lugares en el mundo donde me siento como en casa.





*A Dios...*



*“Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar  
lo que nadie más ha pensado”*

*Albert Szent-Györgyi*



## **RESUMEN GENERAL**

La corteza terrestre puede ser imaginada como un enorme lecho reactivo que contiene miles de millones de kilómetros cuadrados de superficie de minerales. Buena parte de esta superficie está en contacto con el agua y las sustancias que están disueltas en ella, y en esa zona de contacto ocurren variados procesos físicos y químicos de relevancia ambiental. Por lo tanto, es importante estudiar cómo las interacciones en estas interfaces influyen o controlan la especiación, movilidad, transporte y distribución de sustancias de interés ambiental como los iones fosfato, el herbicida glifosato (Gli) y los ácidos húmicos (AH).

Luego de una introducción general en los **Capítulos 1 y 2**, en el **Capítulo 3** se investigó los efectos del AH en la adsorción/desorción de Gli en goetita mediante isotermas de adsorción y espectroscopía FTIR-ATR. Estos estudios revelaron que la adsorción del Gli es fuertemente disminuida por las moléculas de AH. El efecto opuesto no se observó: la adsorción de AH no se ve afectada por la presencia de Gli. La presencia de AH en la superficie reduce de forma considerable la velocidad de adsorción y desorción de Gli.

En el **Capítulo 4** se estudió la cinética de desorción del Gli en goetita por medio de espectroscopía FTIR-ATR usando una celda de flujo. Los resultados mostraron que la velocidad de desorción del Gli casi no cambió ni con la concentración ni con el tipo de ligando entrante. Los resultados permitieron inferir datos importantes sobre el mecanismo de la reacción, concluyéndose que la velocidad de desorción es controlada principalmente por el rompimiento del enlace Fe-Gli, a través de un proceso de tipo disociativo o intercambio disociativo.

En el **Capítulo 5** se presenta un estudio por espectroscopía FTIR-ATR de la especiación de fosfato adsorbido en goetita a diferentes pH y cubrimientos superficiales. Los resultados mostraron un comportamiento diferente en dos grupos de bandas, lo cual indica que las mismas pertenecen a dos complejos



superficiales distintos. Se hicieron cálculos con el modelo de complejación CD-MUSIC y los resultados que ajustaron mejor se obtuvieron asumiendo que los complejos superficiales corresponden con las especies mononuclear monodentado protonado (MMH) y mononuclear monodentado diprotonado (MMH<sub>2</sub>).

En el **Capítulo 6** se presentan las conclusiones finales de esta tesis doctoral.





## **ABSTRACT**

The earth's crust can be imagined as a large reactive cap with a mineral surface of billions square kilometers. A large part of this surface is in contact with water and dissolved substances, and thus different physical-chemical processes environmentally relevant occur on it. Therefore, it is important to study how the interfacial interactions affect or control the speciation, mobility, transport and distribution of substances of environmental interest such as phosphorus, glyphosate herbicide (Gly) and humic acids (HA).

After a general introduction in **Chapters 1** and **2**, the effects of HA on the adsorption/desorption of Gly in goethite through adsorption isotherms and ATR-FTIR spectroscopy, are investigated in **Chapter 3**. The studies revealed that Gly adsorption is strongly diminished by HA molecules. The opposite effect was not seen: the adsorption of HA is not affected by the presence of Gly. The presence of HA on the surface considerably reduces the adsorption and desorption rate of Gly.

The desorption kinetics of Gly from goethite was studied in a flow cell using ATR-FTIR spectroscopy and the results were discussed in **Chapter 4**. As can be seen, Gly desorption rate can hardly be changed with either the concentration or the type of entering ligands. The results allowed to infer important data about the mechanism of the reaction, and consequently, that the desorption rate was mainly a result of the breakage of Fe-Gly bond through a dissociative process or dissociative exchange.

An ATR-FTIR spectroscopy study of the speciation of phosphate adsorbed on goethite at different pH and surface coverages is presented in **Chapter 5**. The results showed a different behavior of two groups of bands which belong to two different surface complexes. Calculations were made with the CD-MUSIC complexation model and the best fit was obtained assuming that the surface complexes correspond to the monodentate mononuclear monoprotonated



complex (MMH) and the monodentate mononuclear diprotonated complex (MMH<sub>2</sub>).

The conclusions of this doctoral thesis are presented in **Chapter 6**.

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

Director: Dr. Marcelo Avena



## **ÍNDICE**

<b>Capítulo 1. Introducción general</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción	2
1.2. Relevancia del problema	6
1.3. Objetivos de la tesis	8
1.3.1. Objetivo general	8
1.3.2. Objetivos específicos	8
1.4. Bibliografía	9
<b>Capítulo 2. Descripción y caracterización general de los sistemas estudiados</b>	<b>12</b>
2.1. Introducción	13
2.2. Goetita. Descripción general, síntesis y caracterización	13
2.2.1. Síntesis y caracterización	17
2.3. Glifosato	26
2.4. Fósforo	29
2.4.1. Fósforo como fertilizante	32
2.5. Ácido Húmico	33
2.5.1. Extracción de las sustancias húmicas	36
2.6. Espectroscopia FTIR: Reflectancia total atenuada (ATR)	38
2.7. Bibliografía	42



**Capítulo 3. Efecto del ácido húmico en el comportamiento de adsorción-desorción de glifosato en goetita. Isotermas y cinética** 49

Resumen	50
3.1. Introducción	51
3.2. Procedimiento	52
3.2.1. Isotermas de adsorción de Gli y AH	52
3.2.2. Experimentos de Movilidad electroforética	53
3.2.3. Medidas de FTIR-ATR	54
3.2.3.1. Adsorción de Gli sobre goetita en presencia de AH adsorbido	55
3.2.3.2. Desorción de Gli por adición de AH a la solución	55
3.2.3.3. Fundamento teórico	56
3.3. Resultados y discusión	57
3.3.1. Isotermas de adsorción de Gli y AH	57
3.3.2. Experimentos de Movilidad electroforética	61
3.3.3. Medidas de FTIR-ATR	62
3.3.3.1. Adsorción de Gli sobre goetita en presencia de AH adsorbido	65
3.3.3.2. Desorción de Gli por adición del AH a la solución	68
3.3.3.3. Ley de velocidad para la desorción de Gli	71
3.4. Conclusiones	75
3.5. Bibliografía	77

**Capítulo 4. Efecto del ligando entrante en la velocidad de desorción de glifosato desde goetita. Algunos indicios sobre el mecanismo de desorción** 79

Resumen	80
4.1. Introducción	81
4.2. Procedimiento	83
4.2.1. Isotermas de adsorción	83





<b>4.2.2. Cinética de adsorción-desorción de Gli</b>	<b>83</b>
<b>4.3. Resultados y discusión</b>	<b>85</b>
<b>4.4. Conclusiones</b>	<b>99</b>
<b>4.5. Bibliografía</b>	<b>100</b>
<b>4.6. Material suplementario</b>	<b>102</b>
<b>Capítulo 5. Titulaciones superficiales FTIR-ATR: Estudio de complejos de esfera interna de fosfato en goetita</b>	<b>104</b>
Resumen	105
<b>5.1. Introducción</b>	<b>107</b>
<b>5.2. Procedimiento</b>	<b>110</b>
<b>5.2.1. Isotermas de adsorción</b>	<b>110</b>
<b>5.2.2. Estudios de desorción en "batch"</b>	<b>111</b>
<b>5.2.3. Movilidad electroforética</b>	<b>112</b>
<b>5.2.4. Estudios FTIR-ATR</b>	<b>112</b>
<b>5.3. Resultados y discusión</b>	<b>114</b>
<b>5.3.1. Adsorción/Desorción en "Batch"</b>	<b>114</b>
<b>5.3.2. Titulaciones FTIR- ATR de fosfato en solución</b>	<b>119</b>
<b>5.3.3. Titulaciones FTIR-ATR de fosfato adsorbido</b>	<b>122</b>
<b>5.4. Conclusiones</b>	<b>128</b>
<b>5.5. Bibliografía</b>	<b>129</b>
<b>Capítulo 6. Conclusiones finales</b>	<b>130</b>



# ***CAPÍTULO 1***

## ***INTRODUCCIÓN***

## 1.1. INTRODUCCIÓN

La corteza terrestre puede ser imaginada como un enorme lecho reactivo que contiene miles de millones de kilómetros cuadrados de superficie de minerales. Buena parte de esta superficie está en contacto con el agua y las sustancias que están disueltas en ella, y en esa zona de contacto (la interfaz sólido-solución acuosa o interfaz mineral-solución acuosa) ocurren variados procesos físicos y químicos de relevancia ambiental. Por lo tanto, es importante estudiar cómo las interacciones en estas interfaces influyen o controlan la especiación, movilidad, transporte y distribución de sustancias de interés ambiental como los iones fosfato, el herbicida glifosato (Gli) y los ácidos húmicos (AH).

El fósforo es un nutriente, no es tóxico, pero es el principal responsable del proceso de eutrofización de cuerpos de agua dulce (Klapper, 1991) que afecta a la mayoría de los reservorios de agua para potabilización en las zonas templadas de Argentina. Los pesticidas son otras de las sustancias cuyo comportamiento en el ambiente necesita ser estudiado, son bien conocidos los beneficios que los pesticidas han brindado a la producción agrícola, pero es importante resaltar que solamente una parte de lo que se aplica ejerce su función, el resto es distribuido en el ambiente (Lagaly, 2001; Sparks, 2003; Jonsson et. al., 2008; Grandcoin et. al., 2017; Maqueda et. al. 2017; Okada et. al. 2017).

El glifosato, N-(fosfonometil) glicina, es un herbicida de amplio espectro usado en agricultura para el control de diferentes malezas. En el año 2017, por ejemplo, en el país se aplicó glifosato en más de 28 millones de hectáreas, volcando a los suelos más de 300 millones de litros de glifosato cada año, cantidad que correspondió al 64% del total de pesticidas aplicados (Infobae, 2017). Como consecuencia de su intensa utilización, el glifosato ha sido encontrado en suelos y cuerpos de aguas superficiales, generando un creciente interés científico por el estudio de su comportamiento en ambientes naturales y constituyentes del suelo (Peruzzo et al., 2008; Aparicio et al., 2013; Pessagno et al., 2008; Sanchis, 2012).



Tal como ocurre con la mayoría de los pesticidas, el comportamiento del glifosato en sistemas naturales está fuertemente influido por procesos de adsorción-desorción en minerales (Borggaard y Gimsing, 2008; Albers et al., 2009), particularmente en óxidos e hidróxidos de hierro debido a la gran afinidad del glifosato por la superficie de estos minerales y por la abundancia de los mismos en suelos y sedimentos (Sheals et al., 2002; Gimsing y Borggaard, 2004; Arroyave et. al., 2017). Esta afinidad es principalmente consecuencia de la presencia del grupo fosfonato que posee la molécula de glifosato. El grupo fosfonato es un buen ligando donador de electrones y hace que la molécula de glifosato se adsorba por medio de reacciones de complejación superficial. En estas reacciones, el grupo fosfonato se coordina a los cationes Fe(III) de la superficie generando complejos superficiales de esfera interna y desplazando a moléculas de agua o iones hidroxilo coordinados al hierro. Estudios por espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) (Barja y Dos Santos, 2005; Sheals et al., 2002; Abdala et. al., 2015a; Abdala et. al., 2015b; Waiman et. al., 2013; Waiman et. al., 2016) y cálculos teóricos (Tribe et al., 2006) confirman la existencia de estos complejos, aunque la estructura de los mismos no ha sido todavía definitivamente dilucidada.

En ambientes naturales, la adsorción de glifosato en minerales es afectada por la presencia de otras sustancias tales como otros pesticidas, iones, materia orgánica del suelo, fertilizantes, surfactantes, etc. Es conocido que los iones fosfato (y sus especies protonadas, dependiendo del pH del medio) afectan significativamente la adsorción de glifosato (Dion et al., 2001; Waiman et. al., 2013; Waiman et. al., 2016). El fosfato es un macronutriente para plantas y es frecuentemente utilizado como fertilizante. En el 2015 por ejemplo, en la Argentina, se aplicaron en cultivos de trigo, cebada, maíz, sorgo, girasol y pasturas, un total de 1082740 toneladas de fertilizantes fosfatados. También se aplicaron un total de 13331 toneladas de fertilizantes fosforados en otros cultivos como frutales, cítricos, papa, caña, tabaco y arroz (Fertilizar, 2015). Se estima que en nuestro país se utilizan, en promedio, alrededor de 40 kg/hectárea de fertilizantes en cultivos de cosecha. Así mismo, se espera que

para el año 2020 su utilización se triplique, con respecto a lo que se usa actualmente (Oliverio, 2014).

Como ocurre con el glifosato, el fosfato es un buen ligando donador de electrones y se adsorbe en la superficie de la goetita y otros minerales formando complejos de esfera interna (Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990; Luengo et al., 2006; Waiman et al., 2016). Hay estudios que muestran que el fosfato y el glifosato compiten por los mismos sitios de adsorción en goetita (Waiman et. al., 2013; Waiman et al., 2016). Esta competencia es altamente probable debido a las similitudes entre la reactividad del fosfato y el grupo fosfonato del glifosato, lo que implica que el fosfato puede jugar un papel preponderante en determinar la biodisponibilidad y destino del glifosato en la naturaleza. Aunque existe información de tipo macroscópico (isotermas de adsorción principalmente) en la literatura científica acerca de la competencia entre fosfato y glifosato, existen pocos trabajos con información a nivel espectroscópico/molecular sobre la misma. Estos trabajos muestran por espectroscopía FTIR-ATR que el fosfato es capaz de desplazar al glifosato de los sitios de adsorción y movilizarlo en el medio acuoso (Waiman et al., 2013; Waiman et. al., 2016).

Otros competidores importantes del glifosato por los sitios de adsorción son los AH. Ellos son componentes muy activos de la materia orgánica del suelo y se adsorben fuertemente a la superficie de minerales. Los AH contienen muchos grupos funcionales en su estructura, principalmente carboxilatos y fenolatos, que son también capaces de formar complejos de esfera interna, compitiendo con el fosfato y el glifosato (Arroyave et. al., 2016; Arroyave et. al., 2017) por los sitios de adsorción. Hay reportes científicos que muestran la competencia entre fosfato y AH (Weng et al., 2008; Fu et. al., 2013; Hiemstra et. al., 2013). Sin embargo, hay muy poca información sobre competencia de glifosato con otras sustancias presentes en el suelo (Arroyave et. al., 2017), particularmente en cuanto a la competencia entre glifosato y ácidos húmicos (Arroyave et. al., 2016). Borggaard y Gimsing (2008) muestran que la adsorción de glifosato se relaciona negativamente con la materia orgánica del suelo, apuntando a un proceso competitivo. Sin embargo, Albers et al. (2009) informan lo contrario,

concluyendo que el glifosato se une a las fracciones de ácido húmico y ácido fúlvico. Mucho trabajo es todavía necesario en esta temática, tanto a nivel macroscópico para estudiar los posibles procesos de competencia, como a nivel espectroscópico/molecular para dilucidar las especies superficiales responsables de estos procesos.

Los estudios de adsorción de ligandos como glifosato, fosfato, arseniato, carbonato y de macromoléculas con propiedades ligantes como los AH se han llevado a cabo hasta no hace mucho tiempo a través de mediciones de adsorción en “batch” y la interpretación de los resultados se ha hecho generalmente mediante los llamados modelos de complejación superficial (Rahnemaie et al., 2007; Antelo et al., 2005; Mangold, 2013; Mangold et al., 2014). Con este tipo de modelos es posible postular una serie de reacciones entre los grupos reactivos de la superficie del mineral y la sustancia que se adsorbe con el objeto de lograr un entendimiento principalmente macroscópico del sistema. Estos modelos son y seguirán siendo muy útiles en química ambiental ya que son de fácil utilización y en muchos casos permiten predicciones aceptables de especiación en solución y en superficie de muchos compuestos de interés ambiental en condiciones variadas de pH, fuerza iónica y temperatura, predicciones que son muy útiles para comprender la movilidad ambiental de diferentes sustancias. Sin embargo, los modelos de complejación superficial muy a menudo ignoran detalles moleculares respecto de la estructura de los complejos superficiales y los sitios reactivos de la superficie, lo que puede generarles grandes limitaciones, especialmente a la hora de explicar y predecir el comportamiento de sistemas complejos donde varias sustancias compiten por los sitios de adsorción, ya que la competencia está fuertemente determinada por el tipo de sitios superficiales y la estructura de las especies adsorbidas (Hiemstra y Riemsdijk, 1999). Mientras más realista sea la descripción de la superficie y de las especies adsorbidas, más fiables serán los modelos.

Desde aproximadamente la década del 90 comienzan a estar disponibles técnicas espectroscópicas como ATR-FTIR, XPS y técnicas de sincrotrón que posibilitan en muchos casos la identificación de las especies superficiales que

se generan en el proceso de adsorción (Sposito, 2004). El advenimiento de estas técnicas ha permitido tener una perspectiva a nivel molecular de este proceso, lo que está llevando a una mejor comprensión de la reactividad de la interfaz mineral-solución acuosa, a un planteamiento más detallado y realista de los modelos de complejación superficial y a una mejora en las predicciones de los mismos. La espectroscopía ATR-FTIR se ha convertido en una técnica bastante común y accesible para estudios de relevancia ambiental de la interfaz mineral-solución acuosa. Las frecuencias vibracionales activas en el IR son altamente sensibles a las estructuras, estados de protonación y ambientes de coordinación del anión, y así, dan una excelente herramienta para determinar las composiciones y las estructuras del anión adsorbido en la interfaz. En la práctica, sin embargo, hay ciertas dificultades para asignar la estructura molecular del complejo a partir de sus frecuencias vibracionales. En muchos casos hay controversia sobre la interpretación de la estructura de los complejos superficiales, por ejemplo, si la unión del fosfato sobre la goetita es bi o monodentada (Persson et al., 1996; Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990; Abdala et. al., 2015a; Abdala et. al., 2015b; Krumani et. al., 2016; Boukemara et. al., 2016). Se han realizado diversos estudios para el caso de fosfato en óxidos de hierro, donde se observa que hay varios posibles complejos de esfera interna que se forman en la superficie dependiendo del pH del medio, siendo alguno de ellos los complejos monodentados y bidentados, tanto protonados como deprotonados (Kwon y Kubicki, 2004; Abdala et. al., 2015a; Abdala et. al., 2015b).

## 1.2. RELEVANCIA DEL PROBLEMA

Desde 1930, con las primeras aplicaciones de pesticidas como 2,4-D y el DDT, la utilización de pesticidas en la agricultura ha ido en continuo aumento. Los problemas de contaminación con pesticidas ya comenzaron a estudiarse desde hace varias décadas. El tema incrementó su importancia en los últimos años debido al crecimiento abrupto de nuevos sistemas de producción agrícola como la siembra directa, y es objeto de publicación en revistas de altísimo impacto (Lewis et al., 1999; Kaiser, 2004). La problemática no sólo concierne a la



comunidad científica sino que toda la población mundial está al tanto de este problema (La Nación, Buenos Aires, 2004; Le Monde, Francia, 2004; La Republica, Colombia, 2017; El blog de Patricio Eleisegui, 2017).

En la Argentina el glifosato es comercializado en formulaciones que poseen una concentración de alrededor de 0,2 moles de glifosato por litro de producto comercial. Para su aplicación en suelos de regiones agrícolas se diluye en entre 50 y 100 L de agua, por lo que la concentración de glifosato aplicado se encuentra entre 0,02 y 0,04 M. Estas concentraciones son verdaderamente elevadas y son más que capaces de saturar los sitios de adsorción de los óxidos de hierro. De hecho, concentraciones 100 veces inferiores a estas son suficientes para alcanzar la saturación superficial en goetita (Barja y Dos Santos, 2005; Arroyave et. al., 2016). La presencia por aplicaciones alternadas de glifosato como herbicida y fosfato como fertilizante, y teniendo en cuenta también otras sustancias que están naturalmente en el suelo como son los AH, el ácido cítrico, el sulfato, el agua, entre otros, producen seguramente importantes sustituciones de ligandos en la superficie de los minerales del suelo con sus consecuentes efectos en la movilidad de las sustancias involucradas.

Existen numerosos estudios de adsorción individual de fosfato y de glifosato en minerales y óxidos de hierro. Se demuestra que el glifosato posee una gran afinidad por la superficie de óxidos de hierro y minerales del suelo en un amplio intervalo de pH y fuerzas iónicas (Pessagno et al., 2008). También hay varios estudios de competencia entre glifosato y fosfato, donde se manifiesta el carácter competitivo de las dos sustancias (Gimsing y Borggaard, 2004). Hay además algunos trabajos donde se aplica FTIR que detecta la formación de complejos de esfera interna del glifosato (Jonsson et al., 2008). Sin embargo, no hay casi reportes acerca de la cinética del proceso de competencia, y menos aún de estudios cinéticos monitoreados espectroscópicamente (Waiman et al., 2013; Waiman et. al., 2016; Gimsing y Borggaard, 2004). La falta de información cinética y espectroscópica motiva el estudio de los procesos de sustitución de ligandos y competencia de estos en la superficie de óxidos de hierro.

Las interacciones entre los oxohidróxidos minerales y las macromoléculas orgánicas, tales como los AH, tienen también un papel importante en muchos medios naturales. En particular, las superficies de las partículas minerales que son componentes mayoritarios de suelos, sólidos en suspensión y sedimentos, pueden estar recubiertas parcialmente por materia orgánica natural (Esposito, 1984; O'Melia, 1989). Este recubrimiento puede alterar propiedades fisicoquímicas de dichas superficies, como por ejemplo su carga superficial, su estabilidad coloidal y su capacidad de adsorción con respecto a otras especies que se encuentran en disolución, como aniones y cationes que pueden actuar como nutrientes o contaminantes (Tipping y Higgins; 1982 y Hering, 1985).

### **1.3. OBJETIVOS DE ESTA TESIS**

#### **1.3.1. Objetivo general**

- Estudiar la adsorción/desorción de aniones orgánicos e inorgánicos sobre partículas de goetita en medios acuosos mediante la combinación de experimentos tipo "Batch" y la técnica espectroscópica FTIR-ATR.

#### **1.3.2. Objetivos específicos**

- Estudiar los efectos del AH en la adsorción/desorción de glifosato en goetita.
- Evaluar la cinética de los procesos antes mencionados.
- Cuantificar la cinética de desorción de glifosato utilizando diversas sustancias desorbentes como fosfato, citrato, sulfato, oxalato, AH, EDTA, tiocianato y agua.
- Calcular constantes de velocidad de desorción de glifosato en goetita a partir de los datos obtenidos anteriormente.
- Sugerir el mecanismo de desorción de glifosato en goetita.
- Dilucidar los diferentes complejos superficiales de fosfato en goetita a diferentes pH.

## 1.4. BIBLIOGRAFÍA

- Abdala, D.B., Northrup, P.A., Vicentin, F.C., Sparks, D.L., 2015a. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 15–21.
- Abdala, D.B., Northrup, P.A., Vicentin, F.C., Sparks, D.L., 2015b. *Journal of Colloid and Interface Science*, 437, 297–303.
- Albers, C. N., Banta, G.T., Hansen, P.E., Jacobsen, O.S., 2009. *Environ. Pollut.*, 157, 2865–2870.
- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., 2005. *J. Colloid Interface Sci.*, 285, 476–86.
- Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., *Chemosphere*, 93, 1866–1873.
- Arroyave, J.M., Waiman, C.V., Zanini, G.P., Avena, M.J., 2016. *Chemosphere*, 145, 34–41.
- Arroyave, J.M., Waiman, C.V., Zanini, G.P., W. Tan, Avena, M.J., 2017. *Environ. Chem.* <http://dx.doi.org/10.1071/EN17004>.
- Barja, B. C., Dos Santos Afonso, M., 2005. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 585–592.
- Borggaard, O.K., Gimsing, A.L., 2008. *Pest. Manage. Sci.*, 64, 441–456.
- Boukemara, L., Boukhalfa, C., Reinert, L., Duclaux, L., 2016. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(7), 2541–2550.
- D. Lewis, Garrison, A., Wommack, K., Whittemore, A., Steudler, P., Melillo, J., 1999. *Nature*, 401, 898–901.
- Dion, H. M., Harsh, J.B., Hill, H.H., 2001. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 249, 385–390.
- El blog de Patricio Eleisegui. *Literatura & Periodismo*, 2017. Encontrado en <http://el-galo.blogspot.com.ar/>
- Fertilizar, 2015. Consumo de fertilizantes en todos los cultivos. Encontrado en <http://www.fertilizar.org.ar>.
- Fu, Z., Wu, F., Song, K., Lin, Y., Bai, Y., Zhu, Y., Giesy, J.P., 2013. *Applied Geochemistry*, 36, 125–131.
- Gimsing, A. L., Borggaard, O.K., Sestoft, P., 2004. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1718–1722.
- Gimsing, A., Borggaard, O., Sestoft, P., 2004. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1718–1722.

- Grandcoin, A., Piel, S., Baurés, E., 2017. *Water Research*, 117, 187–197.
- Hering, J.G., 1995. *Adv. Chem. Ser.*, 244, 95–110.
- Hiemstra, T., Mia, S., Duhaut, P.-B., Molleman, B., 2013. *Environmental Science and Technology*, 47(16), 9182–9189.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W., 1999. *J. Colloid Interface Sci.*, 210, 182–193.
- Infobae, 2017. "Tengo el veneno del glifosato en la sangre". Encontrado en <http://www.infobae.com/economia/rse/2017/04/17/tengo-el-veneno-del-glifosato-en-la-sangre/>
- Jonsson, C., Persson, P., Sjoberg, S., Loring, J., 2008. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (7), 2464–2469.
- Jonsson, C.M., Persson, P., Sjöberg, S., Loring, J.S., 2008. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2464–2469.
- Kaiser, J., 2004. *Science*. 303, 1272–1273.
- Klapper, H., 1991. "Control of Eutrophication in Inland Water", Ediciones Ellis Horwood.
- Krumina, L., Kenney, J.P.L., Loring, J.S., Persson, P., 2016. *Chemical Geology*, 427, 54–64.
- Kwon, K., Kubicki, J., 2004. *Langmuir*, 20, 9249–9254.
- La Nación, Buenos Aires, 2004. <http://www.lanacion.com.ar/584296-la-crisis-del-agua-amenaza-al-mundo>.
- Lagaly, G., 2001. *Appl. Clay Sci.*, 18, 205–209.
- Le Monde, Francia, 2004.
- Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J., Avena, M., 2006. *J. Colloid Interface Sci.*, 300, 511–518.
- Mangold, J. E., Park C. M., Liljestrang H. M. & Katz L. E., 2014. *Journal of Colloid and Interface Science*, 418(15) 147–161.
- Mangold, Jeremiah, Dec., 2013 – completed all requirements during grace period in Aug, 2013, "Predicting Ion Adsorption onto the Iron Hydroxide Goethite in Single and Multi-Solute Systems". Ph.D. thesis. UT-Austin.
- Maqueda, C., Undabeytia, T., Villaverde, J., Morillo, E., 2017. *Science of The Total Environment*, 593–594, 787–795.
- O'Melia, C.R., 1989. *Colloids Surf.*, 39, 255–271.
- Okada, E., Costa, J.L., Bedmar, F., 2017, *Geoderma*, 263, 78–85.

- Oliverio, G., 2014. "Sustentabilidad de la Agricultura en Argentina". Seminario Fundación Producir Conservando.
- Organización de la Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), 2004. Uso de fertilizantes por cultivo en Argentina. 49 pp.
- Persson, P., Nilsson, N., Sjöberg, S., 1996. *J. Colloid Interface Sci.*, 177, 263–275.
- Peruzzo, P., Porta, A., Ronco, A.E., 2008. *Environ. Pollut.*, 156, 61–66.
- Pessagno, R., Torres Sánchez, R., Dos Santos Afonso, M., 2008. *Environm. Pollut.*, 153, 53–59.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W., 2007. *J. Colloid Interface Sci.*, 315, 415–425.
- Sanchís, J., Kantiani, L., Llorca, M., Rubio, F., Ginebreda, A., Fraile, J., Garrido, T., Farré, M., 2011. *Anal. Bioanal. Chem.*, 402(7), 2335–2345.
- Sheals, J., Sjöberg, S., Persson, P., 2002. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3090–3095.
- Sparks, D., 2003. Environmental Soil Chemistry, Ed. Academic Press, Londres.
- Sposito, G., 1984. The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press, New York.
- Sposito, G., 2004. The surface Chemistry of Natural Particles. Oxford University Press.
- Tejedor-Tejedor, M. I., Anderson, M. A., 1990. *Langmuir*, 6, 602–611.
- Tipping, E., Higgins, D.C., 1982. *Colloids Surf.*, 5, 85–92.
- Tribe, L., Kwon, K.D., Trout, C.C., Kubicki, J.D., 2006. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3836–3841.
- Waiman, C.V., Arroyave, J.M., Chen, H.; Tan, W., Avena, M.J., Zanini, G.P., 2016. *Colloids Surfaces A*: 498, 121–127.
- Waiman, C.V., Avena, M.J., Regazzoni, A., Zanini G.P., 2013. *J. Colloid Interface Sci.*, 394, 485–489.
- Weng, L., Van Riemsdijk, W.H., Hiemstra, T., 2008. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8747–8752.

## ***CAPÍTULO 2***

### ***Descripción y caracterización general*** ***de los sistemas estudiados***

## 2.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describirán los sistemas estudiados, tanto el sólido particulado utilizado, como las sustancias que se adsorberán sobre él (adsorbatos). También se describirá brevemente la técnica espectroscópica FTIR ATR, utilizada en la mayor parte de los estudios espectroscópicos de adsorción-desorción y especiación superficial de los adsorbatos. En cuanto al sólido, se trabajó con goetita sintética, que es muy utilizado como modelo de (hidr)óxidos de hierro minerales, de gran relevancia ambiental. La goetita es un oxohidróxido de hierro ( $\alpha$ -FeOOH) que se encuentra en innumerables tipos de ambientes geoquímicos de la corteza terrestre, como suelos y sedimentos. Con respecto los adsorbatos estudiados, se trabajó con fosfato, glifosato y un ácido húmico (AH), todos ellos también de gran relevancia ambiental y que se adsorben de manera importante en la superficie de la goetita. (Liu et. al., 2014; Waiman et. al. 2016).

## 2.2. Goetita: descripción general, síntesis y caracterización

Los suelos están constituidos por una mezcla variable de partículas minerales, materia orgánica, aire, iones y moléculas en disolución acuosa; la interacción e interrelación entre éstas determinan las propiedades y comportamiento del mismo (Molina, 2014). Los componentes inorgánicos representan aproximadamente el 90 % de la fase sólida del suelo, las propiedades de dichos materiales inorgánicos, como el tamaño de partícula, área superficial y carga eléctrica superficial, les confieren un papel importante en muchas reacciones de adsorción/desorción que tienen lugar en el ambiente, más específicamente en los suelos y sedimentos (Antelo, 2004; Liu et. al., 2013).

Los óxidos minerales de silicio, aluminio y hierro son los que se encuentran en mayor cantidad en los suelos. Por su parte los óxidos de aluminio y hierro, debido a su baja solubilidad en la litosfera en el intervalo normal de valores de pH de los suelos, forman los óxidos, oxohidróxidos e hidróxidos más relevantes, llamados todos aquí como (hidr)óxidos para generalizar. Estos

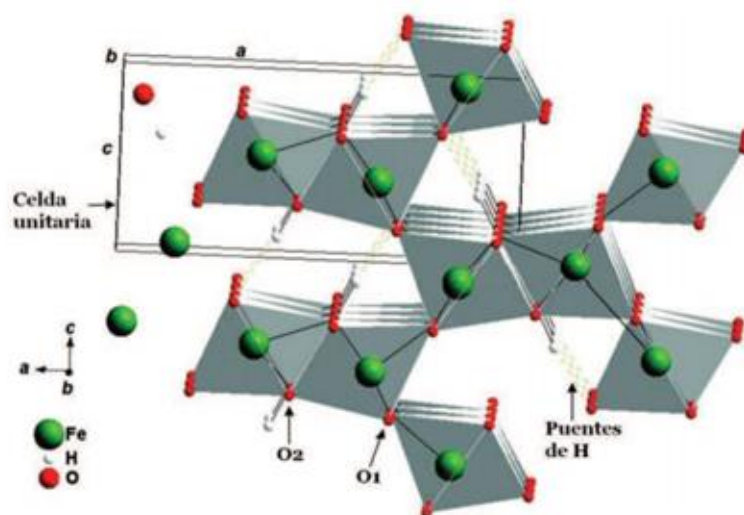
(hidr)óxidos, primordialmente los que se encuentran en forma amorfa o en formas microcristalinas, son los compuestos más reactivos en el suelo (G. Sposito, 1984; Molina, 2014) en lo que respecta a procesos de adsorción/desorción. Los principales compuestos de Fe (III) son la hematita y la magnetita como óxidos, la goetita y lepidocrocita como oxohidróxidos y la ferrihidrita como óxido amorfo hidratado.

En muchos estudios de adsorción/desorción la goetita ha sido utilizada como modelo de (hidr)óxido de hierro, ya que desempeña un papel importante en la movilidad en el ambiente, tanto de cationes como de aniones, lo que ha motivado en los últimos años a estudiar en gran detalle sus propiedades químicas, físicas y fisicoquímicas (Liu et al., 2014). La goetita se forma por la meteorización de otros minerales de hierro, es el (hidr)óxido de hierro más comúnmente encontrado en suelos y sedimentos, y es uno de los más estables termodinámicamente a temperatura ambiente (Cornell y Schwertmann, 2003; Molina, 2014). Tiene un papel importante en la adsorción de aniones y cationes y es el mineral responsable del color de muchos suelos (G. Sposito, 1984). Generalmente, la goetita formada por meteorización carece de cristalinidad y es rica en defectos e impurezas, esto la hace mucho más reactiva superficialmente. Además, la goetita está generalmente formada por partículas de tamaño nanométrico de ancho y micrométrico de largo, tanto para las que se forman naturalmente como aquellas análogas que son sintetizadas en el laboratorio. Esas dimensiones le confieren a la goetita una alta área superficial, variando entre 10 y 132 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Atkinson et al., 1967; Strauss et al., 1997) dependiendo del ambiente de transformación y de las condiciones de la síntesis.

En cuanto a su estructura, la goetita tiene una celda unitaria ortorrómbica con valores de  $a = 0,4608$  nm,  $b = 0,9956$  nm y  $c = 0,3021$  nm (Cornell y Schwertmann, 2003). Puede ser considerada como un arreglo de iones O<sup>2-</sup> y OH<sup>-</sup> en un empaquetamiento hexagonal compacto levemente distorsionado, con iones Fe<sup>3+</sup> ocupando la mitad de los sitios intersticiales octaédricos (Yang et al., 2006). Como se observa en la Figura 1, los iones Fe<sup>3+</sup> están ubicados en hileras dobles separadas de hileras dobles de sitios vacíos. Cada Fe<sup>3+</sup> está



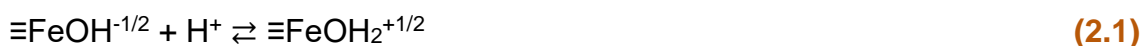
rodeado por tres  $O^{2-}$  y tres  $OH^-$  para dar un octaedro  $FeO_3(OH)_3$ . Estos octaedros se unen por el borde para formar cadenas dobles que se ubican paralelas a la dirección (001), las cuales están unidas para formar una estructura tridimensional compartiendo vértices (Cornell y Schwertmann, 2003; Sposito, 2004). La estructura de la goetita contiene dos tipos de oxígenos denominados  $O_1$  y  $O_2$ , el  $O_1$  está compartido entre dos octaedros de dos cadenas dobles diferentes, mientras que el  $O_2$  es compartido entre octaedros de la misma cadena. Hay presencia de puentes de hidrógeno dentro de la estructura de goetita, los que ayudan a unir las cadenas de los octaedros (Venema et al., 1996). Los mismos se forman entre un  $O_2$  de un octaedro y un  $O_1$  de un octaedro adyacente, con una distancia  $O_2-H$  de 0,88 Å y un ángulo  $O_2-H-O_1$  de  $161^\circ$  (Hiemstra y Van Riemsdijk, 1996).



**Figura 1.** Estructura de la celda unitaria de la goetita, grupo espacial  $pnma$  (Kaur et al., 2009).

La reactividad química de la superficie de los sólidos está dada por el tipo y número de grupos superficiales que contiene, que a su vez se encuentran relacionados con el tipo de planos cristalográficos que el sólido expone en la fase acuosa (Hiemstra y Van Riemsdijk, 1996). Estudios de microscopía electrónica demostraron que para goetitas sintéticas y naturales el plano cristalográfico dominante es el plano (110) (Schwertmann y Cornell, 2000). En

concordancia a estos estudios, Venema y col. (1996), estimaron que la superficie de la goetita consiste en un 90% de la cara (110) y en un 10% de la cara (021). Los grupos superficiales de la goetita están constituidos por oxígenos unidos a uno, dos o tres  $\text{Fe}^{3+}$  formando respectivamente los grupos superficiales simple, doble y triplemente coordinados. En particular, en medios acuosos y dependiendo del pH del medio, los oxígenos de los grupos superficiales pueden estar protonados o deprotonados. Los grupos simple, doble y triplemente coordinados se representan como  $\text{FeOH}^{1/2-}$ ,  $\text{Fe}_2\text{OH}^0$  y  $\text{Fe}_3\text{O}^{1/2-}$  respectivamente, donde la carga eléctrica de cada grupo se determina siguiendo la reglas de Pauling para los átomos de Fe y O (Hiemstra y Van Riemsdijk, 1996). Tanto los grupos  $\text{FeOH}^{1/2-}$  como los  $\text{Fe}_3\text{O}^{1/2-}$  pueden protonarse y modificar su carga eléctrica. Las reacciones respectivas de protonación de los dos grupos son las siguientes:



Estos dos equilibrios indican que a pH suficientemente bajos los grupos superficiales adquieren carga positiva por protonación, y que a pH suficientemente altos adquieren cargas negativas por deprotonación. Estas reacciones hacen que la superficie de la goetita, como la de la mayoría de los minerales, posea una carga variable dependiente del pH, siendo positiva a pH bajos y negativa a pH altos. Los grupos  $\text{Fe}_2\text{OH}^0$  no se protonan o deprotonan apreciablemente en un intervalo normal de pH, por lo que no contribuyen al desarrollo de cargas eléctricas en la superficie de la goetita. Teniendo en cuenta la proporción de caras (110) y (021) expuestas por partículas aciculares de goetita, Hiemstra y van Riemsdijk (1996) estimaron la densidad de sitios superficiales simplemente coordinados y doblemente coordinados en 3,45 sitios  $\text{nm}^{-2}$  y 2,70 sitios  $\text{nm}^{-2}$ , respectivamente.

Por su abundancia en suelos y sus propiedades fisicoquímicas, la goetita ha atraído mucho la atención al estudio de su estructura, sus propiedades fisicoquímicas superficiales y su capacidad de adsorción. Sin embargo ha sido

complicado explicar algunos detalles respecto a su superficie, por ejemplo, la distribución del agua y los hidroxilos en esta. Ghose et al. (2010) reportaron un estudio sobre la estequiometría de la interfase de la goetita, llegando a la siguiente distribución de moléculas de agua e hidroxilo en la superficie:  $(\text{H}_2\text{O})\text{--}(\text{H}_2\text{O})\text{--OH}_2\text{--OH--Fe--O--O--Fe--R}$ , esto indica la existencia de dos capas de agua adsorbida y dos tipos de hidroxilos terminales, un grupo hidroxilo y un grupo aquo. Por otro lado, un estudio realizado por Boily (2012) demuestra que las moléculas de agua interfaciales se encuentran en los planos (010), (100), (110), y (021). También se han realizado estudios teóricos sobre los grupos funcionales superficiales Fe–O, Fe–OH y Fe–O–Fe, estos se realizaron usando la teoría funcional de densidad (DFT) y otros modelos que pueden encontrarse en la literatura (Boily et al., 2001; Villalobos et al., 2003; Rustad and Boily, 2000).

La goetita tiene un gran potencial como adsorbente y/o catalizador debido a su gran área superficial y sitios activos superficiales especiales. Sus propiedades fisicoquímicas determinan el importante rol de la goetita en la naturaleza y en el ambiente. En décadas anteriores, se ha demostrado que la goetita juega un papel muy importante en regular la movilidad y la transformación de las especies en diferentes ecosistemas. Esto involucra la adsorción, desorción y transporte de nutrientes, pesticidas y otros contaminantes de aguas y suelos. (Russell et al., 1975; Kaneko y Inouye, 1981; Ishiwaka y Inouye, 1983; Baltrusaitis et al., 2007; Simonetti et al., 2007; Waiman et al., 2016).

### **2.2.1. Síntesis y caracterización**

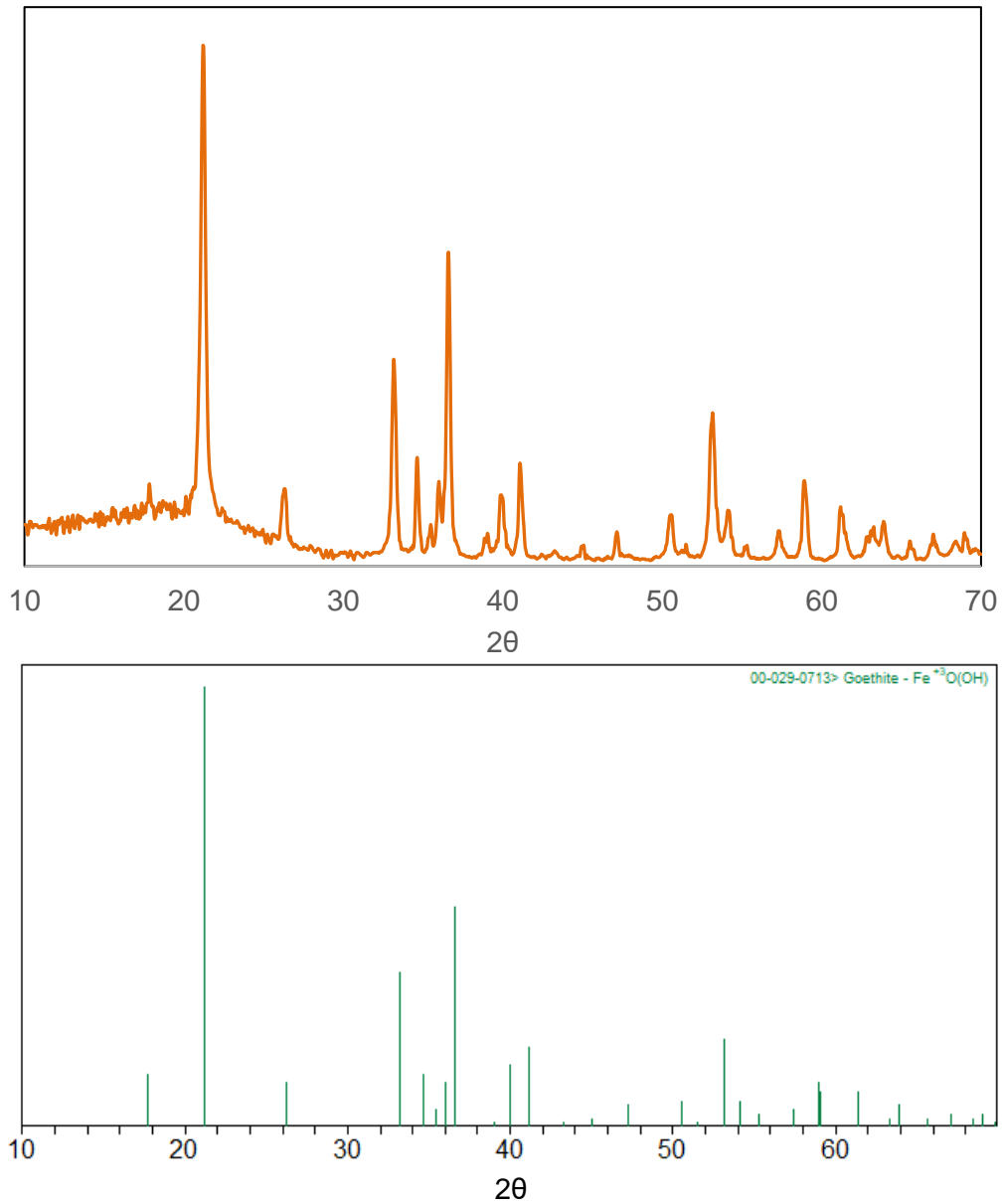
El mecanismo de formación de la goetita consiste en la hidrólisis y desprotonación de los complejos acuosos del Fe (III) en dilución seguido de un proceso de nucleación y cristalización. Se han propuesto diferentes métodos de síntesis de la goetita, la mayoría de ellos basados en el propuesto por Atkinson et al. (1967), la goetita utilizada en esta tesis se preparó usando un procedimiento similar.

Este procedimiento consistió en la utilización de una solución de NaOH 5 M, la cual fue añadida gota a gota ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) a una solución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0,1 M hasta alcanzar pH 12. La suspensión de ferrihidrita resultante se dejó envejecer durante 3 días a una temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y luego se lavó con agua bidestilada hasta que la conductividad fue menor que  $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Finalmente, una porción de la suspensión obtenida fue secada para poder caracterizar el sólido, mientras que el resto de la suspensión fue almacenada a pH 4,5. Se utilizaron recipientes de Teflón para la síntesis porque a pH 12, alta temperatura y largos tiempos de envejecimiento puede haber contaminación con los silicatos provenientes de la disolución de los recipientes de vidrio. Todas las soluciones se prepararon con agua purificada, hervida y burbujeada con  $\text{N}_2$  para tratar de minimizar la contaminación con carbonato. El burbujeo con  $\text{N}_2$  también se realizó durante la mezcla de las soluciones de NaOH y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Las caracterizaciones realizadas fueron: difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja (FTIR), adsorción de nitrógeno y movilidad electroforética. El difractograma de rayos X fue obtenido con un difractómetro Rigaku 3C-DMax. Los datos fueron recolectados entre  $2\theta = 5\text{-}70^\circ$  usando radiación  $\text{CuK}\alpha$ . El área superficial específica se midió por el método BET de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K con un instrumento Quantachrome Nova 1200e, degasificando previamente las muestras en vacío durante una hora a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . El área BET obtenida fue  $89,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Los espectros FTIR se obtuvieron con un espectrómetro FTIR Nicolet Nexus 470 equipado con un detector DTGS, con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y 32 barridos. Se midió la movilidad electroforética a una suspensión de goetita  $0,033 \text{ g L}^{-1}$  en NaCl 0,01 M con un equipo Malvern NanoZS90. También se realizó Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con un equipo Jeol-100 CX II y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un equipo Jeol-35 CF.

La **Figura 2** muestra el difractograma de la muestra de goetita sintetizada, comparada con el difractograma obtenido de la base de datos del software del difractómetro (En líneas verdes). Se observa en el difractograma que la muestra sintetizada presenta únicamente máximos de difracción típicos de

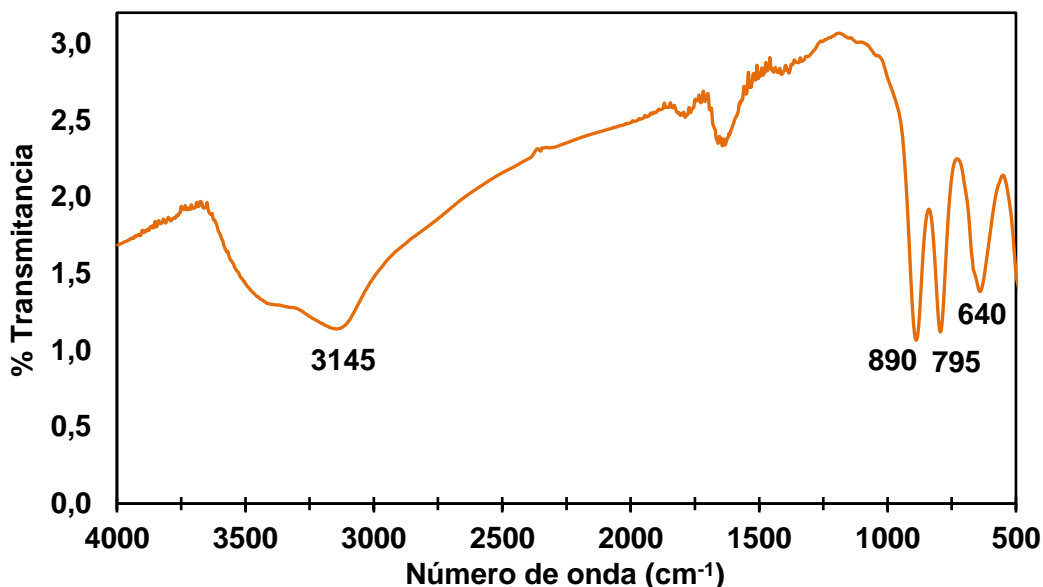
goetita y no hay ningún indicio de que haya algún otro tipo de óxido de hierro cristalino en la muestra.



**Figura 2.** Difractogramas de goetita.

El espectro FTIR se observa en la [Figura 3](#). Este espectro fue típico de la goetita, que muestra sus bandas de absorción características en 3145, 890, 795 y 640 cm<sup>-1</sup> ([Antelo et al., 2005](#); [Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990](#); [Pigna et](#)

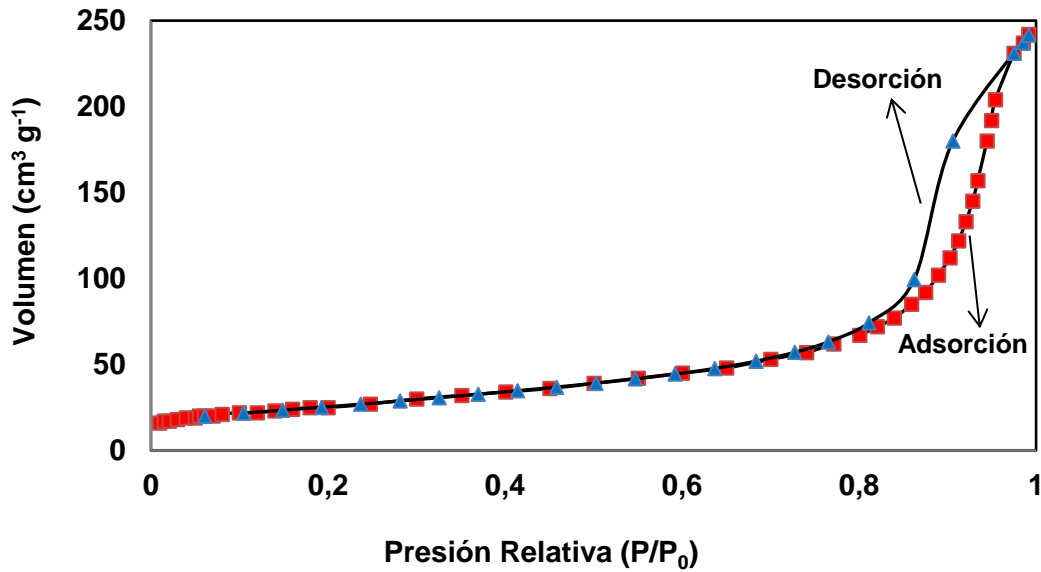
al., 2006). No se observaron señales de bandas de carbonatos en torno a 1335 y 1490  $\text{cm}^{-1}$  (Villalobos y Leckie, 2001).



**Figura 3.** Espectro FTIR de goetita.

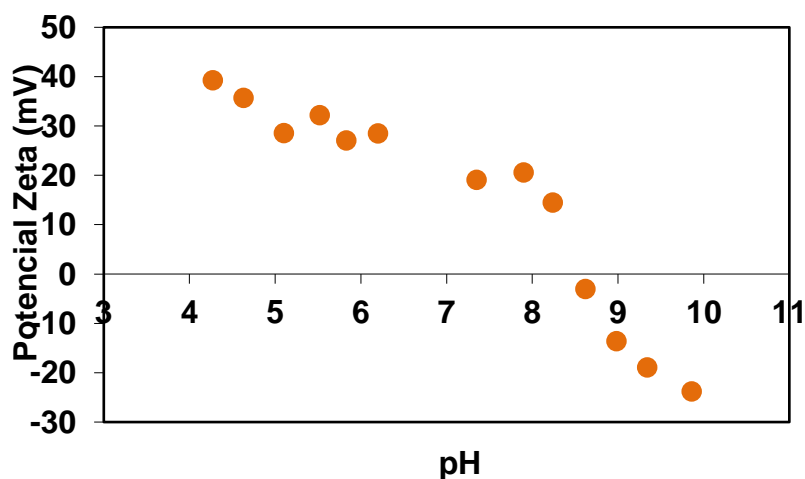
En la isoterma de adsorción/desorción de  $\text{N}_2$  se observa una ligera histéresis en las curvas (Figura 4). La forma de la curva permite clasificar a la isoterma como de tipo II, lo cual indica que las muestras son no porosas o microporosas, con poros formados probablemente por la agregación de partículas.

La forma de la curva de histéresis en las isotermas da información acerca de la naturaleza de los poros. Si la curva de histéresis fuese muy ancha indicaría una amplia distribución del tamaño de poro.



**Figura 4.** Isotherma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> en la goetita.

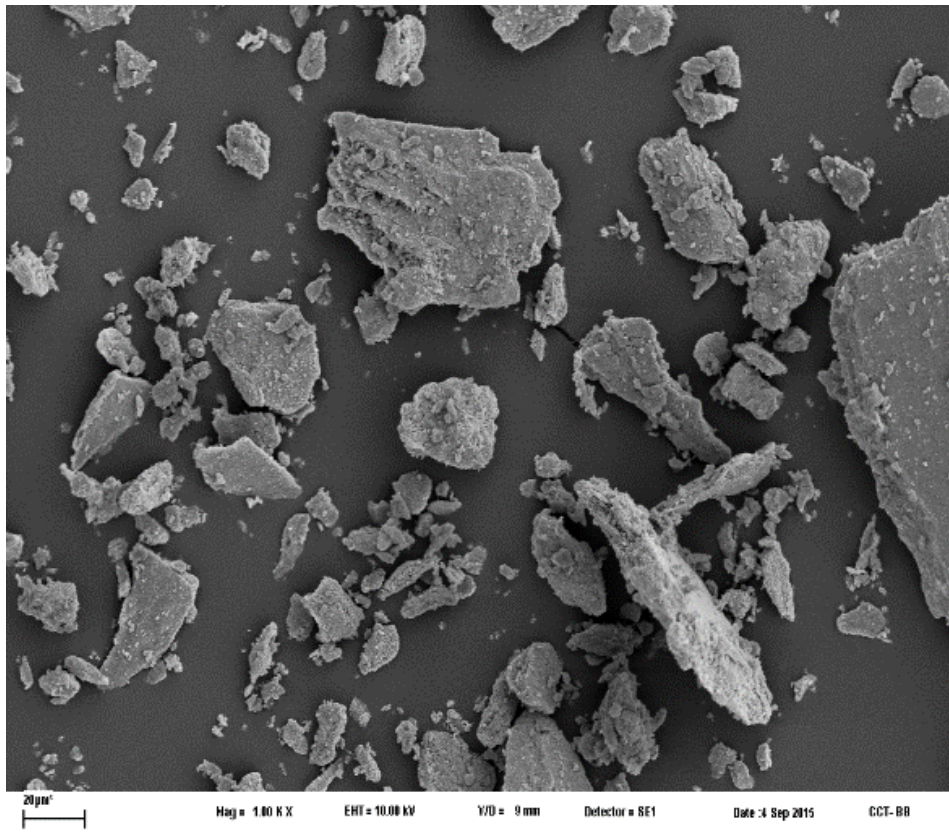
En la **Figura 5** se muestra la curva de potencial zeta vs. pH de goetita. El punto isoeléctrico (PIE) para el sólido es 8,6, resultando la carga de las partículas positiva por debajo del PIE y negativa por encima del mismo. Este tipo de curvas es el esperado para sólidos de carga variable tales como la goetita cuyos grupos superficiales se protonan a pH bajo y se deprotonan en la medida en que se alcaliniza el medio (Boily, 2012).



**Figura 5.** Movilidad electroforética de goetita en NaCl 0,01 M.

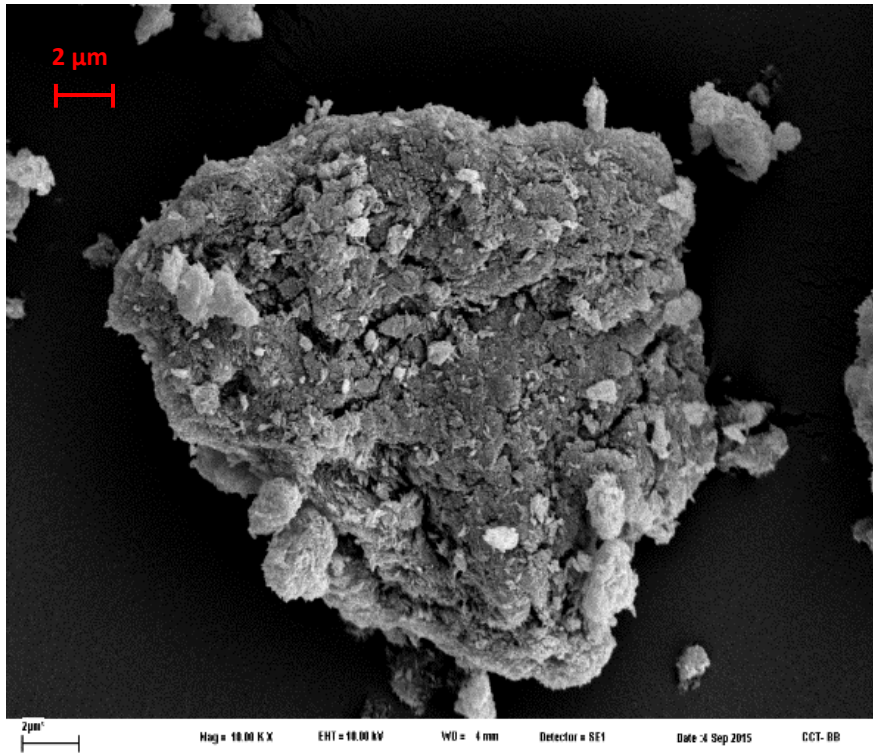


En las Figuras 6A a 6E se muestran las imágenes obtenidas por SEM, se observa que la goetita se aglomera en partículas de tamaños grandes de alrededor de 40  $\mu\text{m}$ . Estas partículas, sin embargo, son agregados de partículas mucho más pequeñas de alrededor de 0,2  $\mu\text{m}$  de longitud (ver más adelante en Figura 7A y 7B).



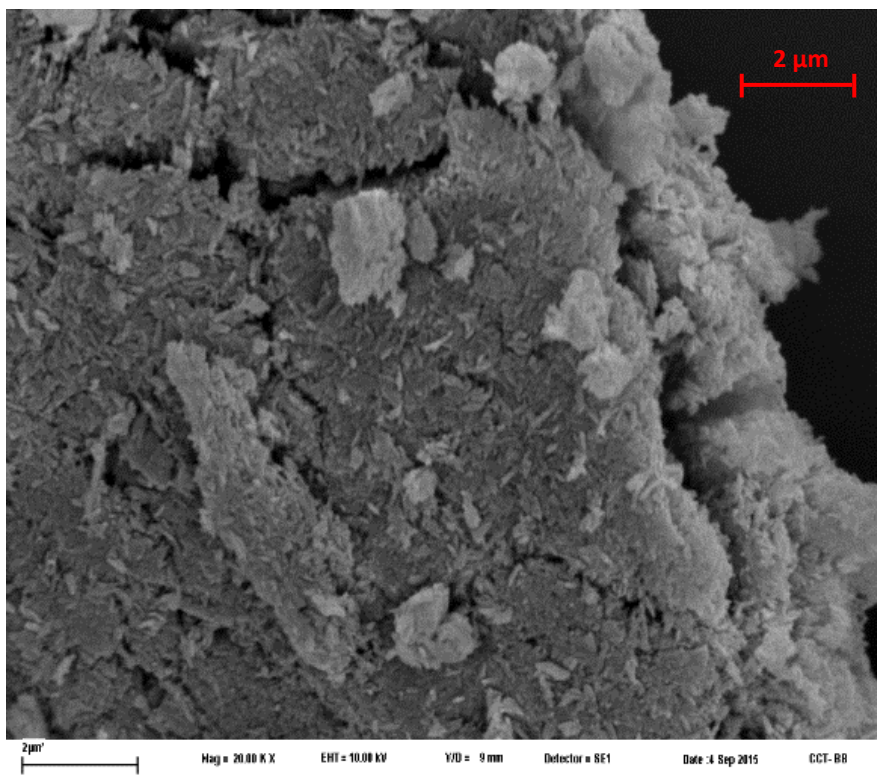
**Figura 6A.** Imagen SEM de la goetita.



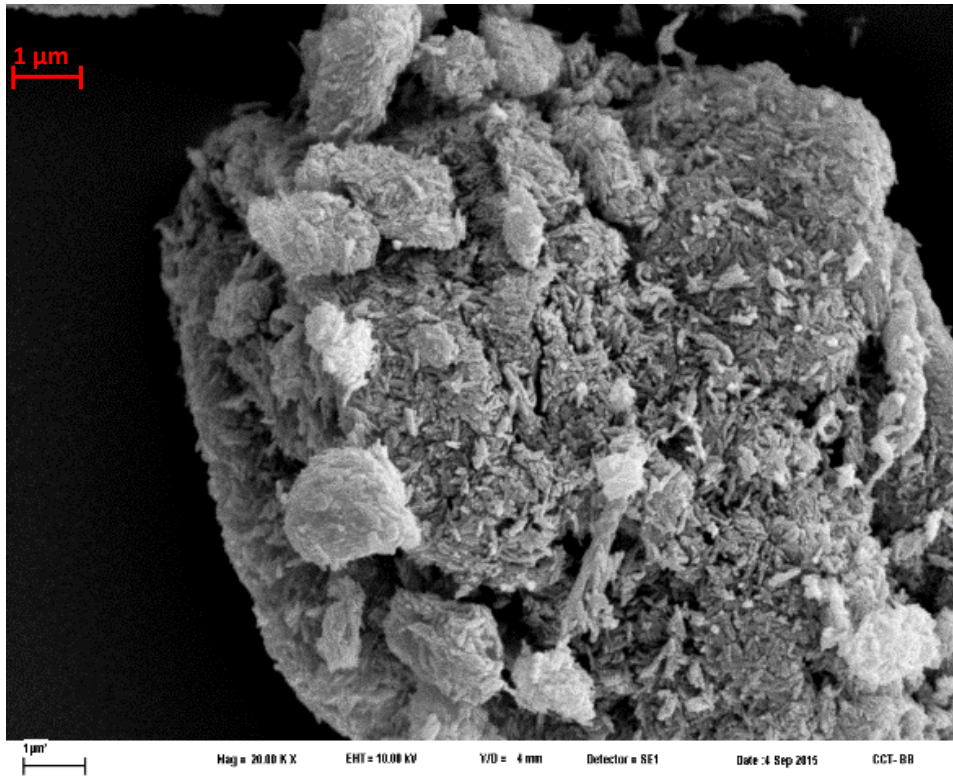


**Figura 6B.** Imagen SEM de la goetita.

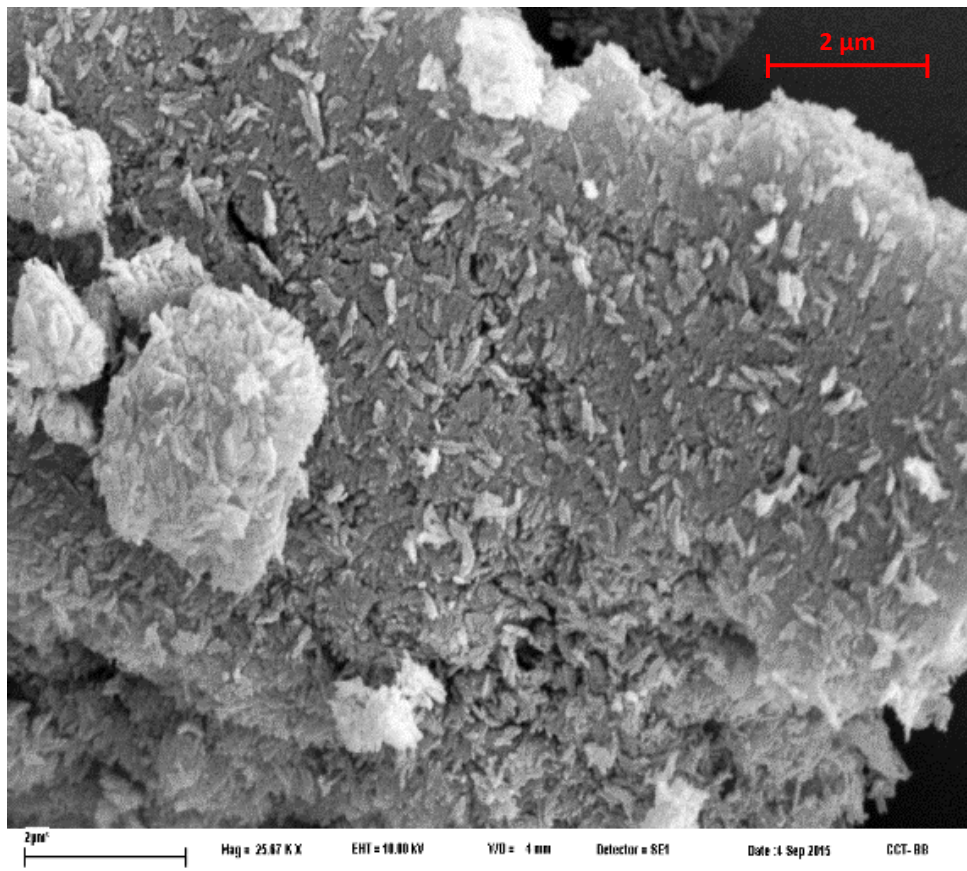
1



**Figura 6C.** Imagen SEM de la goetita.



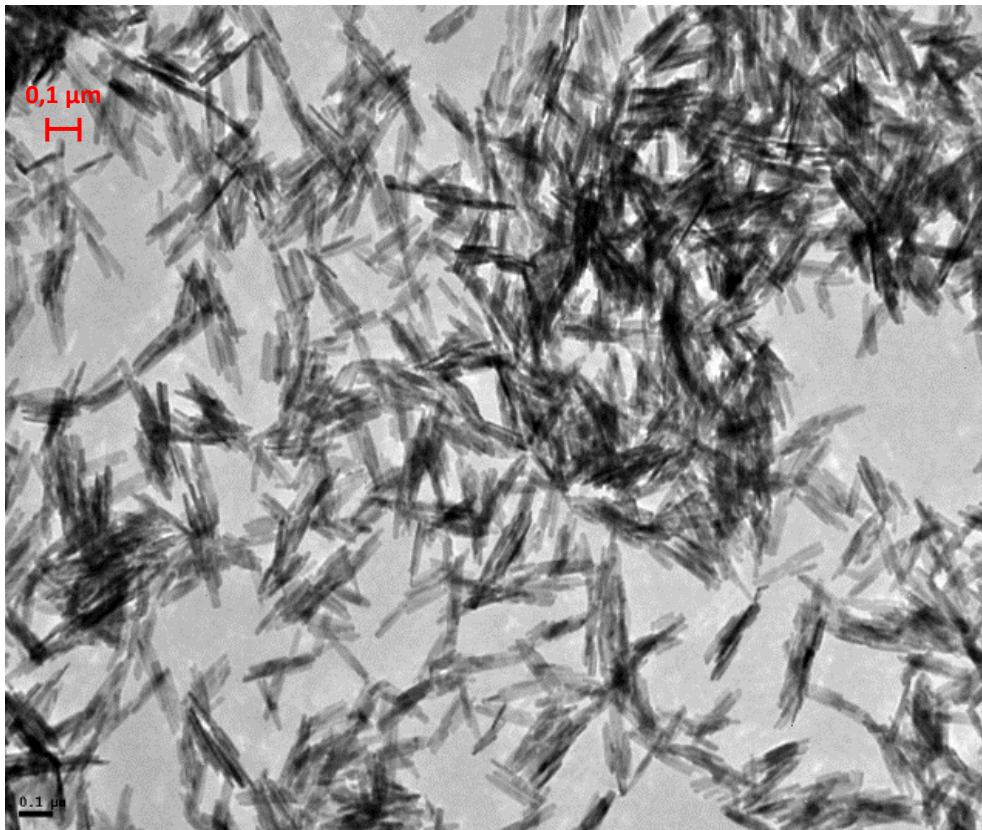
**Figura 6D.** Imagen SEM de la goetita.



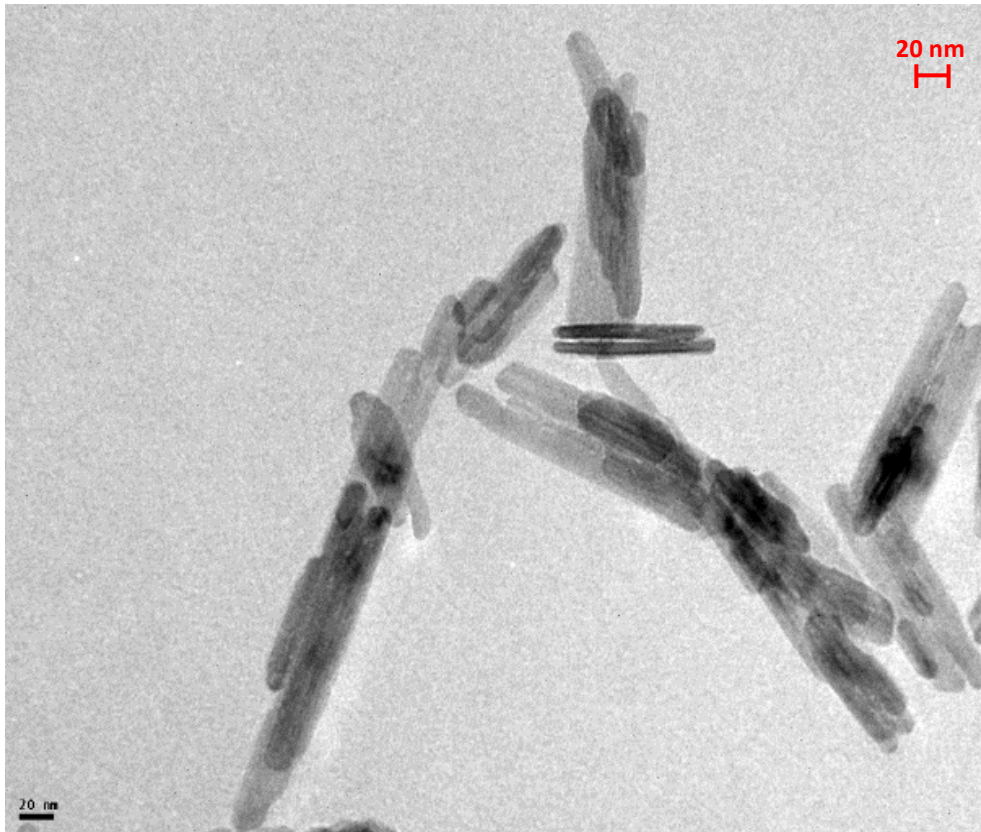
**Figura 6E.** Imagen SEM de la goetita.



La **Figura 7A y 7B** muestra las micrográficas obtenidas por TEM a diferentes resoluciones. Esta microscopía de barrido también permitió observar aglomerados característicos de este mineral y tamaños de partículas (cristales en forma acicular) de un tamaño promedio de 150 nm de largo y 15 nm de ancho, este tamaño coincide con los valores encontrados por SEM (0,2  $\mu\text{m}$  = 200 nm, aproximadamente, ver **Figuras 6A a 6E**).



**Figura 7A.** Imagen TEM de la goetita.



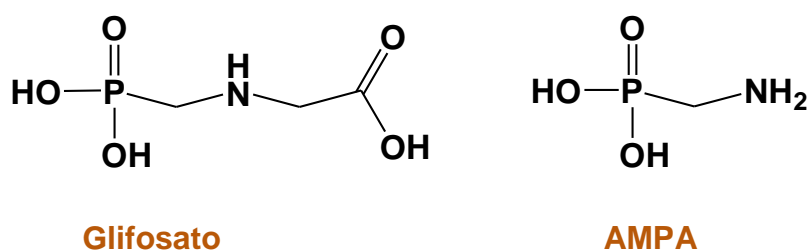
**Figura 7B.** Imagen TEM de la goetita.

La goetita sintetizada se utilizó en los experimentos descritos en los **Capítulos 3, 4 y 5**.

### **2.3. Glifosato**

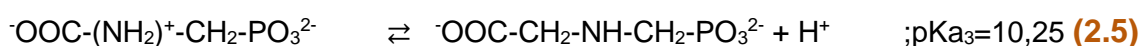
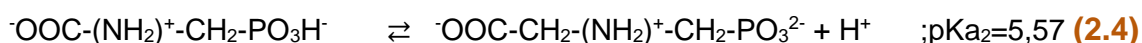
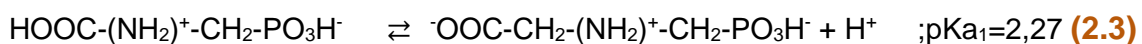
El glifosato (N-fosfometil glicina) es un compuesto que fue desarrollado por el químico suizo H. Martin en 1950, aunque sus propiedades como herbicida se conocieron recién en 1970 por investigadores de la empresa Monsanto, la que lo introdujo en el mercado mundial en 1972 (Nandula, 2010). Está formado por una molécula derivada del aminoácido glicina (Figura 8), y aunque en su forma ácida, su solubilidad en agua es escasa ( $12,0 \text{ g L}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), se comercializa generalmente en soluciones concentradas (entre 30% y 50%) de sales monobásicas (de isopropilamonio, potasio, sodio, amonio, trimetilsulfonio). Es

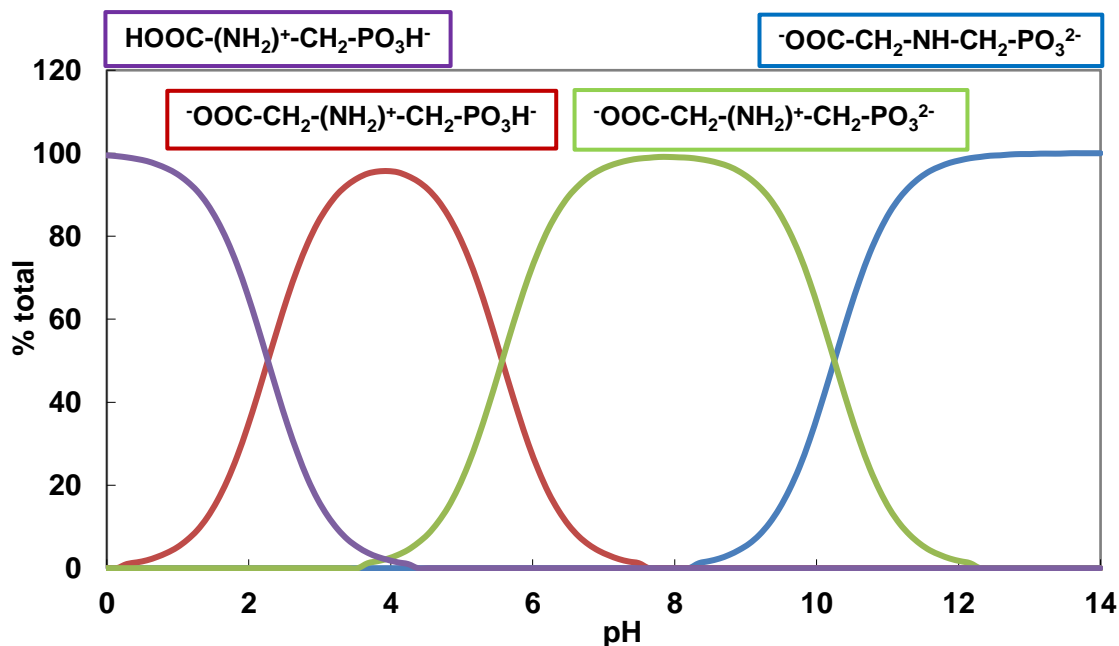
un herbicida de acción sistémica, no selectivo, de aplicación en barbecho o postemergencia y se utiliza principalmente en cultivos transgénicos, y ha sido clasificado por la organización mundial de la salud (OMS) como probable carcinogénico para los humanos (Grupo 2A) (Guyton et al., 2015). Se degrada en cuestión de días a través de microorganismos presentes en los cuerpos de agua o el suelo, siendo su principal metabolito el AMPA (ácido aminometilfosfónico, Figura 8). Sin embargo, es una molécula estable frente a reacciones de hidrólisis y a procesos de fotodegradación.



**Figura 8.** Estructura molecular de glifosato y AMPA.

El glifosato es un ácido débil que pertenece a la familia de los organofosforados y debido a sus grupos carboxilato, amino y fosfonato tiene tres valores de pKa. La deprotonación sucesiva comienza por el grupo carboxilo a pH 2,27; le sigue el fosfonato a pH 5,57 y por último el grupo amino a pH 10,25 (Barja y dos Santos Afonso, 2005); estos grados de protonación se muestran en el diagrama de distribución de especies en la Figura 9 y en las siguientes reacciones:





**Figura 9.** Diagrama de distribución de especies de glifosato.

En cuanto a la toxicidad del glifosato, ésta depende estrechamente de la capacidad de penetración en los tejidos. A los formulados se les incorpora tensioactivos para mejorar la penetrabilidad del compuesto a través de la cutícula cerosa presentes en las hojas de las plantas. La polioxietilenamina (POEA) es un surfactante muy utilizado en los formulados de Roundup® (una de las principales marcas comerciales de glifosato en la Argentina) a una concentración de 150 g L<sup>-1</sup> (Diamond y Durkin, 1997). Estos tensioactivos pueden determinar la capacidad de acción tóxica del formulado en general (Piola et al., 2013; Mesnage et. al. 2015). A pesar de esto, no suelen ser considerados en los estudios de toxicidad para la habilitación de los productos ya que varios autores los consideran como ingredientes “inertes” (Cox, 1995). Particularmente en Argentina se han detectado residuos de glifosato con una persistencia que supera los 5 meses en lugares como áreas cultivables, aguas superficiales, sedimentos de arroyos, e incluso en suelos donde no se había aplicado glifosato (Aparicio et al., 2013). Tal como puede apreciarse en las Ec. 2.3, 2.4, 2.5 y en la Figura 9, el glifosato es un herbicida aniónico a pHs naturales (4,0 - 8,5), esto favorece a la adsorción en minerales del suelo que exponen cargas positivas en sus superficies. Cuando el glifosato llega al suelo,

es adsorbido en los coloides presentes en este, y se ha documentado que el glifosato adsorbido puede ser liberado por competencia con fosfatos inorgánicos (Waiman et al., 2016), AH, entre otras sustancias presentes en el medio ambiente. De todos los componentes del suelo, se conoce que los (hidr)óxidos de hierro y de aluminio son los que interactúan con mayor afinidad con este herbicida dando lugar a procesos de adsorción/desorción que pueden modificar la movilidad en medios naturales (Jonsson et al., 2008, Grandcoin et al., 2017; Maqueda et al. 2017 y Okada et al. 2017).

#### **2.4. Fósforo**

El fósforo (P) es un elemento esencial para el crecimiento de plantas y desarrollo de microorganismos, cumple una función importante en procesos de almacenamiento y generación de energía en el metabolismo celular (Conney, 2000); no obstante, el P soluble es un nutriente limitado en el suelo (Hameeda et al., 2006). Las plantas absorben el P en forma inorgánica en estado soluble, especialmente como fosfato y sus especies protonadas. Un problema a esto es que el P cuando entra en contacto con la litostera, más del 90% pasa rápidamente a formas insolubles no disponibles. Es por ello que buena parte de los fertilizantes utilizados en la agricultura se quedan en el suelo en su forma insoluble, ya que el fosfato reacciona con iones como el calcio, el hierro o el aluminio, que provocan su precipitación o fijación (Fernández et al., 2005). Como consecuencia el P disponible para las plantas se encuentra en muy baja concentración, normalmente en niveles que varían entre 5 y 30 mg kg<sup>-1</sup>.

El P puede ser encontrado tanto de forma orgánica como inorgánica; el componente orgánico/biológico central del ciclo del P es la biomasa microbiana, la cual es una fracción lábil controlada por factores ambientales y por aquellos relacionados con el manejo de los suelos. El P orgánico proviene de restos vegetales y animales que al ser degradados por los microorganismos del suelo liberan compuestos fosfatados, que constituyen del 29 al 65% del P presente en la superficie del suelo, la mayoría en compuestos de bajo peso molecular (Arzuaga et al., 2005). Las principales formas de fosfatos orgánicos

son el inositol fosfato y los ácidos nucleicos los cuales tienen origen principalmente microbiano.

El P en forma inorgánica mineral encontrado en el suelo se presenta casi únicamente como ortofosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y estos provienen del ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y de compuestos de calcio y aluminio. Además de formar parte de minerales, el fosfato y sus especies poseen gran afinidad por los coloides del suelo, y se adsorben de manera importante a (hidr)óxidos de Fe y Al. Las principales formas de fosfato inorgánico se muestran en la [Tabla 1](#). Todos estos compuestos son de menor solubilidad que los compuestos fosfatados orgánicos, estos se encuentran formando parte de minerales, los más importantes son las apatitas, la estrengita y la variscita, que pueden liberar fósforo muy lentamente por meteorización.



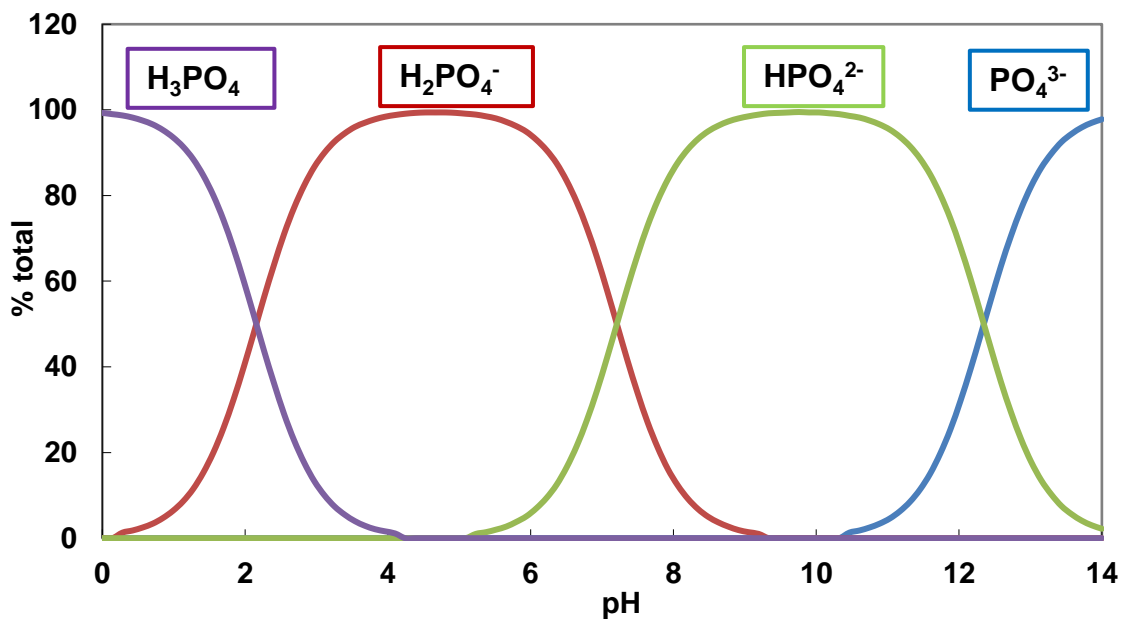
**Tabla 1.** Formas de fósforo inorgánico mineral presentes en el suelo.

Tipos de fosfatos	Denominación	Composición	Características
<b>Fosfatos de calcio</b>	Hidroxiapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Mayor abundancia
	Oxiapatita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	
	Fluorapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaO}$	Mayor abundancia
	Carbonatoapatita	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaF}_2$	
	Fosfato tricálcico	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{CaCO}_3$	
	Fosfato dicálcico	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Mayor solubilidad
	Fosfato monocálcico	$\text{CaHPO}_4$	Mayor solubilidad
<b>Fosfatos de Hierro</b>	Livianita	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
	Estrengita	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
<b>Fosfatos de Aluminio</b>	Variscita	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

Fuente: Adaptado de Tsai y Rosetto, 1992.

En ecosistemas acuáticos la única forma significativa de fósforo inorgánico es también el  $\text{PO}_4^{3-}$  y sus especies protonadas. A los valores de pH habituales de las aguas naturales la especie dominante del fosfato inorgánico es el fosfato

monoácido,  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Estos grados de protonación se muestran en el diagrama de distribución de especies en la **Figura 10** y en las siguientes reacciones:



**Figura 10.** Distribución de especies de fosfato en función del pH.

#### 2.4.1. Fósforo como fertilizante

En los ríos no alterados, las concentraciones de P total no suelen alcanzar los  $25 \mu\text{g L}^{-1}$ . Por lo general, las concentraciones superiores a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de P se atribuyen a actividades humanas, como es el caso de la utilización de fertilizantes fosfatados; éstos se obtienen a partir de roca fosfórica; termino con el que se conocen al conjunto de minerales naturales que contienen elevada concentración de compuestos fosfatados; la roca fosfórica es la materia prima principal para la producción de este tipo de fertilizantes (Villanueva y Carrasco,

2001). Los fertilizantes más usados son los superfosfatos simples como  $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4)$ , superfosfatos triples o concentrados  $(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2)$ , y fosfatos de roca molida (fosfato mineral) (Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2002). Las concentraciones de P disuelto superiores a  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  pueden dar origen a la saturación del agua por algas y vegetación, lo que causa una contaminación orgánica secundaria (AEMA, 1998).

El destino y el transporte del P en ambientes suelo-agua deben ser bien entendidos para poder diseñar estrategias de remediación efectivas para reducir los impactos negativos en ambientes acuáticos-terrestres (Kreller et al., 2002). Varios factores (pH, fuerza iónica, tipo de adsorbente, temperatura, etc.) afectan la reactividad, especiación, movilidad y biodisponibilidad de P (Persson et al., 1996, Arai y Sparks, 2007, Elzinga y Sparks, 2007). Es bien sabido que la adsorción de fosfato en superficies de minerales es uno de los factores más importantes que controlan el transporte y la liberación de P en el medio ambiente, por esto es de vital relevancia estudiar los mecanismos de adsorción/desorción del fosfato y sus especies en componentes inorgánicos del suelo (Arai y Sparks, 2001, Arai y Sparks, 2007, Kim et. al., 2011, Abdala et. al., 2015a, Abdala et. al., 2015b).

## 2.5. Ácido Húmico

Las sustancias húmicas provienen de desechos de plantas y animales, descompuestos microbiana y químicamente. Son de color oscuro, con carácter ácido, elevado peso molecular, muy resistentes al ataque microbiano y con propiedades refractarias (Molina, 2014; Gulser et al., 2010; Fritz et. al., 2007). Son una mezcla física y químicamente heterogénea de polielectrolitos orgánicos polidispersos, amorfos y coloidales; las cuales se caracterizan por la presencia de grupos funcionales oxigenados (carboxílicos, OH fenólicos y enólicos, OH alcohólicos, y C=O de quinonas). En el suelo se encuentran formando complejos macromoleculares que pueden estar ligados a cationes como el Ca (II), Fe (III) y Al (III), combinados con los minerales de las arcillas, o asociados a algunas sustancias no húmicas (compuestos orgánicos de

composición química definidas procedentes de restos vegetales y animales) como los carbohidratos, generalmente mediante uniones de carácter débil (fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno), aunque también se pueden unir covalentemente (Stevenson, 1994).

Las sustancias húmicas son unos de los componentes principales de la materia orgánica de suelos. Según el tipo de suelo, el contenido de materia orgánica y por tanto de sustancias húmicas difiere, así en los suelos naturales este porcentaje es generalmente mayor que en los suelos destinados a la agricultura, donde el tipo de cultivo y el grado de mecanización aplicado aumenta la mineralización de la materia orgánica, siendo los nutrientes liberados asimilados por las cosechas (Barrett, 2015; Gomes de Melo et. al., 2016). En general, los contenidos de sustancias húmicas según el tipo de suelo van a oscilar entre el 33-75% del total de materia orgánica del suelo y dentro de un mismo suelo, el contenido y tipo de sustancias húmicas también difiere con la profundidad en el perfil del mismo (Zysset y Berggren, 2001), con el tiempo (Zsolnay, 2003) y los factores ambientales (Karavanova, 2013) ya que en razón de su dinámica se van transformando y evolucionando constantemente.

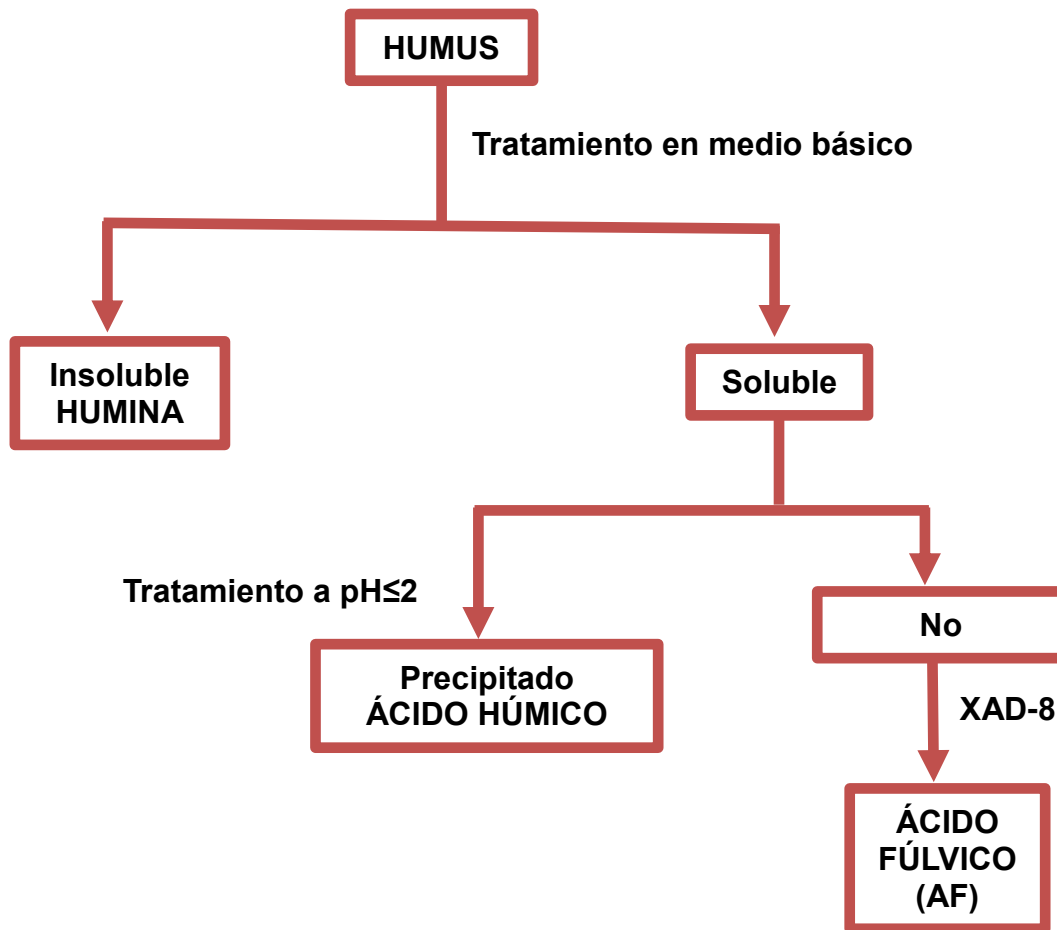
La materia orgánica en el ambiente (suelos, sedimentos, y aguas naturales) puede ser dividida en dos grandes grupos: sustancias no húmicas (por ejemplo proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, y pequeñas moléculas tales como azúcares y aminoácidos) y sustancias húmicas. Las sustancias no húmicas corresponden a compuestos orgánicos de estructura definida, donde la mayoría de estos compuestos son fácilmente degradables y pueden ser utilizados como sustrato por microorganismos del suelo, de tal forma que su existencia es transitoria. Las sustancias húmicas, por el contrario, comprenden una mezcla heterogénea de macromoléculas que son relativamente resistentes a la degradación y al ataque químico (Stevenson, 1994; Molina, 2014). Las sustancias húmicas son consideradas como una mezcla compleja de diferentes moléculas de naturaleza anfifílica, conteniendo diversos grupos funcionales que son muy activos en la unión a metales, contaminantes orgánicos y superficies minerales (Zhao, et. al., 2017; Chilom y Rice, 2009; Schaumann, 2006; Kang y Xing, 2008, Amstaetter et. al., 2012). A través de esta unión, las sustancias

húmicas juegan un rol importante en la formación de agregados de partículas minerales, en el ciclo de nutrientes, detoxificación de materiales peligrosos y en la distribución y transporte de contaminantes en el ambiente (Qi et al., 2017; Yang et al., 2015; Alvarez-Puebla et al., 2006; Bauer y Blodau, 2006; Zanini et al., 2006; Durjava et al., 2007; Iglesias et al., 2009; Zhang et al., 2009; Tejeda-Agredano, et al., 2014). La capacidad que tienen estas sustancias en regular la biodisponibilidad de muchos de estos contaminantes hace que las sustancias húmicas se constituyan en un mecanismo de autodepuración del suelo. Además, las sustancias húmicas incrementan la fertilidad de los suelos, mejorando sus propiedades físicas como la aireación, drenaje y movimiento de aguas y nutrientes, creando de este modo, un ambiente más favorable para el crecimiento de las plantas. Por otro lado, la presencia de grupos ácidos (carboxílicos, y en menor extensión grupos fenólicos y aminos) en las moléculas de las sustancias húmicas les confiere propiedades reguladoras del pH, lo cual ayuda al mantenimiento del pH del suelo (Gomes de Melo, et al., 2016; Gondar et al., 2005). Las sustancias húmicas presentan en su estructura átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, y pequeñas cantidades de azufre, fósforo y otros elementos. Sin embargo, y después de muchas décadas de investigación, no se ha definido una estructura molecular para las mismas. Existen diversas teorías de acuerdo a este tema. Algunas de ellas considera que las sustancias húmicas están formadas por moléculas de alto peso molecular (entre 1000 y 200000 Da), cuya estructura molecular puede variar de forma esférica a filamentosa dependiendo de la concentración de la muestra, pH y fuerza iónica del medio (Ghosh y Schnitzer, 1980; Essington, 2004; Gomes de Melo et al., 2016). Una descripción alternativa describe la estructura de las sustancias húmicas como una asociación de moléculas heterogéneas y pequeñas, unidas mediante fuerzas dispersivas débiles (van der Waals,  $\pi$ - $\pi$ , CH-  $\pi$ ) y enlaces de hidrógeno (Piccolo et al., 2002). Así, las sustancias húmicas tan sólo tendrían apariencia de macromoléculas, ya que se podrían separar en moléculas de menor tamaño mediante su interacción con los ácidos orgánicos exudados por las raíces de las plantas o por los microorganismos de suelo (Schaumann, 2006; Cozzolino et al., 2001; Piccolo et al., 2003).

### 2.5.1. Extracción de las sustancias húmicas

Las propiedades químicas, estructurales y funcionales de las sustancias solo pueden ser estudiadas en detalle cuando están aisladas del resto de los compuestos que forman la matriz del suelo (fracción mineral y compuestos orgánicos no humificados). El primer paso en el proceso de extracción de las sustancias húmicas consiste en aislarlas de la matriz del suelo para, a continuación, llevar a cabo una etapa de fraccionamiento con el objetivo de disminuir la heterogeneidad química y física. Con el objetivo de que la información estructural y química obtenida refleje realmente los procesos que tienen lugar en los sistemas naturales, es de gran importancia que los compuestos fraccionados sean representativos de aquellos que existen en el medio natural. Para la extracción de las sustancias húmicas del suelo se han desarrollado gran variedad de métodos que deben ser capaces de: extraerlas sin alterar su estructura; evitar que contengan contaminantes inorgánicos como arcillas y/o cationes polivalentes; la extracción ha de ser completa y representar todas las fracciones de distinto peso molecular y además, el método debe ser aplicable a todo tipo de suelos (Stevenson, 1994).

En los últimos años, la IHSS (Internacional Humic Substances Society) ha propuesto un procedimiento de extracción, con el objetivo de estandarizar el aislamiento y fraccionamiento de las sustancias húmicas de suelos, sedimentos y aguas (Chen et al., 1978; Swift, 1996; Gondar et al., 2005; Iglesias et al., 2009). Según este método, la materia orgánica del suelo se fracciona en función de la diferencia de solubilidad de las tres fracciones mayoritarias (Humina, ácido fúlvico y AH) a través del tratamiento en medios de diferente pH, dicho método ha sido empleado para la extracción de la muestra utilizada en esta tesis (Figura 11). De las tres fracciones obtenidas, la humina es la menos estudiada, por presentar menor actividad química y geológica que los ácidos húmicos y fúlvicos (Ayuso, 1995) y permanecer insoluble a cualquier rango de pH.



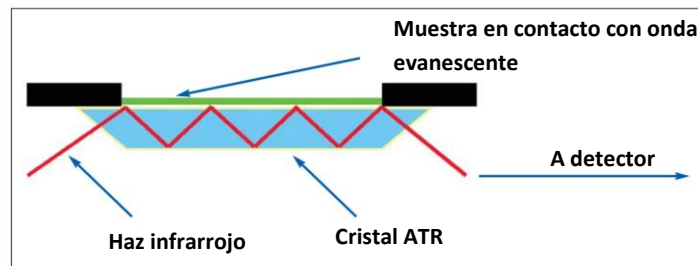
**Figura 11.** Esquema del fraccionamiento de las sustancias húmicas en función de su solubilidad. Tomado de Stevenson (1994).

Una vez fraccionadas las sustancias húmicas, se deben someter a un proceso de purificación para eliminar aquellas sustancias: ácidos grasos, lípidos, aminoácidos, carbohidratos, etc. que se encuentran físicamente enlazadas a ellas. La purificación de los ácidos húmicos propuesta por la Sociedad Internacional de las Sustancias Húmicas (IHSS) se basa en su precipitación y posterior diálisis.

La muestra de ácido húmico utilizada en este trabajo se extrajo de un suelo correspondiente a un cultivo de alfalfa (*Medicago Sativa*) durante un periodo de 7 años. El mismo fue extraído de un suelo de la Estación Experimental del INTA Manfredi (Córdoba, Argentina), cuyo perfil modal corresponde a Haplustoles típicos (Solá et al., 1988), este fue cedido gentilmente por la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Nacional de Córdoba.

## 2.6. Espectroscopia FTIR: Reflectancia total atenuada (ATR)

La espectroscopia infrarroja (IR) es un método de identificación bastante fiable, muchas sustancias pueden caracterizarse, identificarse y cuantificarse mediante esta técnica. Uno de los puntos fuertes de la espectroscopia IR es su capacidad como técnica analítica para obtener espectros para una amplia gama de sólidos, líquidos y gases. Sin embargo, en muchos casos se requiere una previa preparación de la muestra para obtener un espectro de buena calidad. Los espectros IR generalmente se utilizan para analizar sólidos, líquidos y gases por medio de la radiación infrarroja, la cual se hace pasar directamente a través de la muestra. Cuando la muestra está en forma líquida o sólida, la intensidad de la señal en los espectros se ve afectada por el grosor de la muestra, que no puede ser mayor a unas pocas decenas de micras. La técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR) ha revolucionado en los últimos años el análisis de muestras sólidas y líquidas, porque evita algunos problemas e interferencias en la medida, por ejemplo en la preparación de muestras, así mejorando la reproducibilidad espectral (Skoog et. al., 2000)



**Figura 12.** Accesorio de Reflectancia total atenuada (ATR)

Un accesorio de reflexión total atenuada funciona mediante la medición de los cambios que se producen cuando un haz infrarrojo entra en contacto con una muestra (indicada en la Figura 12). El haz infrarrojo se dirige en un cierto ángulo sobre el cristal que tiene un alto índice de refracción. La reflectancia interna producida, crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal y entra en contacto con la muestra que está sobre el



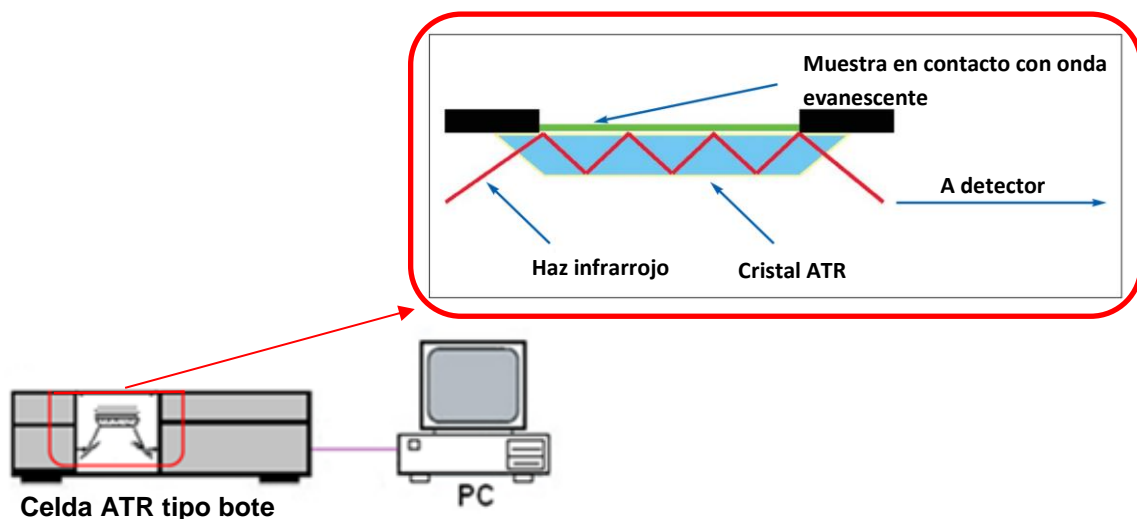
mismo. Esta onda evanescente penetra más allá de la superficie del cristal y en la muestra unas pocas micras ( $0,5 \mu - 5 \mu$ ). En consecuencia, debe haber un buen contacto entre la muestra y la superficie del cristal. En regiones del espectro infrarrojo donde la muestra absorbe energía, la onda evanescente será atenuada. La energía atenuada de cada onda evanescente pasa de nuevo al haz IR, y este después de pasar por toda la muestra, llega al lado opuesto del cristal y pasa al detector en el espectrómetro IR. A continuación, se genera un espectro de infrarrojo.

Para que esta técnica tenga éxito se deben cumplir dos requisitos fundamentales; el primero, que la muestra debe estar en contacto directo con el cristal de ATR, porque la onda evanescente sólo se extiende más allá del cristal  $0,5 \mu - 5 \mu$ ; y segundo, que el índice de refracción del cristal debe ser significativamente mayor que el de la muestra, por el contrario no se producirá reflectancia interna y la luz se transmitiría en lugar de reflejarse internamente en el cristal. En general, los cristales de ATR tienen valores de índice de refracción entre 2,38 y 4,01 a  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , entonces se puede asumir que la mayoría de sólidos y líquidos tienen índices de refracción mucho más bajos (Skoog et. al., 2000), Los materiales más comúnmente utilizados como elemento de reflexión interna (ERI) son cristales de ZnSe, de germanio y de diamante.

Esta técnica es ideal para estudiar la adsorción de aniones orgánicos e inorgánicos sobre partículas de óxidos metálicos en medios acuosos, ya que brinda información estructural y termodinámica del sistema en estudio (Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990; Hug, 1997; Blesa et al., 2000; Arai y Sparks, 2001; Lefèvre, 2004; Araujo et al., 2005, Ruiping et. al., 2015, Waiman et. al., 2016, Qingsong et. al., 2017, Athénais y Grégory 2016, Jian et. al., 2016, Zhi-neng et. al., 2016). Así, la formación de complejos superficiales puede demostrarse por la posición de bandas correspondientes a ciertas vibraciones de enlace como por ejemplo las de C=O de grupos carboxilato y las del P–O de grupos fosfatos y fosfonatos. Otra de las posibilidades que ofrece la espectroscopia infrarroja en su modo de ATR es el seguimiento de las reacciones químicas “in situ” y a

tiempo real. De esta manera es posible conocer la evolución en el tiempo de los complejos superficiales formados.

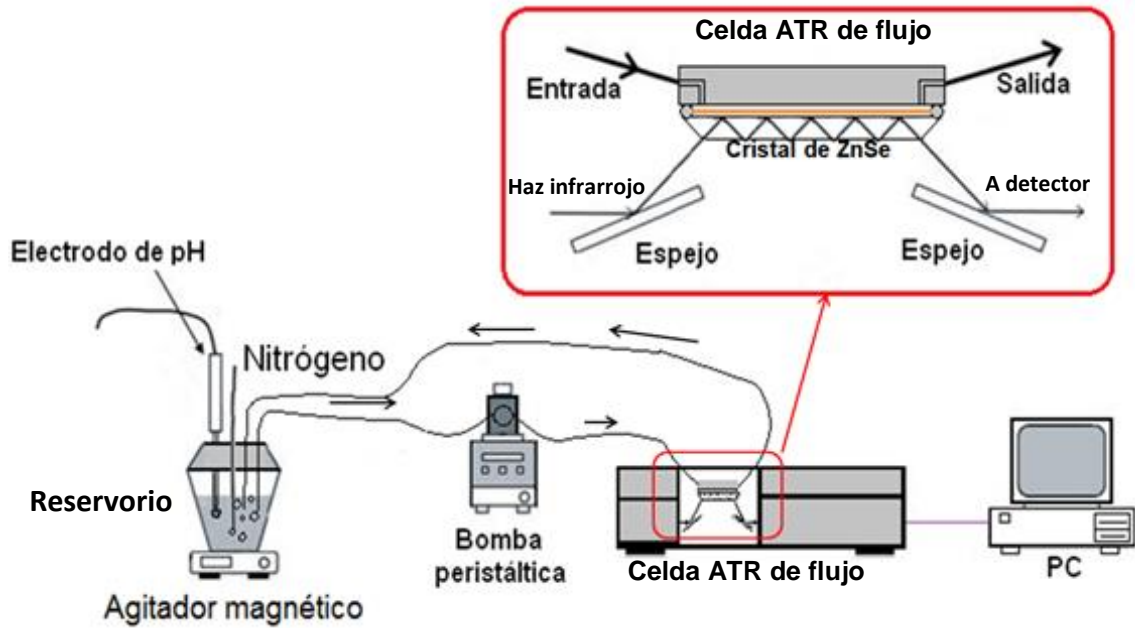
En la **Figura 13** se muestra el esquema del accesorio ATR con celda tipo bote acoplado al FTIR que se utiliza en los estudios del **Capítulo 3**. El accesorio ATR cuenta con un cristal de ZnSe de área 10 x 72 cm, ángulo incidente de 45° y 12 reflexiones totales a lo largo del cristal, este esta acoplado a un espectrómetro FTIR. La ventaja del uso de este accesorio es el gasto mínimo de muestra, se requiere un 1 mL para cubrir totalmente la superficie del cristal, sin embargo es limitado al momento de controlar algunas variables experimentales, como por ejemplo el pH, concentración de la muestra y la temperatura.



**Figura 13.** Esquema FTIR ATR con celda tipo Bote.

En la **Figura 14** se muestra el esquema del accesorio de ATR con celda de flujo acoplado al FTIR. El sistema en flujo consta de varias partes: de un reservorio donde se encuentra la muestra de interés, de una bomba peristáltica y tuberías con las que se hace fluir la muestra; y de un cristal de ZnSe como el descrito previamente. Este sistema en flujo se utiliza en los estudios descritos en el **Capítulo 4** y **Capítulo 5**. La ventaja de este sistema en flujo en comparación con el accesorio con celda tipo bote (**Figura 13**), es la fácil manipulación de la muestra. Por ejemplo, en el reservorio se puede controlar variables como el pH,

concentración de la muestra, identidad de la muestra, temperatura y agitación, también es posible burbujear con  $N_2(g)$  para evitar contaminación por  $CO_2(g)$ .



**Figura 14.** Esquema de FTIR con accesorio ATR con celda de flujo.

## 2.7. BIBLIOGRAFÍA

- Abdala, D.B., Northrup, P.A., Vicentin, F.C., Sparks, D.L., 2015<sup>a</sup>. *Journal of Colloid and Interface Science*, 442, 15–21.
- Abdala, D.B., Northrup, P.A., Vicentin, F.C., Sparks, D.L., 2015<sup>b</sup>. *Journal of Colloid and Interface Science*, 437, 297–303.
- AEMA, 1998. *Effects of Excessive Anthropogenic Nutrients in European Ecosystems*. EEA Environmental Monograph series. Agencia Europea de Medio Ambiente. Copenhagen.
- Aiken, G. R., Mcknight, D. M., Wershaw, R. L., MacCarthy, P., 1985. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. In *Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation and characterization*. G. R. Aiken et al. (Eds.) Wiley-Interscience, New York, 1–9.
- Alvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Carraolo, C., Garrido, J.J., 2006. *Science of total Environment*, 358, 243–254.
- Amstaetter, K., Borch, T., Kappler, A., 2012. *Geochim. Cosmochim. Acta* 85, 326–341.
- Antelo, J., 2004. *Efecto de las Sustancias Húmicas en la Adsorción de Fosfato sobre Goetita*. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela.
- Antelo J., Avena M., Fiol S., Lopez R., Arce F., 2005. *J. Colloid Interface Sci.* 285, 476–486.
- Aparicio, V.C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., Costa, J.L., 2013. *Chemosphere*, 93(9), 1866–1873.
- Arai, Y., Sparks, D.L., 2001. *J. Colloid Interface Sci.*, 241, 317–326.
- Arai, Y., Sparks, D.L., 2007. *Advances in Agronomy*, 94, 135–179.
- Araujo, P.Z., Mendive, C.B., García Rodenas, L.A., Morando, P.J., Regazzoni, A.E., Blesa, M.A., Bahnemann, D., 2005. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 265, 73–80.
- Arzuaga, S., Fernandez, C., Dalurzo, H., Vazquez, S., 2005. Fósforo total, fósforo orgánico y fosfatasa acida en Entisoles, Alfisoles y Vertisoles de corrientes con diferentes usos agrícolas. *Comunicaciones científicas y tecnológicas*. Resumen A-066.

- Athénaïs, D., Grégory, L., 2016. *Surface Science*, 653, 88–91.
- Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1967. *J. Phys. Chem.*, 71 (3), 550–558.
- Ayuso, L. M., 1995. Utilización de residuos urbanos como enmiendas orgánicas sólidas y líquidas: Valoración agronómica y efectividad frente a enmiendas orgánicas tradicionales. Tesis Doctoral. CEBAS CSIC. Murcia.
- Baltrusaitis, J., Cwiertny, D.M., Grassian, V.H., 2007. *Phys. Chem. Chem. Phys.: PCCP*, 9, 5542–5554.
- Barja, B.C., dos Santos Afonso, M., 2005. *Environ. Sci. Technol.* 39, 585–592.
- Barrett, K.D., 2015. *Fulvic and Humic Acids: Chemical Composition, Soil Applications and Ecological Effects*, Nova Science Publishers, Incorporated, ISBN: 978-1-63482-428-6.
- Bauer, M., Blodau, Ch., 2006. *Sci. Total Environ.*, 354, 179–190.
- Boily, J.F., 2012. *J. Phys. Chem., C* 116, 4714–4724.
- Boily, J.-F., Lützenkirchen, J., Balmès, O., Beattie, J., Sjöberg, S., 2001. *Colloids Surf., A* 179, 11–27.
- Boily, J.F., Persson, P., Sjöberg, S., 2000. *J. Colloid Interface Sci.*, 227, 132–140.
- Brady, P. V., House, W. A., 1996. Surface-controlled dissolution and growth of minerals. In: Brady P.V., editor. *Physics and chemistry of mineral surfaces*, chap. 4. London: CRC press, 225–307.
- Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M., 1978. *Geoderma*, 20, 87–104.
- Chilom, G., Rice, J.A., 2009. *Langmuir*, 25, 9012–9015.
- Conney, M., 2000. *Microbiología del suelo: Un enfoque exploratorio*. Ed. Paraninfo. Madrid España, 178–182.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, second ed. WILEY-VCH GmbH&Co. KGaA.
- Cox, C., 1995. *J. Pestic. Reform* 15, 1–13.
- Cozzolino, A., Conte, P., Piccolo, A., 2001. *Soil Biol. Biochem.* 33, 563–571.
- Diamond, G.L., Durkin, P.R., 1997. Effects of surfactants on the toxicity of glyphosate, with specific reference to RODEO. SERA TR 1–28.

- Diaz, P., Ferrera R., Almaraz, G., 2001. lettuce. *Terra.*, 19, 327–335.
- Durjava, M. K., ter Laak, T. L., Hermens, J. L. M., Struijs, J., 2007. *Chemosphere*, 67, 990–997.
- Elzinga, E.J., Sparks, D.L., 2007. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 53–70.
- Essington, E., 2015. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach, Second Edition*. CRC Press. ISBN: 1466573236, 9781466573239, 155–206.
- Essington, M. E., 2004. *Soil and water chemistry: An integrative approach*. CRC Press LLC.
- Eveborn, D., Gustafsson, J. P., Hesterberg, D., 2009. Hillier, S. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 6515–6521.
- Fankem, H., Nwaga, D., Deubel, A., Dieng, L., Merbach, W, Etoa, F.X., 2006. *African Journal of Biotechnology*, 5 (24), 2450–2460.
- Fernandez, L., Zalba, P., Gomez, M., 2005. *Cienc. Suelo*, 23(1), 31–37.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2002. Fuente: <http://www.fao.org/docrep/004/y6000e/y6000e00.htm>.
- Fritz, H.F., Gudrun A.B., Klaus, G.H., Berthold, H., Hans-Dietrich, L., Michael S., 2007. *Refractory Organic Substances in the Environment*, ISBN: 9783527301737. DOI: 10.1002/9783527611195.
- Ghabbour, E.A., Davies, G., 2002. *J. Nat. Pinchar.*, 65 (11), 1746–1746.
- Ghose, S.K., Waychunas, G.A., Trainor, T.P., Eng, P.J., 2010. *Geochim. Cosmochim., Acta* 74, 1943–1953.
- Ghosh, K., Schnitzer, M., 1980. *Soil Sci.*, 129, 266–276.
- Gomes de Melo, B.A., Lopes, M.F., Andrade, S.M.H., 2016. *Materials Science and Engineering C*, 62, 967–974.
- Gondar, D., Lopez, S., Fiol, S., Antelo, J. M., Arce, F., 2005. *Geoderma*, 126, 367–374.
- Grandcoin, A., Piel, S., Baurés, E., 2017. *Water Research*, 117, 187–197.
- Gulser, F., Sonmez, F., Boysan, S., 2010. *J. Environ. Biol.*, 31, 873–876.
- Guyton, K.Z., Loomis, D., Grosse, Y., El Ghissassi, F., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Scocciati, C., Mattock, H., Straif, K., 2015. *The Lancet*, 16, 490–491.

- Hameeda, B., Harini, G., Rupela, O., Wani, P., Reddy G., 2006. *Microbial Research.*, 163(2), 234–42.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 1996. *J. Colloid Interface Sci.*, 79, 488–508.
- Holtan, H., Kamp-Nielsen, L., Stuanes, A.O., 1988. *Hydrobiology*, 170, 19–34.
- Iglesias, A., López, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F., 2009. *Chemosphere*, 76, 107–113.
- Ishiwaka, T., Inouye, K., 1983. *Frontiers in Colloid Science In Memoriam Professor Dr. Bun-ichi Tamamushi. Steinkopff*, 152–157.
- Jian, X., Xueyuan, G., Yong, G., Fei, T., Liangyan, C., 2016. *Science of The Total Environment*, 560–561, 123–130.
- Jonsson, C.M., Persson, P., Sjöberg, S., Loring, J.S., 2008. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2464–2469.
- Kalbitz, K., Popp, P., Geyer, W., Hanschmann, G., 1997. *The Science of the total environment*, 204, 37–48.
- Kaneko, K., Inouye, K., 1981. *Corros. Sci.*, 21, 639–646.
- Kang, S., Xing, B., 2008. *Langmuir* 24, 2525–2531
- Karavanova, E. I., 2013. *Ciencia Eurasiática del Suelo*, 46 (8), 833–844.
- Kaur, N., Gräfe, M., Singh, B., Kennedy, B., 2009. *Clays and Clay Minerals*, 57, 234–250.
- Khare, N., Hesterberg, D., Martin, J. D., 2005. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2152–2160.
- Kim, J., Li, W., Philips, B.L., Grey, C.P., 2011. *Energy Environ. Sci.* 4, 4298–4305.
- Kreller, D.I., Gibson, G., vanLoon, G.W., Horton, J.H., 2002. *J. Colloid Interface Sci.*, 254, 205–213.
- Liu, H., Chen, T., Frost, R. L., 2014. *Chemosphere*, 103, 1–11.
- MacCarthy, P., Clapp, C. E., Malcolm, R. L., Bloom, P. R., 1990. An introduction to soil humic substances. In *Humic substances in Soil and Crop Sciences: Selected readings*. P. MacCarthy, C. E. Clapp, R. L. Malcolm, P. R. Bloom (Eds.). *Proceedings of a Symposium by the IHSS, Chicago, Illinois, 1985*, 161–186.
- Maqueda, C., Undabeytia, T., Villaverde, J., Morillo, E., 2017. *Science of the Total Environment*, 593–594, 787–795.

- Mesnage, R., Defarge, N., Spiroux de Vendômois, J., Séralini, G.E., 2015. *Food and Chemical Toxicology*, 84, 133–153.
- Molina, F.V., 2014. *Soil Colloids: Properties and Ion Binding*. CRC Press. 279 B/W Illustrations, ISBN 9781439851142 - CAT# K12337.
- Nandula, V.K. (Ed.), 2010. *Glyphosate resistance in crops and weeds: history, development and management*. JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION.
- Okada, E., Costa, J.L., Bedmar, F., 2017, *Geoderma*, 263, 78–85.
- Persson, P., Nilsson, N., Sjöberg, S., 1996. *J. Colloid Interface Sci.*, 177, 263–275.
- Piccolo, A., Conte, P., Spacini, R., Chiarella, M., 2003. *Biol. Fertil Soils*, 37, 255–259.
- Piccolo, A., Conte, P., Trivellone, E., Van Lagen, B., Buurman, P., 2002. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 76–84.
- Pigna M., Krishnamurti G.S.R., Violante A., 2006. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70, 2017–2027.
- Piola, L., Fuchs, J., Oneto, M.L., Basack, S., Kesten, E., Casabé, N., 2013. *Chemosphere*, 91, 545–51.
- Qi, Y., Zhu, J., Fu, Q., Hu, H., Huang, Q., 2017. *Journal of Environmental Management*, 200, 304–311.
- Qingsong, H., Yuling, L., Xueyuan, G., Yaping, Z., 2017. *Chemosphere*, 181, 328-336.
- Rossi, S., Rollán, A., Bachmeier, A., 2006. *Agriscientia* 23(2), 91–97.
- Ruiping, L., Wei, X., Zan, H., Huachun, L., Huijuan, L., Jiuhui, Q., Tista, P., 2015. *Chemosphere*, 138, 616–624.
- Russell, J.D., Paterson, E., Fraser, A.R., Farmer, V.C., 1975. *J. Chemical Soc., Faraday Transactions 1: Phys. Chem. Condens. Phases*, 71, 1623–1630.
- Schaumann, G.E., 2006. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169, 145–156.
- Schuette, J., 1998. *Environ. Monit. Pest Manag.*, 1–13.
- Schwertmann U., R. M. Cornell R.M., 2000. *Iron Oxides in the Laboratory*. WILEY-VCH, Germany.
- Skook, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 2000. *Principles of instrumental analysis*, quinta edición, ISBN: 0-03-002078-6.



- Simonetti, S., Damiani, D., Juan, A., Brizuela, G., 2007. Surf. Rev. Lett., 14, 209–217.
- Solá, N., Ceppi, S., Sereno, R., 1988. Ciencia del Suelo, 6, 109–112.
- Sposito, G., 1984. The Surface chemistry of soils, Oxford University Press, Nueva York.
- Sposito, G., 2004. The Surface Chemistry of Natural Particles. Oxford University Press. New York.
- Stevenson, F. J., 1994. Humus chemistry. Genesis, composition, reaction. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Strauss, R., Brümmer, G.W., Barrow, N.J., 1997. Eur. J. Soil Sci., 48, 101–114.
- Swift, R. S., 1996. Organic matter Characterization, en Methods of Soil Analysis. Part 3-Chemical Methods. Sparks, D. L. (ed.), SSSA Book Series: 5, Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, 1011–1069.
- Tejeda-Agredano, M.C., Mayer, P., Ortega-Calvo, J.J., 2014. Environ. Pollut. 184, 435–442.
- Tejedor-Tejedor M.I., Anderson M.A., 1990. Langmuir 6, 602–611.
- Tsai, S., Rossetto, R., 1992. Transformacoes microbianas do fósforo. In Microbiologia do Solo. Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo. Campinas, Brasil.
- Venema, P., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 1996. J. Colloid Interface Sci., 183, 515–527.
- Villalobos M., Leckie J.O., 2001. J. Colloid Interface Sci. 235, 15–32.
- Villalobos, M., Trotz, M.A., Leckie, J.O., 2003. J. Colloid Interface Sci., 268, 273–287.
- Villanueva, L., Carrasco, M., 2001. Evaluación del impacto de los fertilizantes fosfatados en la acumulación de cadmio en suelos cultivados con maíz (Zea mays). Tesis para optar al Grado de Magister en Gestión y Planificación Ambiental. Departamento de Postgrado y Postítulo. Programa interfacultades. Universidad de Chile.
- Waiman, C.V., Arroyave, J.M., Chen, H., Tan, W., Avena, M.J., Zanini, G.P., 2016. Colloids Surfaces A, 498, 121–127.


- Yang, H., Lu, R., Downs, R.T., Costin G., 2006. Goethite,  $\alpha$ -FeO(OH), from singlecrystal data, *Acta Crystallographica*, 62, 250–252.
- Yang, K., Miao, G., Wu, W., Lin, D., Pan, B., Wu, F., Xing, B., 2015. *Chemosphere*, 138, 657–663.
- Zanini, G., Avena, M., Fiol, S., Arce, F., 2006. *Chemosphere*, 63, 430–439.
- Zhang, J., Dai, J., Wang, R., Li, F., Wang, W., 2009. *Colloids Surf. A*, 335, 194–201.
- Zhao, X., He, X., Xi, B., Gao, R., Tan, W., Zhang, H., Huang, C., Li, D., Li, M., 2017. *Waste Management*, Article in Press.
- Zhi-neng, H., Jiu-yu, L., Jun, J., Zhao-li, L., Ren-kou, X., 2016. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 148, 496–502.
- Zsolnay, A., 2003. *Geoderma*, 113, 187–209.
- Zysset, M., Berggren, D., 2001. *European J. Soil Sci.*, 52, 409–421.

## CAPÍTULO 3


### *Efecto del ácido húmico en el comportamiento de adsorción-desorción de glifosato en goetita. Isothermas y cinética*

Chemosphere 145 (2016) 34–41


Contents lists available at [ScienceDirect](#)

 **Chemosphere**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)



Effect of humic acid on the adsorption/desorption behavior of glyphosate on goethite. Isotherms and kinetics

 CrossMark

## **RESUMEN**

Los efectos del ácido húmico (AH) en la adsorción y desorción de glifosato (Gli) en goetita fueron estudiados en condiciones de pseudoequilibrio mediante isotermas de adsorción y en condiciones cinéticas por espectroscopía ATR-FTIR. Las isotermas revelaron que la unión del Gli es inhibida casi completamente por las moléculas de AH; sin embargo, no se observó el efecto opuesto ya que la adsorción de AH no se ve afectada por la presencia del Gli. La espectroscopía ATR-FTIR permitió la detección simultánea de AH y Gli mediante experimentos cinéticos. La presencia de AH en la superficie reduce de forma considerable la velocidad de adsorción del Gli, probablemente por una disminución en la disponibilidad de sitios para la adsorción del Gli y por efecto de las repulsiones electrostáticas entre las moléculas de AH adsorbidas y las de Gli acercándose a la superficie. Se observó también que la presencia de AH en solución provoca la desorción del Gli. La ley de velocidad de desorción de Gli indica que el herbicida se desorbe en dos procesos paralelos: i) un desprendimiento directo de la superficie, el cual es de primer orden para Gli adsorbido, y ii) un intercambio de ligandos con moléculas de AH, que es de primer orden para Gli adsorbido y de primer orden para AH en solución. Se cuantificaron las constantes de velocidad para ambos procesos y se pudieron estimar las vidas medias de los mismos, las cuales fueron de 3,7 h para el primer proceso y de 1,4 h para el segundo proceso en 400 mg L<sup>-1</sup> de solución de AH. Estos datos son importantes para modelar la dinámica del glifosato en sistemas ambientalmente relevantes como son los suelos y las aguas superficiales.

### **3.1. INTRODUCCIÓN**

Los estudios de los procesos que afectan la movilidad y distribución del Gli en sistemas naturales como suelos y aguas superficiales son de gran importancia para entender su comportamiento y destino en el ambiente. La movilidad ambiental del Gli está fuertemente influenciada por los procesos de adsorción/desorción en superficies minerales, especialmente superficies de óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos férricos, los cuales muestran una gran afinidad por él. La adsorción del Gli en estos sólidos ha sido investigada por muchos autores (Barja y dos Santos Afonso, 2005; Gimsing y Borggaard, 2001) y tiene lugar principalmente por un mecanismo de intercambio de ligandos, dando lugar a la formación de complejos superficiales de esfera interna en los que el grupo fosfonato del Gli se une al Fe (III) en la superficie desplazando moléculas de agua y/o iones hidroxilo coordinados (Sheals et al., 2002). Es bien sabido que la adsorción del Gli se ve afectada por la presencia de otras especies, especialmente por aquellas que son también capaces de formar complejos con el Fe (III) en la superficie. Este es el caso del fosfato, el cual es un buen ligando y por tanto puede desplazar al Gli de los sitios de adsorción mediante intercambio de ligando (Waiman et al., 2013). Este debería ser también el caso de las sustancias húmicas como los ácidos húmicos (AH) y los ácidos fúlvicos (AF) (Tipping, 1994; Antelo et al., 2007; Fu and Quan, 2006; Weng et al., 2006<sup>a</sup>), los cuales tienen grupos carboxílicos en su estructura potencialmente capaces de afectar los procesos de adsorción/desorción del Gli. Los efectos del fosfato en el comportamiento de adsorción del Gli en óxidos metálicos han sido reportados en varios artículos (Gimsing y Borggaard, 2001, 2002; Waiman et al., 2013). Por el contrario, los efectos de las sustancias húmicas han sido poco investigados. En este sentido, Day et al. (1997) informaron que la materia orgánica natural obtenida de un arroyo en Victoria, Australia, disminuyó la adsorción del Gli en goetita ( $\alpha$ -FeOOH), probablemente por la competencia por los sitios de adsorción, repulsiones electrostáticas y quizás por efectos de impedimento estérico. Este parece ser el único reporte en la literatura en relación a los efectos del AH en las cinéticas de

adsorción/desorción del Gli; por lo que se requiere obtener aún mayor información para contribuir al conocimiento del sistema.

El objetivo de este trabajo fue estudiar los efectos del AH en el comportamiento de adsorción/desorción del Gli en goetita. Se realizaron isothermas de adsorción/desorción mediante experimentos en "batch" y estudios cinéticos de adsorción/desorción usando la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Se le dio énfasis al efecto que tiene el AH en la velocidad de desorción del Gli con el fin de establecer la ley de velocidad de desorción y obtener información relevante para la dinámica del sistema.

## **3.2. PROCEDIMIENTO**

### **3.2.1. Isothermas de adsorción de Gli y AH**

Si bien la base principal de los estudios del efecto del AH en la adsorción-desorción de Gli corresponde a mediciones a pH 7,0, se realizaron isothermas de adsorción de Gli y AH sobre goetita a pH 4,5, 7,0, 8,0 y 9,5 con el objeto de tener una comprensión más acabada del comportamiento del sistema. Las isothermas se obtuvieron mediante experimentos en "batch" agregando 0,7 mL de una suspensión stock de goetita ( $9,63 \text{ g L}^{-1}$ ) en tubos de polipropileno de 15 mL conteniendo 10 mL de una solución acuosa de Gli o AH de concentración conocida. Se usó NaCl 0,1 M como electrolito soporte. Las dispersiones se ajustaron al pH deseado, manteniéndose constante mediante el agregado de unos pocos microlitros de solución de HCl o NaOH 0,1M. Los tubos se agitaron por 6 horas en un agitador rotatorio haciendo que el pH final se mantuviera a  $\pm 0,1$  del pH deseado. Finalmente, los sobrenadantes se separaron por centrifugación y se usaron para la cuantificación del Gli o el AH remanente en la solución.

El efecto del AH en la adsorción del Gli se investigó mediante la realización de isothermas de adsorción de Gli sobre goetita, sobre la cual se adsorbió primero AH. Para la adsorción de AH, se agregó 0,7 mL de la suspensión stock de

goetita en tubos de polipropileno de 15 mL conteniendo 10 mL de una solución acuosa con una concentración deseada de AH. El pH se ajustó y las suspensiones fueron agitadas durante 6 horas hasta producirse una completa adsorción del AH. Una vez adsorbido el AH sobre la goetita, se agregaron a los tubos soluciones de Gli de concentración creciente, el pH se reajustó cuando fue necesario y se agitaron de nuevo durante 6 horas. Los sobrenadantes fueron separados por centrifugación y se usaron para la cuantificación de Gli. Todos estos experimentos con sistemas conteniendo Gli y AH se hicieron a pH 7,0 en NaCl 0,1 M.

La cuantificación de Gli se realizó por espectrofotometría UV-VIS, para lo que fue necesario efectuar una derivatización previa de Gli con FMOC-Cl (fluorenilmetiloxycarbonil cloruro) en medio alcalino. Una descripción completa de este método puede encontrarse en la literatura (Waiman et al., 2012). Los espectros fueron obtenidos en un rango de longitudes de onda entre los 200 y 900 nm y se usó el máximo de absorbancia a 265 nm para la cuantificación. La concentración de AH en el sobrenadante fue medida también por espectroscopía UV-VIS, sin necesidad de tratamiento previo de las soluciones. Los espectros y la concentración de AH fueron evaluados a un máximo de absorbancia de 500 nm. Tanto para Gli como para AH, las curvas de calibración se construyeron a los pH estudiados (4,5, 7,0, 8,0 y 9,5) y en NaCl 0,1 M. Para las medidas de absorbancia se empleó un espectrofotómetro UV-VIS Agilent 8453 con arreglo de diodos, equipado con una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico marca Hellma.

### **3.2.2. Experimentos de movilidad electroforética**

La movilidad electroforética indica el grado de movimiento de las partículas en una suspensión coloidal bajo la influencia de un potencial eléctrico aplicado. Esta movilidad está directamente relacionada con el potencial zeta, el cual brinda información sobre la carga neta de las partículas en suspensión (Hunter, 1981). La relación que existe entre la movilidad electroforética y el potencial zeta está dada por la ecuación de Henry (3.1). Es decir, que mediante la

medición de la movilidad electroforética es posible calcular el potencial zeta de las partículas.

$$U_E = \frac{2\varepsilon \zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad (3.1)$$

Donde  $\zeta$  es el potencial zeta,  $U_E$  es la movilidad electroforética,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del medio,  $\eta$  es la viscosidad del medio y  $f(\kappa a)$  es la función de Henry. Las determinaciones de movilidad electroforética en medios acuosos y concentración moderada de electrolito utilizan la aproximación de Smoluchowski en la cual el valor de  $f(\kappa a)$  se considera 1,5. Con esta aproximación, la movilidad electroforética proporciona una medida del potencial zeta, y sus cambios reflejan cambios en la carga eléctrica de las partículas (Antelo, 2005).

Se determinó la movilidad electroforética en función del pH en un intervalo de 4-10 de goetita en presencia de Gli y en presencia de AH, usando un equipo Malvern NanoZS90. Se prepararon suspensiones de goetita de concentración 0,033 g L<sup>-1</sup> en presencia de Gli o AH, según el caso, y se ajustó el pH mediante adiciones de HCl o NaOH. Posteriormente, las suspensiones se agitaron durante 6 h a temperatura ambiente y finalmente se midió la movilidad electroforética en cada una de ellas. Las concentraciones estudiadas fueron 10<sup>-5</sup> y 10<sup>-4</sup> M para Gli y 446, 223 y 50 mg L<sup>-1</sup> para AH. El electrolito soporte fue NaCl, siendo la fuerza iónica de 0,01 en el caso de Gli y 0,001 en el caso de AH, esta variación en 100 veces de la fuerza iónica no afecta significativamente los resultados ni la interpretación de los mismos.

### **3.2.3. Medidas de FTIR-ATR**

Los espectros FTIR-ATR se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet Nexus 470 FTIR equipado con un detector tipo DTGS, un accesorio SMART-ARK ATR y un cristal de ZnSe (área: 10 x 72 cm, ángulo incidente: 45° y 12 reflexiones totales a lo largo del cristal, celda tipo bote). Se preparó un film de goetita sobre el cristal de ZnSe depositando 210  $\mu$ L de la suspensión stock de goetita de



9,63 g L<sup>-1</sup> y se secó a temperatura ambiente. Para medir el blanco, al film se le agregó 1 mL de una solución 0,1 M de NaCl y se tomó el espectro correspondiente. Una vez medido el blanco, la solución de NaCl fue reemplazada por una solución de AH o Gli de concentración deseada y los espectros se obtuvieron en función del tiempo. Cada espectro es el resultado del promedio de 256 medidas con una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup>, y el tiempo necesario para obtener cada espectro fue de 3 min. Las soluciones de Gli y AH se prepararon siempre a pH 7,0 y en solución 0,1 M de NaCl.

### **3.2.3.1. Adsorción de Gli sobre goetita en presencia de AH adsorbido**

En este tipo de experimentos por FTIR-ATR, se adsorbió primero el AH en la goetita y, una vez dada la adsorción del mismo, se le agregó el Gli. El objetivo fue investigar el efecto del AH previamente adsorbido sobre la adsorción del Gli. Se evaluaron tres concentraciones superficiales diferentes de AH adsorbido: 0,32; 0,62 y 1,25 mg m<sup>-2</sup>. Para esto se preparó un film de goetita como se mencionó anteriormente, se leyó el blanco, y seguidamente se agregó AH registrándose los espectros de AH adsorbido en función del tiempo. Una vez adsorbido el AH, la solución en contacto con el film de goetita se reemplazó con una solución de Gli 16,9 mg L<sup>-1</sup> (10<sup>-4</sup> M) y se continuaron registrando espectros en función del tiempo. Cabe mencionar que en los experimentos por FTIR-ATR con celda tipo bote es difícil mantener el control del pH ya que el volumen de la solución por encima del film de goetita es pequeño, cerca de 1 mL; no obstante, en algunos de estos estudios se midió el pH con un electrodo superficial y el mismo estuvo siempre entre 7,0 y 7,5.

### **3.2.3.2. Desorción de Gli por adición de AH a la solución**

En estos experimentos el Gli se adsorbió primero y el AH se agregó después en diferentes concentraciones. El objetivo fue evaluar si la presencia de AH en solución produce la desorción del Gli previamente adsorbido. Para esto, se

preparó el film de goetita, se realizó el blanco, y posteriormente se adsorbió Gli agregando 1 mL de una solución 16,9 mg L<sup>-1</sup> (10<sup>-4</sup> M) del herbicida, registrando los espectros de Gli adsorbido en función del tiempo. Una vez lograda la adsorción deseada de Gli, la solución de Gli fue reemplazada por soluciones de AH de 0, 50, 116 y 233 mg L<sup>-1</sup> y se continuaron registrando los espectros en función del tiempo.

### 3.2.3.3. Fundamento teórico

A partir de la información espectral obtenida mediante espectroscopía ATR-FTIR se puede cuantificar el Gli y el AH adsorbido sobre la goetita de forma separada para cada anión así como también para la mezcla de ellos. En estos estudios la absorbancia en el IR es proporcional a la cantidad de especies activas en el IR (Waiman et al., 2013; Roncaroli y Blesa, 2011), las cuales en nuestro caso son Gli y AH adsorbido, y su cuantificación en una mezcla se puede conseguir trabajando a dos números de onda diferentes mediante un sistema de ecuaciones que es muy similar al que se utiliza para la cuantificación espectrofotométrica de una mezcla de dos especies disueltas mediante UV-VIS. En el caso de la espectroscopía IR, la absorbancia total ( $A_T$ ) a cada número de onda es igual a la sumatoria de las absorbancias individuales del Gli ( $A_{Gli}$ ) y del AH ( $A_{AH}$ ).

$$A_T = A_{AH} + A_{Gli} \quad (3.2)$$

Por consiguiente, analizando los datos a los dos números de onda, 1 y 2, las dos ecuaciones a resolver son:

$$A_T^1 = \kappa_{AH}^1 \Gamma_{AH} + \kappa_{Gli}^1 \Gamma_{Gli} \quad (3.3)$$

$$A_T^2 = \kappa_{AH}^2 \Gamma_{AH} + \kappa_{Gli}^2 \Gamma_{Gli} \quad (3.4)$$

Donde  $K_{AH}$  y  $K_{Gli}$  son constantes de proporcionalidad y  $\Gamma_{AH}$  y  $\Gamma_{Gli}$  son las cantidades adsorbidas de AH y Gli respectivamente. Los superíndices 1 y 2 denotan los dos diferentes números de onda a los cuales se analizaron los valores de absorbancia. Los valores de  $K_{AH}^1$  y  $K_{AH}^2$  se pueden conocer con datos de adsorción de AH solo, y los valores de  $K_{Gli}^1$  y  $K_{Gli}^2$  se conocen con datos de adsorción de Gli solo. Conociendo esos parámetros, el sistema de dos ecuaciones puede resolverse y las incógnitas,  $\Gamma_{AH}$  y  $\Gamma_{Gli}$ , pueden conocerse a partir de los espectros.

### **3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

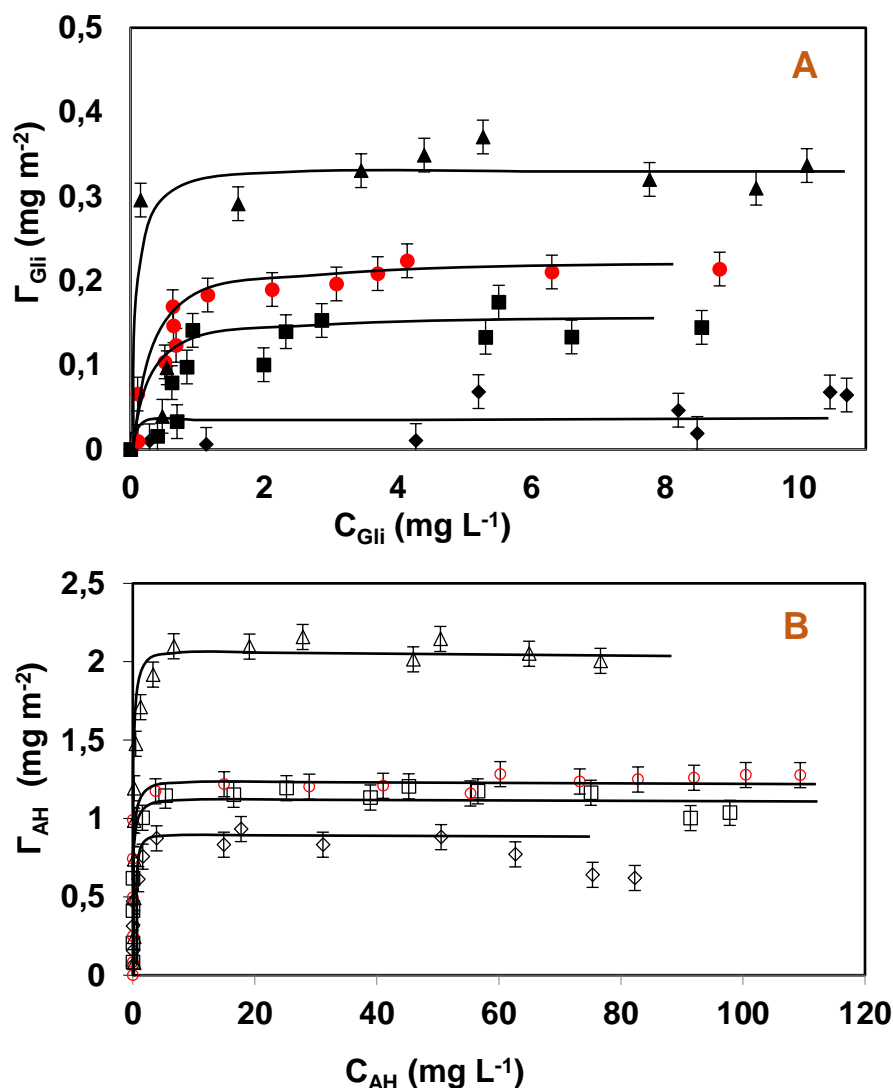
#### **3.3.1. Isothermas de adsorción de Gli y AH**

La **Figura 1A** muestra las isothermas de adsorción de Gli en goetita obtenidas a los 4 pH estudiados. En estas se puede ver que la cantidad de Gli adsorbido disminuye cuando aumenta el pH, comportamiento que es típico de la adsorción de aniones en la superficie de minerales (**Bolt, 1976; Sverjensky y Fukushi, 2006**). Estos resultados son comparables a los de los estudios realizados por Barja y dos Santos Afonso (**2005**), McConnell y Hossner (**1985**) y Sheals et. al. (**2002**) para Gli adsorbido sobre goetita.

Las isothermas de adsorción del AH en goetita se presentan en la **Figura 1B**, y en estas se observa una marcada disminución en la adsorción cuando el pH aumenta de 4,5 a 9,5. Esta tendencia también ha sido encontrada en otros trabajos de adsorción de AH o materia orgánica natural sobre óxidos minerales (**Day et al., 1994; Evanko y Dzombak, 1998; Au et al., 1999; Tombázc et al., 2000**). La disminución en la adsorción del AH al aumentar el pH se debe a que el AH adquiere una carga cada vez más negativa a medida que el pH aumenta, mientras que la superficie de la goetita pasa de ser positiva a cada vez más negativa a medida que el pH aumenta. Esto da como resultado, una disminución de las fuerzas atractivas y un aumento de las fuerzas repulsivas, produciendo así una disminución en la adsorción. Distintas investigaciones han demostrado que los AH también se adsorben sobre la superficie de la goetita a

valores de pH superiores al PZC (punto de carga cero) (Gu et al., 1994; Vermeer et al., 1998; Weng et al., 2006<sup>b</sup>) donde la interacción electrostática neta es repulsiva. Tales estudios explican que la adsorción de las sustancias húmicas no es solo de origen electrostático, sino que también participan otras interacciones específicas, tales como el intercambio de ligando y las interacciones hidrofóbicas.

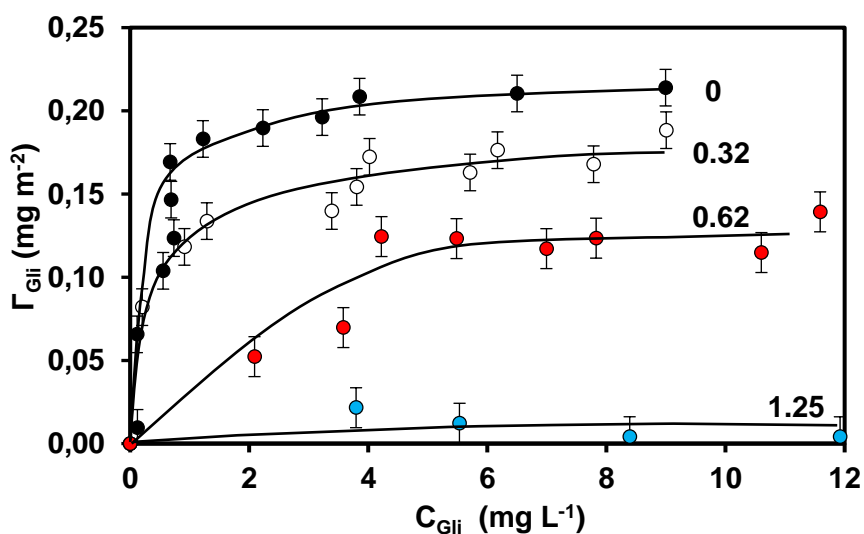
Como en general, en los medios naturales se espera valores de pH cercanos a 7,0, este pH fue el utilizado en los siguientes estudios y es el que se va a discutir con mayor detalle. En la isoterma de adsorción de Gli sobre goetita a pH 7,0 se observó que la adsorción máxima fue de 0,21 mg m<sup>-2</sup> (superficie de la goetita saturada); un valor normalmente encontrado en la literatura (Barja y dos Santos Afonso, 2005; Sheals et al., 2002). Este máximo de adsorción se alcanzó con concentraciones de Gli cercanas a 4x10<sup>-5</sup> M. Es interesante mencionar que la aplicación de Gli en el campo se hace usando formulaciones de una concentración cercana a 4x10<sup>-2</sup> M (Candela et al., 2010), la cual es tres órdenes de magnitud más alta que la necesaria para saturar la superficie de la goetita (4x10<sup>-5</sup> M), indicando que altos grados de cubrimiento podrían alcanzarse en los horizontes superiores del suelo. Por su parte, la adsorción de AH en goetita bajo las mismas condiciones (pH 7,0), fue seis veces más alta y el máximo de adsorción fue de 1,25 mg m<sup>-2</sup> (superficie de la goetita saturada); un valor normal para este sistema (Antelo et al., 2007). La isoterma de AH es de alta afinidad, con todos los puntos de adsorción cayendo sobre el eje “y” hasta que se alcanza la saturación superficial. Efectivamente, no se pudo detectar AH en la solución sobrenadante antes de alcanzar la saturación dando a entender que el AH agregado fue adsorbido totalmente por la goetita en esas condiciones. Sólo después de que la superficie se saturó fue posible encontrar AH en el sobrenadante, lo que se traduce en una isoterma plana, paralela al eje “x”.



**Figura 1. A)** Isotermas de adsorción de Gli a diferentes pH. **B)** isotermas de adsorción de ácido húmico en goetita a diferentes pH. pH: 4,5 (triángulos), 7,0 (círculos rojos), 8,0 (cuadrados) y 9,5 (rombos).  $C_{AH}$  y  $C_{Gli}$ , son las respectivas concentraciones de AH y Gli en el equilibrio.

La **Figura 2** muestra las isotermas de adsorción de Gli en goetita que ya poseía diferentes cantidades de AH adsorbido. Es importante mencionar que no se pudo detectar AH en las soluciones sobrenadantes indicando que todo el AH se mantuvo adsorbido en la goetita. Los resultados muestran que la presencia de AH en la superficie tiene un efecto importante en la adsorción de Gli, disminuyendo la misma a medida que aumenta la cantidad de AH adsorbido. Para las concentraciones más altas de AH adsorbido, el efecto inhibitorio en la

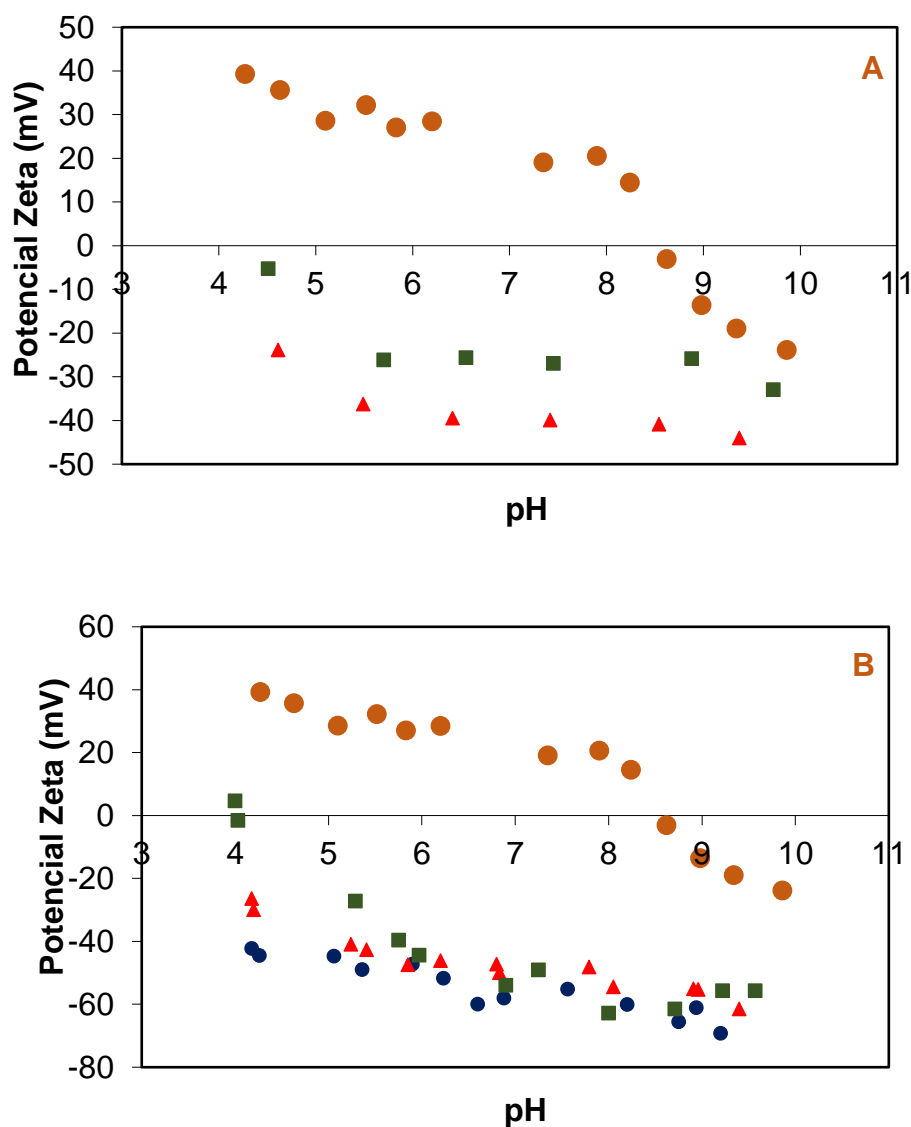
adsorción fue casi total, resultando en una muy baja adsorción de Gli. De acuerdo con Day et al. (1997), el AH afecta la adsorción de Gli porque el AH se une a la superficie de la goetita, ocupando los sitios de adsorción e impidiendo así la adsorción del herbicida. Los mismos autores adjudican también este efecto a impedimentos de tipo estérico y a la repulsión electrostática entre el AH adsorbido y el Gli que se está adsorbiendo. Un efecto similar se ha encontrado para AH y el herbicida 2,4-D en un sistema binario de montmorillonita-óxido de hierro (Celis et. al., 1999). Aunque la Figura 2 muestra que el AH disminuye de forma significativa la adsorción del Gli, no se han encontrado pruebas en este trabajo ni en la literatura de un efecto similar por parte del Gli en la adsorción del AH. De hecho, y como se mencionó antes, todo el AH inicialmente adsorbido en las partículas permaneció unido a la superficie de las mismas, independientemente de la cantidad de Gli presente en el sistema.



**Figura 2.** Isotermas de adsorción de Gli en goetita conteniendo distintas cantidades de AH adsorbido, los respectivos valores de  $\Gamma_{AH}$  en  $\text{mg m}^{-2}$  se muestran cerca de cada isoterma. El pH fue 7,0 y se usó NaCl 0,1 M en todos los casos.  $C_{AH}$  y  $C_{Gli}$ , son la concentración de AH y Gli respectivamente.

### **3.3.2. Experimentos de Movilidad electroforética**

En la **Figura 3** se muestran las curvas de potencial zeta vs. pH para la goetita en presencia de Gli y AH (con diferentes grados de saturación superficial con AH), comparándolas con la curva de la goetita pura. Se observa claramente que el Potencial Zeta se hace siempre negativo en presencia de Gli y AH, y tiende a valores más negativos a medida que aumenta la concentración de tales aniones. Este comportamiento es típico de sistemas donde ocurre la adsorción específica de aniones en donde, además de la interacción electrostática, los complejos superficiales que se forman le confieren cargas negativas a la superficie ([Antelo et al., 2005](#); [Waiman et al. 2013](#); [Kumpulainen et al., 2008](#)). Los resultados de movilidad electroforética corroboran la adsorción de Gli y AH en la goetita estudiada, brindando valiosa información complementaria sobre la interacción de estos aniones con la superficie del sólido.



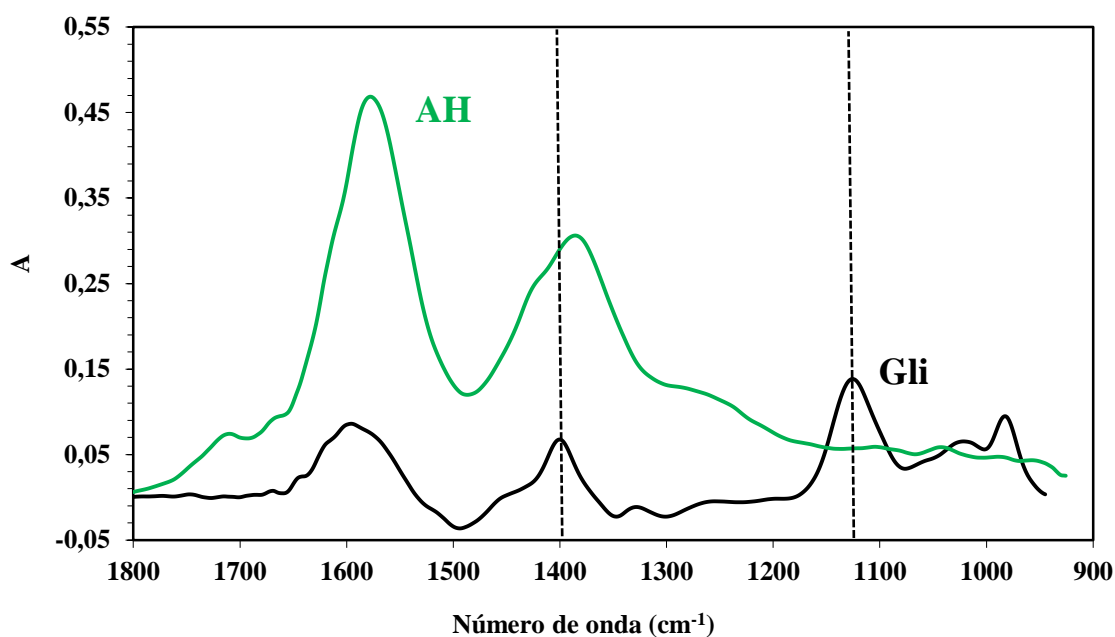
**Figura 3.** Curvas de movilidad electroforética de los sistemas goetita **A)** goetita-Gli 10<sup>-5</sup> M (■) y goetita-Gli 10<sup>-4</sup> M (▲). **B)** goetita-AH 30 % (■), goetita-AH 50 % (▲) y goetita-AH 100 % (●). Los porcentajes corresponden al grado de saturación superficial de la goetita con AH. Los círculos naranja corresponden a la movilidad electroforética de la goetita pura.

### 3.3.3. Medidas de FTIR-ATR

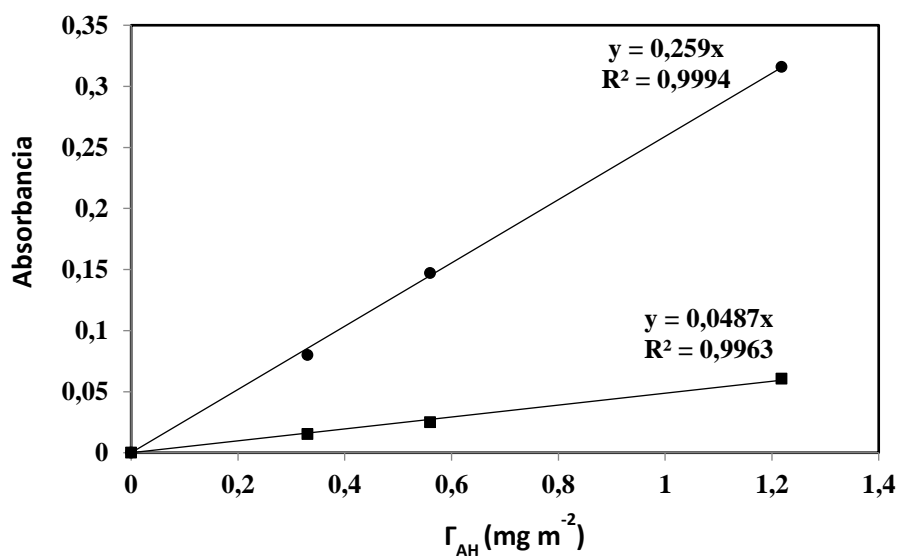
Los espectros de ATR-FTIR del Gli y el AH adsorbido en goetita se muestran en la **Figura 4**. El análisis de la información espectral se concentra en la región



comprendida entre los 900 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , donde aparecen las bandas para ambos compuestos. Las bandas de absorción para el Gli adsorbido se localizan a los 1585, 1400, 1322, 1120, 1016 y 980  $\text{cm}^{-1}$  y corresponden a los modos vibracionales,  $\nu_a$  (C-O),  $\nu_s$  (C-O),  $\nu$  (C-O-P),  $\nu_a$  (P-O),  $\nu_a$  (P-OFe) y  $\nu_s$  (P-OFe), respectivamente (Sheals et al., 2002; Barja y Dos Santos Afonso, 2005). La banda centrada alrededor de los 1585  $\text{cm}^{-1}$  aparece usualmente con algunas interferencias espectrales entre los 1610 y los 1670  $\text{cm}^{-1}$  debido a la fuerte absorción en el IR del agua, que es el solvente de todas las soluciones empleadas. De acuerdo con Sheals et al. (2002), las vibraciones encontradas son características de un complejo de esfera interna mononuclear monodentado, en el cual el grupo fosfonato del Gli está ligado al Fe (III) en la superficie de la goetita. Aunque el carboxilato también podría actuar como ligando, la evidencia experimental por IR y XPS (Sheals et al. 2002) indica que solo el grupo fosfonato está directamente ligado a la superficie de la goetita mientras que el carboxilato permanece relativamente “libre”. Barja y Dos Santos Afonso (2005) hicieron observaciones similares. Por otra parte, el AH adsorbido muestra dos bandas intensas a 1575 y 1385  $\text{cm}^{-1}$ , un hombro ancho a 1065  $\text{cm}^{-1}$ , y dos bandas débiles a 1105 y 1047  $\text{cm}^{-1}$ . Las dos bandas intensas a 1575 y 1385  $\text{cm}^{-1}$  son características de los grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ), específicamente a los modos vibracionales  $\nu_a$  (C-O) y  $\nu_s$  (C-O) respectivamente, mientras que el hombro se asigna a los grupos carboxílicos y las dos bandas débiles se asignan a polisacáridos (Lumsdon y Fraser, 2005; Kang y Xing, 2008). Los números de onda seleccionados para cuantificar  $\Gamma_{\text{AH}}$  y  $\Gamma_{\text{Gli}}$  con las Ec. (3.3) y (3.4) fueron 1400 y 1120  $\text{cm}^{-1}$ . Aunque la banda de absorción más fuerte para el AH en el IR aparece a 1575  $\text{cm}^{-1}$ , se usó la banda a 1400  $\text{cm}^{-1}$  por las interferencias espectrales generadas por el agua a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Se eligió el número de onda a 1120  $\text{cm}^{-1}$  porque el Gli tiene una absorción importante a 1120  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la absorción del AH es débil. Los gráficos de absorbancia a los números de onda seleccionados fueron lineales, lo cual se puede ver en la Figura 5 el ejemplo para el AH.



**Figura 4.** Espectros FTIR-ATR del Gli adsorbido ( $\Gamma_{\text{Gli}} = 0,175 \text{ mg m}^{-2}$ ) y AH adsorbido ( $\Gamma_{\text{AH}} = 1,20 \text{ mg m}^{-2}$ ) en goetita. Los números de onda seleccionados ( $1120$  y  $1400 \text{ cm}^{-1}$ ) para la cuantificación se muestran en líneas punteadas verticales.



**Figura 5.** Absorbancia en función de la concentración de AH adsorbido en goetita a dos números de onda,  $1400 \text{ cm}^{-1}$  (●) y  $1120 \text{ cm}^{-1}$  (■).

La linealidad de la absorbancia en función de la cantidad de Gli adsorbido sobre goetita ya se ha demostrado en publicaciones anteriores (Waiman et al., 2013). A partir de estas gráficas se determinaron los valores de las constantes  $k$  con el fin de resolver las Ecs. (3.3) y (3.4). Dando como resultado los siguientes valores para las constantes de proporcionalidad:

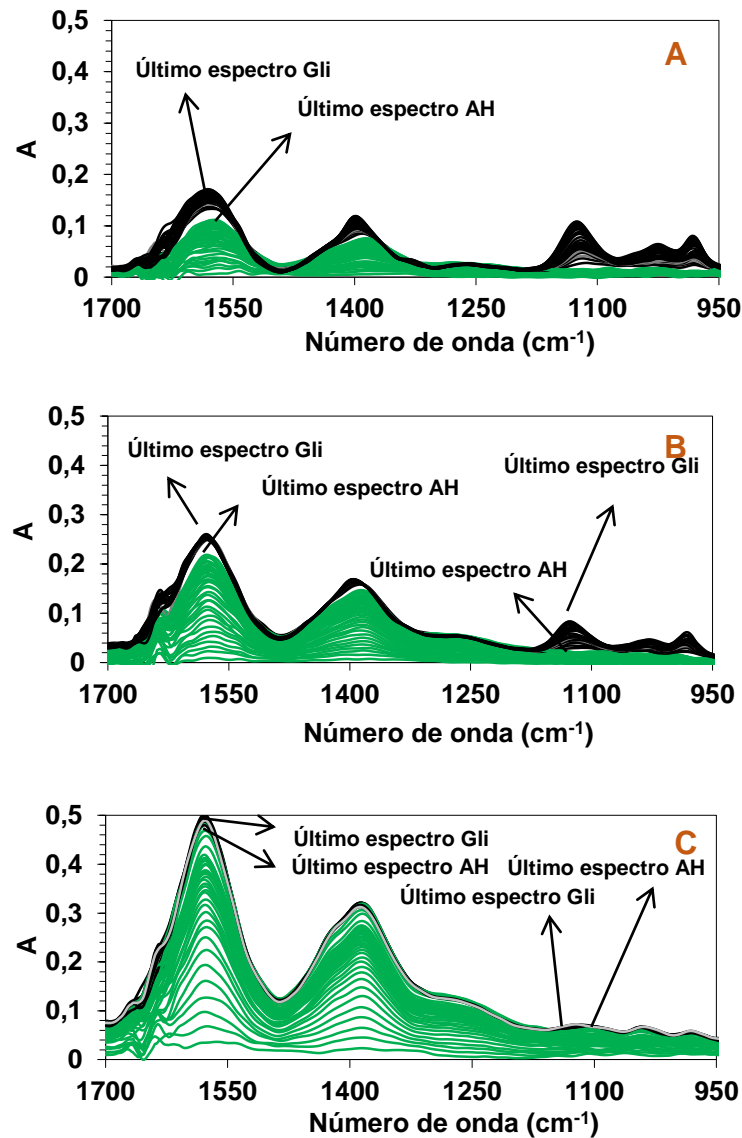
$k_{AH}^{1120} (m^2 mg^{-1})$	$k_{AH}^{1400} (m^2 mg^{-1})$	$k_{Gli}^{1120} (m^2 mg^{-1})$	$k_{Gli}^{1400} (m^2 mg^{-1})$
0,0487	0,259	0,664	0,249

### 3.3.3.1. Adsorción de Gli sobre goetita en presencia de AH adsorbido

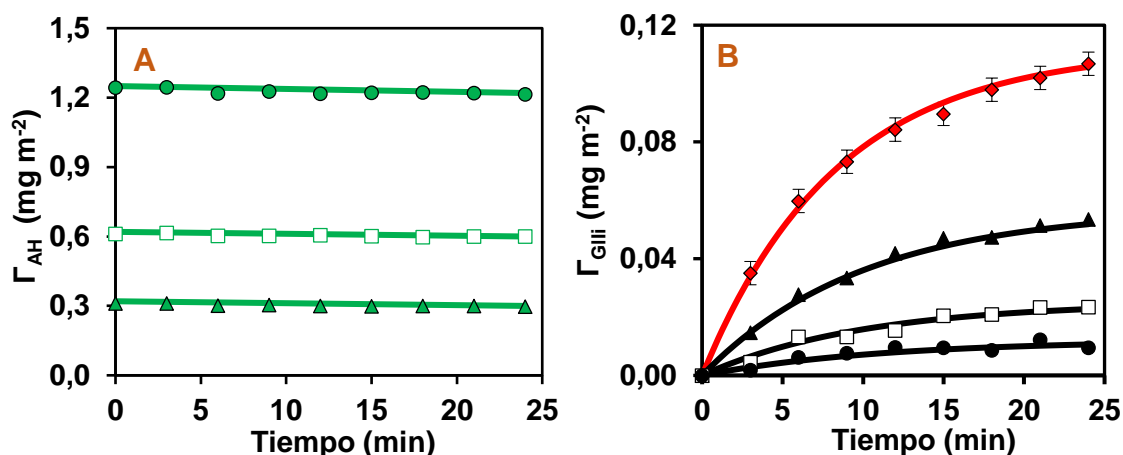
La Figura 6 muestra la evolución de los espectros de FTIR-ATR, primero adsorbiendo AH sobre goetita para conseguir distintas concentraciones superficiales de 0,32; 0,62 y 1,25  $mg m^{-2}$  y luego adicionando una solución de Gli de 16,9  $mg L^{-1}$  para monitorear su adsorción. Como todos estos experimentos comenzaron con la adición de AH, sólo ocurre adsorción de AH al comienzo, lo que se muestra con los espectros en color verde. En el caso de la Figura 6A, el crecimiento en el tiempo de los espectros verdes ocurre hasta que la adsorción de AH alcanza la concentración superficial deseada de  $\Gamma_{AH}=0,32 mg m^{-2}$ . Al reemplazar la solución de AH por la de Gli se observa claramente con los espectros negros la aparición de las bandas del Gli adsorbido montadas sobre las del AH, lo que demuestra la adsorción de Gli. En la Figura 6B se muestra el caso donde el AH se agrega para conseguir una concentración superficial intermedia de  $\Gamma_{AH}= 0,62 mg m^{-2}$ . La adición de Gli también produce cambios en el espectro debido a la adsorción de Gli. Sin embargo, estos cambios son más pequeños que los observados en la Figura 6A, esto debido a una menor adsorción del Gli. El último caso es mostrado en la Figura 6C, donde la cantidad de AH agregado fue suficiente para saturar completamente la superficie de la goetita,  $\Gamma_{AH}= 1,25 mg m^{-2}$ . Esto fue logrado reemplazando varias veces la solución de AH en contacto con el film de goetita. Luego de la adición de Gli, los espectros negros obtenidos no varían respecto

del último espectro verde de AH solo, mostrando que en estas condiciones la adsorción de Gli fue muy limitada, si es que realmente hubo algo de adsorción.

Los valores de  $\Gamma_{AH}$  y  $\Gamma_{Gli}$  en función del tiempo, calculados con los datos de la [Figura 7](#) y las ecuaciones (3.3) y (3.4), se muestran en la [Figura 7A](#) y la [Figura 7B](#) respectivamente. Para el caso del Gli, la curva de  $\Gamma_{Gli}$  con una concentración-superficial de AH de  $\Gamma_{AH}= 0 \text{ mg m}^{-2}$  (o sea solo usando NaCl 0,1 M a pH 7,0), se incluye para compararla con las otras. La [Figura 7A](#) muestra que la adición de Gli no produce ningún cambio en la cantidad adsorbida de AH. Las curvas de  $\Gamma_{AH}$  vs t permanecen constantes para las tres concentraciones superficiales de AH investigadas indicando que el AH está fuertemente unido a la goetita y que no puede ser desplazado por el Gli. Estos hechos ya se habían evidenciado en las isothermas de adsorción. Por el contrario, la [Figura 7B](#) muestra que la presencia de AH en la superficie de la goetita afecta significativamente la adsorción de Gli, disminuyendo su velocidad de adsorción conforme aumenta la concentración superficial de AH. Los efectos del AH en la adsorción del Gli pueden explicarse en términos de la disponibilidad decreciente de los sitios superficiales y de la repulsión electrostática creciente entre el AH adsorbido y el Gli que se está adsorbiendo. La única información encontrada en la literatura con relación a la cinética de adsorción de Gli en goetita con AH u otro sólido con AH, fue un solo experimento realizado por Day et. al. (1997) en el que se muestra que la adsorción de Gli en goetita en presencia de un AH fue considerablemente más lenta que en goetita pura, lo que concuerda con los resultados mostrados en la [Figura 6](#).



**Figura 6.** Espectros FTIR-ATR de los experimentos en donde primero se adsorbió AH (espectros verdes) adicionando una solución de AH de tres concentraciones diferentes: **A)** 50 mg L<sup>-1</sup>, **B)** 116 mg L<sup>-1</sup>, **C)** 233 mg L<sup>-1</sup> seguido por la adición de soluciones de Gli (espectros negros) de 16,9 mg L<sup>-1</sup> (10<sup>-4</sup> M). Las concentraciones superficiales de AH antes del agregado de Gli fueron **A)** 0,32 mg m<sup>-2</sup>, **B)** 0,62 mg m<sup>-2</sup>, **C)** 1,25 mg m<sup>-2</sup>. Los espectros mostrados fueron medidos cada 3 min.



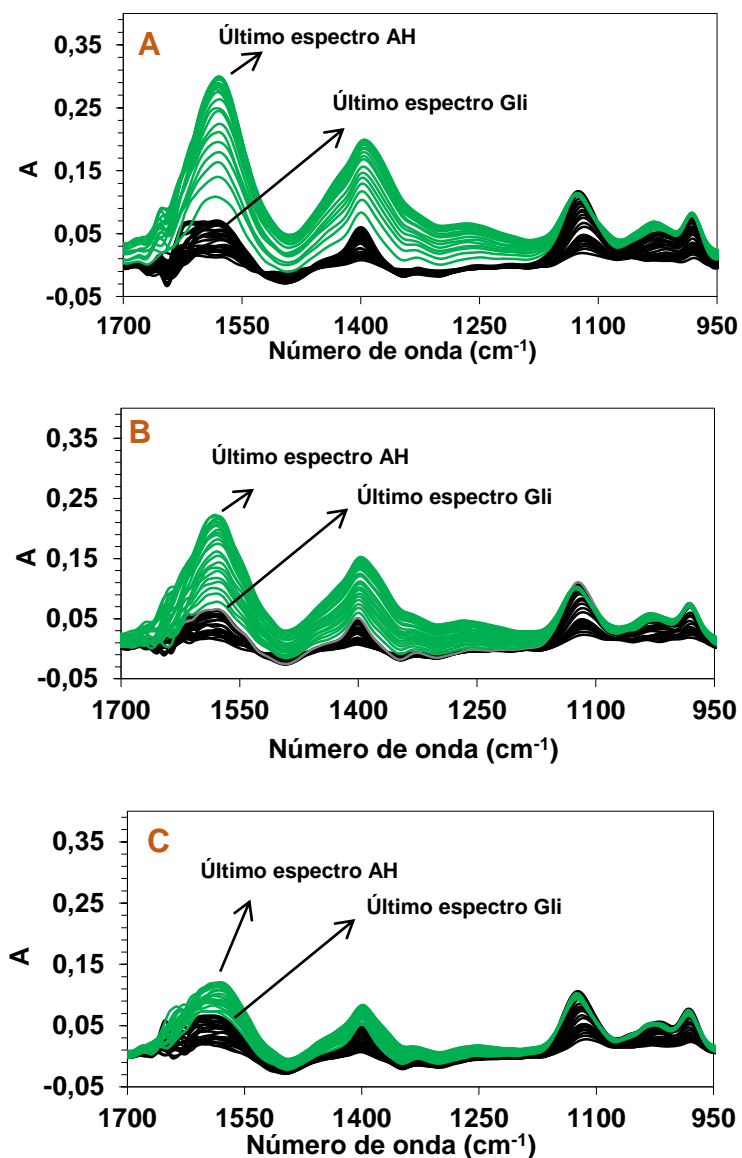
**Figura 7.** Curvas de **A)**  $\Gamma_{AH}$  vs tiempo. **B)**  $\Gamma_{Gli}$  vs tiempo después de agregar una solución de Gli  $16,9 \text{ mg L}^{-1}$  ( $10^{-4} \text{ M}$ ) a la goetita con AH adsorbido,  $\Gamma_{AH}=0 \text{ mg m}^{-2}$  (rombos);  $0,32 \text{ mg m}^{-2}$  (triángulos);  $0,62 \text{ mg m}^{-2}$  (cuadrados) y  $1,25 \text{ mg m}^{-2}$  (círculos). Los datos se corresponden con los espectros de la **Figura 6**.

### 3.3.3.2. Desorción de Gli por adición del AH a la solución

La **Figura 8** muestra los efectos de la presencia de AH en solución sobre Gli previamente adsorbido en goetita. Como siempre, los espectros de color negro muestran los resultados luego de la adición de Gli, mientras que los de color verde corresponden a los resultados luego de la adición de AH. La adsorción de Gli fue muy similar en los tres casos ya que la concentración de Gli fue siempre la misma en los tres experimentos. Al reemplazar la solución de Gli por una solución de AH de  $233 \text{ mg L}^{-1}$  (**Figura 8A**) se produjo un incremento en la absorbancia en la región espectral por encima de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que el AH se absorbió sobre la goetita. La inspección visual del espectro en esta región no permite deducir si hay desorción de Gli ya que simultáneamente se está adsorbiendo el AH. Esta cuestión puede ser resuelta inspeccionando la región espectral por debajo de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , donde la absorbancia del AH es más baja que la del Gli; más exactamente alrededor de los  $1120 \text{ cm}^{-1}$  donde hay una pequeña disminución en la absorbancia después de agregar el AH. Esto es un buen indicio de que la adsorción de AH es acompañada por una desorción simultánea de Gli. De otra manera la absorbancia alrededor de los  $1120 \text{ cm}^{-1}$

tendría que haber incrementado después de la adición de AH. La **Figura 8B** y **Figura 8C** muestran los resultados de experimentos análogos hechos con concentraciones más bajas de AH: 116 y 50 mg L<sup>-1</sup>. En ambos casos se da la adsorción del AH acompañada de la desorción de Gli. Aunque una simple inspección visual de los espectros en los tres casos de la **Figura 8** indica que la adsorción de AH aumenta a medida que se incrementa la concentración de AH, no es tan simple determinar en qué magnitud se está desorbiendo el Gli. Por tanto, se hace necesario usar las Ecs. (3.3) y (3.4) para calcular las concentraciones superficiales de ambas especies.

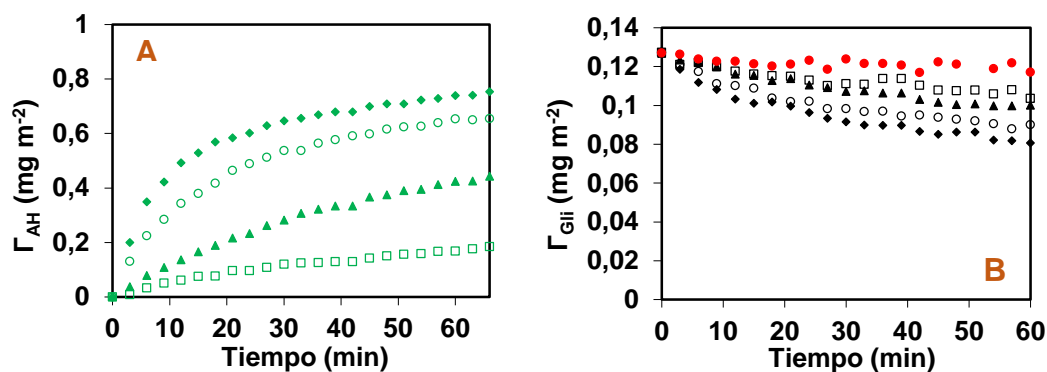




**Figura 8.** Espectros FTIR-ATR de los experimentos en donde se adsorbe primero el Gli (espectros negros) agregando una solución  $16,9 \text{ mg L}^{-1}$  ( $10^{-4} \text{ M}$ ) de Gli seguido de la adición de soluciones de AH (espectros verdes) de tres concentraciones diferentes: **A)**  $233 \text{ mg L}^{-1}$ , **B)**  $116 \text{ mg L}^{-1}$ , **C)**  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Los espectros mostrados fueron tomados cada 3 min.

En las **Figura 9A** y **Figura 9B** se muestran los cálculos para la cantidad de AH y Gli adsorbido en función del tiempo después de la adición de AH. En el caso del Gli, el valor de  $\Gamma_{\text{AH}}$  con una concentración de  $0 \text{ mg L}^{-1}$  (o sea solo lavando con NaCl  $0,1 \text{ M}$  a pH  $7,0$ ), se incluye en la **Figura 9B** para comparación. La **Figura 9A** confirma que el AH se adsorbe en todos los casos y que la adsorción

aumenta conforme aumenta la concentración de AH en solución. La Figura 9B, por otra parte, muestra que incrementando la concentración de AH aumenta la velocidad de desorción del Gli. No hay información en la literatura para comparar con los resultados obtenidos.

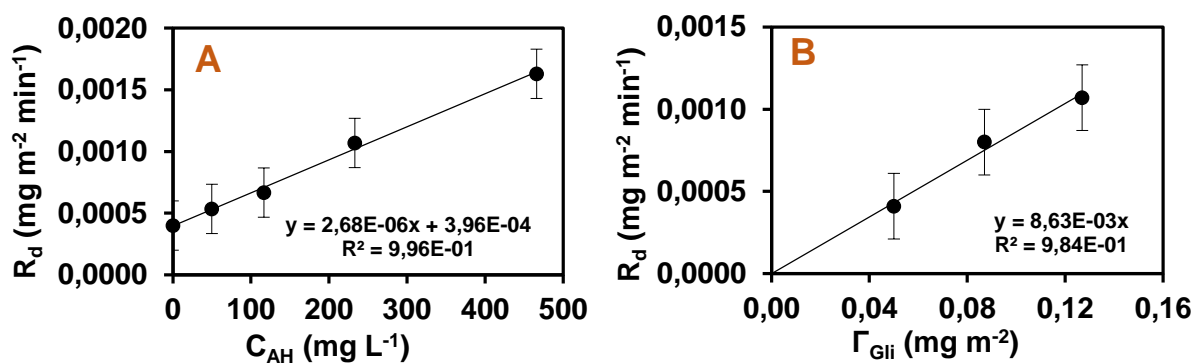


**Figura 9.** Curvas de **A)** adsorción de AH. **B)** desorción de Gli. El Gli adsorbido fue el mismo al principio de todos los experimentos (0,127 mg m<sup>-2</sup>) y la C<sub>AH</sub> fue variada: 0 (círculo sólido), 50 (cuadrados), 116 (triángulos), 233 (círculos vacíos) y 466 mg L<sup>-1</sup> (rombos).

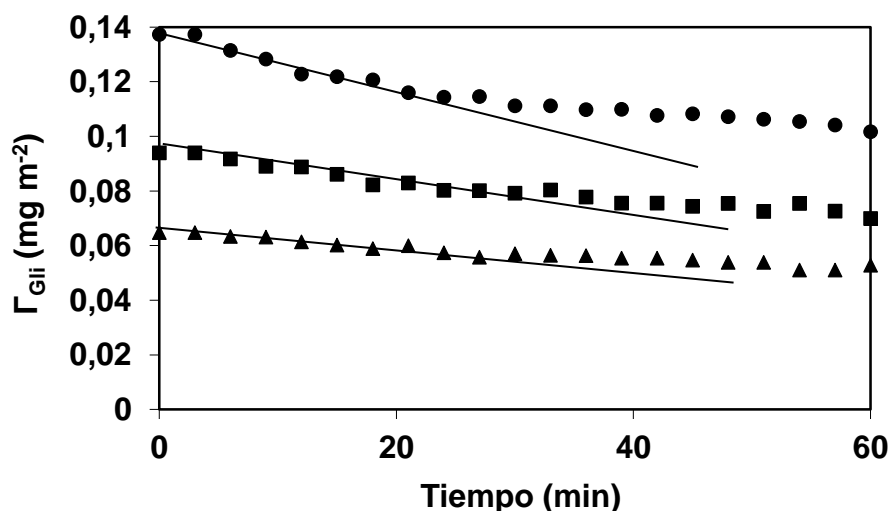
### 3.3.3.3. Ley de velocidad para la desorción de Gli

Los estudios cinéticos que involucran superficies, en este caso de minerales, son útiles para entender mecanismos de reacciones superficiales (Sparks 1989) y en situaciones donde se necesita conocer la velocidad de alguna reacción que ocurre en la superficie (Azizian, 2004). Con el fin de comenzar a entender el mecanismo de desorción del Gli desde la superficie de goetita, se han analizado los datos cinéticos obtenidos para determinar la ley de velocidad, donde la velocidad de reacción es expresada en términos de la concentración de los reactivos. Las velocidades iniciales de desorción del Gli se determinaron a partir de las pendientes iniciales de las curvas en la Figura 9B, y estas velocidades iniciales se han graficado en función de la concentración de AH como se muestra en la Figura 10A. En esta se observa que la velocidad de desorción de Gli aumenta linealmente con la concentración de AH en solución

indicando que la desorción de Gli es de primer orden con respecto al AH. También se puede observar que la línea recta no tiene un valor cero en la ordenada al origen, lo cual significa que en ausencia de AH ( $C_{AH}=0$ ) el electrolito puro también puede desorber el Gli de la goetita. Por otro lado, la velocidad de desorción debería variar también con la cantidad de Gli inicialmente adsorbido; por esta razón, se llevaron a cabo tres experimentos de desorción (ver Figura 11) para así evaluar la dependencia de la velocidad de desorción de Gli con respecto a  $\Gamma_{Gli}$ .



**Figura 10. A)** Efecto de la  $C_{AH}$  en la velocidad de desorción del Gli con  $\Gamma_{Gli}=0,127$  mg m<sup>-2</sup>, estos valores se obtuvieron a partir de los datos en la Figura 9B. **B)** Efecto de  $\Gamma_{Gli}$  en la velocidad de desorción de Gli usando una  $C_{AH}=233$  mg L<sup>-1</sup>.



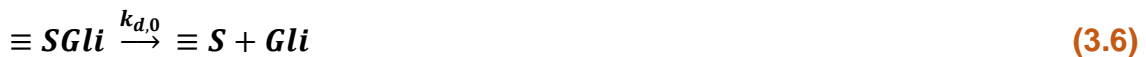
**Figura 11.** Desorción de glifosato adsorbido en goetita con  $C_{AH}=0,233$  mg L<sup>-1</sup>: (●)  $\Gamma_{Gli} = 0,137$  mg m<sup>-2</sup>, (■)  $\Gamma_{Gli} = 0,0939$  mg m<sup>-2</sup> y (▲)  $\Gamma_{Gli} = 0,0640$  mg m<sup>-2</sup>.

La Figura 10B muestra el gráfico de velocidad vs  $\Gamma_{Gli}$ , en el cual se puede observar una dependencia lineal indicando que la desorción del Gli es también de primer orden con respecto al Gli adsorbido. Los datos obtenidos de la Figura 10 permiten establecer la siguiente ley de velocidad para la desorción del Gli en presencia de AH:

$$R_d = k_{d,0}\Gamma_{Gli} + k_{d,AH}\Gamma_{Gli}C_{AH} \quad (3.5)$$

Donde  $R_d$  es la velocidad inicial de desorción de Gli,  $k_{d,0}$  es la constante de velocidad para la desorción de Gli en ausencia de AH y  $k_{d,AH}$  es la constante de velocidad para la desorción de Gli causada por el AH. El término  $k_{d,0}\Gamma_{Gli}$  es la intercepción en el eje “y” de la línea recta en la Figura 10A mientras que el producto  $k_{d,AH}\Gamma_{Gli}$  es su pendiente. A partir de estos datos se calculan los valores para  $k_{d,0} = 3,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  y  $k_{d,AH} = 2,1 \times 10^{-5} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

La Ec. (3.5) sugiere que la velocidad inicial de desorción de Gli es la suma de dos procesos de desorción paralelos: i) la desorción del Gli por el electrolito, proceso que es de primer orden con respecto al Gli adsorbido y es representado por el primer término a la derecha de la ecuación y, ii) la desorción producida por el AH, que es de primer orden con respecto al Gli adsorbido y también de primer orden con respecto al AH, esto está representado por el segundo término a la derecha de la ecuación. Por consiguiente, los resultados pueden ser explicados en términos de los siguientes procesos cinéticos:



Donde  $\equiv S$  representa un sitio superficial en la superficie de la goetita,  $\equiv S Gli$  es el Gli adsorbido y  $\equiv SAH$  es el AH adsorbido. La reacción (3.6) muestra la desorción directa del Gli en ausencia del AH con una dependencia de primer

orden con respecto al Gli adsorbido. Por su parte, la reacción (3.7) muestra la desorción del Gli producida por un intercambio de ligando con el AH mostrando una dependencia de primer orden con respecto al Gli adsorbido y de primer orden con respecto al AH. Es muy probable que la desorción directa del Gli en ausencia de AH sea también por un intercambio de ligando, en donde el ligando saliente (Gli) es sustituido por una molécula de agua o por un ion cloruro del electrolito, los cuales actúan como ligandos entrantes. Las constantes de velocidad medidas en ambos procesos dan como resultado una vida media de 3,7 h para el primer proceso, y una vida media de 1,4 h para el segundo proceso en una solución de AH de 400 mg L<sup>-1</sup>. Para concentraciones de AH inferiores a 150 mg L<sup>-1</sup> el tiempo de vida media del segundo proceso llega a ser mayor a 3,7 h indicando que prevalece el primer proceso en este caso. Sin embargo, en procesos de remediación de suelos, en donde se aplican soluciones obtenidas a partir de compost con contenidos de carbono orgánico disuelto (DOC), en concentraciones que rondan los 1500 mg L<sup>-1</sup> o más altas (Chiang et al. 2016), el proceso que controla la reacción sería seguramente el segundo.

Para culminar, es necesario remarcar que en investigaciones posteriores se observó que la desorción de glifosato puede estar afectada por procesos de difusión durante los primeros diez minutos (Ver Capítulo 4, Sección 4.3, Figura 3). Esto sugiere que velocidades de desorción obtenidas con datos a tiempos muy cortos pueden generar resultados anormalmente altos. Si las velocidades de desorción son medidas después de los diez minutos de desorción, el valor de  $k_{d,0}$  resulta ser algo menor ( $k_{d,0} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), mientras que el de  $k_{d,AH}$  resulta ser sensiblemente menor ( $k_{d,AH} = 4,2 \times 10^{-6} \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Esto no invalida el análisis mecanístico, pero indica que el efecto de la concentración de AH es relativamente bajo.

### **3.4. CONCLUSIONES**

En este trabajo se investigaron los efectos del AH en el proceso de adsorción/desorción de Gli en goetita, mediante isothermas de adsorción y cinéticas realizadas por espectroscopía FTIR-ATR a pH 7,0.

- Las isothermas de adsorción mostraron que la presencia de AH en la superficie disminuye la adsorción de Gli. Así, la adsorción del Gli se ve casi completamente inhibida cuando la superficie de la goetita está prácticamente saturada con moléculas de AH. Sin embargo, no se observó el efecto contrario; por lo que la adsorción del AH no se ve afectada por la presencia de Gli. Estos resultados reflejan una mucha mayor afinidad del AH que el Gli por la superficie de la goetita.

- El uso de la espectroscopía FTIR ATR posibilitó la cuantificación-simultánea de Gli y AH adsorbido en goetita y el estudio de los efectos del AH en la cinética de adsorción/desorción del Gli. Ya que la forma de los espectros del Gli no cambió durante la adsorción o la desorción, se puede sugerir que en estos procesos siempre se ven involucrados los mismos complejos superficiales de esfera interna.

- La presencia de AH afecta tanto a la velocidad de adsorción como la velocidad de desorción del Gli. Se observó que el AH en la superficie de la goetita disminuye significativamente la velocidad de adsorción del Gli ya que el AH adsorbido bloquea los sitios reactivos de la superficie de dicho mineral y probablemente también haya una repulsión electrostática entre el AH adsorbido y el Gli que se está adsorbiendo.

-Con relación a la cinética de desorción de Gli, los datos sugieren que el Gli adsorbido se desorbe mediante dos procesos simultáneos: el primero, por un desprendimiento directo de la superficie como indica la reacción (3.6); y el segundo, por un intercambio de ligando con el AH como se indica en la reacción (3.7). Los resultados obtenidos tienen una relevancia medioambiental significativa, ya que extrapolando en la naturaleza los estudios realizados se puede suponer que la presencia de sustancias húmicas en suelos disminuye

tanto la cantidad adsorbida de Gli como su velocidad de adsorción. Esto debido a que los (hidr)óxidos de Fe y (hidr)óxidos de Al, principales adsorbentes en suelos, tendrían gran parte de su superficie ocupada con materia orgánica. Además, si el Gli está adsorbido en la superficie de los óxidos en los suelos cualquier factor que incremente la disolución de las sustancias húmicas, tal como el aumento de pH, incrementarían significativamente la velocidad de desorción del Gli. Esto resulta muy importante para la implementación de nuevas tecnologías de remediación ambiental en las cuales se apliquen en los suelos soluciones altamente concentradas en DOC, lo cual seguramente incrementa la movilidad ambiental del Gli.

- La combinación de las isothermas de adsorción y la espectroscopía FTIR-ATR brinda información útil sobre el equilibrio y la cinética relacionada con los efectos del AH en el comportamiento de adsorción/desorción del Gli. Así, se logró cuantificar las constantes de velocidad para la desorción del Gli, como también las vidas medias para el Gli adsorbido. Estos parámetros son importantes para entender los efectos de los procesos superficiales de la goetita en la movilidad y destino del Gli en el ambiente.

### **3.5. BIBLIOGRAFÍA**

- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., J., 2005. *Colloid Interface Sci.*, 285 (2), 476–486.
- Antelo, J., Arce, F., Avena, M., Fiol, S., Lopez, R., Macías, F., 2007. *Geoderma*, 138, 12–19.
- Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1967. *J. Phys. Chem.*, 71, 550–558.
- Au, K.K., Penisson, A. C., Yang, S., O'Melia, C. R., 1999. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2903–2917.
- Azizian, S., 2004. *J. Colloid Interface Sci.*, 276, 47–52.
- Barja, B.C., Dos Santos Afonso, M., 2005. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 585–592.
- Bolt, G.H., 1976. *Developments in Soil Science Part A*, 5, 91–95.
- Candela, L., Caballero, J., Ronen, D., 2010. *Sci. Total Environ.*, 408, 2509–2516.
- Celis, R., Hermosin, M.C., Cox, L., Cornejo, J., 1999. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1200–1206.
- Chiang, P.N., Tong, O.Y., Chiou, C.S., Lin, Y.A., Wang, M.K., Liu, C.C., 2016. *J. Hazard. Mater.*, 301, 100–105.
- Day, G.M., Hart, T., McKelvie, I. D., Beckett, R., 1994. *Colloid Surf. A. Physicochem. Eng. Aspects*, 89, 1–13.
- Day, G.M., Hart, B.T., McKelvie, I.D., Beckett, R., 1997. *Environ. Technol.*, 18, 781–794.
- Evanko, C.R., Dzombak, D. A., 1998. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2846–2855.
- Fu, H.B., Quan, X., 2006. *Chemosphere*, 63, 403–410.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., 2001. *Clays Clay Miner.*, 49, 270–275.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., 2002. *Clay Miner.*, 37, 509–515.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J. F., 1994. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 38–46.
- Hunter, R.J., 1981. *Zeta potential in colloid Science, Principles and Applications*. Academic Press, New York.
- Kang, S., Xing, B., 2008. *Langmuir*, 24, 2525–2531.
- Kumpulainen, S., Von der Kammer, F., Hofmann, T., 2008. *Water Research* 42, 2051–2060.



- Lumsdon, D.G., Fraser, A.R., 2005. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6624–6631.
- McConnell, J. S., Hossner, L. R., 1985. *J. Agric. Food Chem.*, 33, 1075–1078.
- Puccia, V., Luengo, C., Avena, M., 2009. *Colloids Surf. A*, 348, 221–227.
- Roncaroli, F., Blesa, M.A., 2011. *J. Colloid Interface Sci.*, 356, 227–233.
- Sheals, J., Sjoberg, S., Persson, P., 2002. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3090–3095.
- Sola, N.H., Ceppi, S.B., Sereno, R., 1988. *Ciencia del Suelo* 6, 108–112.
- Sparks, D.L., 1989. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press, San Diego.
- Sverjensky, D.A., Fukushi, K., 2006. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (1), 263–271.
- Swift, R.S., 1996. Organic matter characterization. In: Sparks, D.L. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*, SSSA Book Series: 5. WI, USA, 1011–1069.
- Tipping, E., 1994. *Comput. Geosci.*, 20, 973–1023.
- Tombázc, E., Dobos, A., Szekeres, M., Narres, H.D., Klumpp, E., Dékány, I., 2000. *Colloid Polym. Sci.*, 278, 337–345,
- Vermeer, A.W.P., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1998. *Langmuir*, 14, 2810–2819.
- Waiman, C.V., Avena, M.J., Garrido, M., Fernandez Band, B., Zanini, G.P., 2012. *Geoderma*, 170, 154–158.
- Waiman, C.V., Avena, M.J., Regazzoni, A.E., Zanini, G.P., 2013. *J. Colloid Interface Sci.*, 394, 485–489.
- Weng, L.P., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Hiemstra, T. 2006<sup>a</sup>. *Environ Sci. Technol.* 40, 7494–7500.
- Weng, L., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Hiemstra, T., 2006<sup>b</sup>. *J. Colloid Interface Sci.*, 302, 442–457.

## **CAPÍTULO 4**

# **Efecto del ligando entrante en la velocidad de desorción de glifosato desde goetita. Algunos indicios sobre el mecanismo de desorción**

CSIRO PUBLISHING

*Environ. Chem.*

<http://dx.doi.org/10.1071/EN17004>

SPECIAL ISSUE

Research Paper

**Desorption rate of glyphosate from goethite as  
affected by different entering ligands: hints on  
the desorption mechanism**

## **RESUMEN**

La cinética de desorción del Gli en goetita se estudió por medio de espectroscopía FTIR-ATR usando una celda de flujo. Debido a que el Gli forma complejos de esfera interna por coordinación con los átomos de Fe (III) de la goetita, el proceso de desorción es de hecho una reacción de intercambio de ligando en donde el Gli es el ligando saliente y las moléculas de agua o las sustancias disueltas son los ligandos entrantes. Por este motivo y con el fin de evaluar el efecto en la cinética de desorción del Gli se investigaron una serie de ligandos entrantes que podrían encontrarse en la naturaleza. Contrariamente a lo esperado, la velocidad de desorción del Gli casi no cambió con la concentración del ligando entrante. Más aun, se observó que el tipo de ligando (fosfato, citrato, sulfato, oxalato, EDTA, tiocianato, ácido húmico y agua) tuvo solo un efecto secundario en el valor de la constante de velocidad de desorción. Por tanto, y de forma análoga a la reactividad de los complejos de metales de transición en solución, se concluye que la velocidad de desorción es controlada principalmente por el rompimiento del enlace Fe-Gli, a través de un proceso de tipo disociativo o intercambio de ligandos disociativamente activado. Estos resultados son útiles para entender y predecir la movilidad del Gli en el ambiente.

## 4.1. INTRODUCCIÓN

Muchas sustancias presentes en los suelos, sedimentos y ambientes acuáticos se adsorben en la superficie de las partículas de minerales. Estudiar la cinética de desorción de estas sustancias adsorbidas es de vital importancia para entender apropiadamente su movilidad y saber cuál será su destino final en los medios naturales. Los datos de velocidad de desorción obtenidos en los experimentos; además, pueden dar información valiosa sobre el mecanismo de reacción.

Tal como se mencionó durante toda esta tesis, el glifosato (Gli) es un herbicida de amplio espectro usado en agricultura para el control de muchas malezas. La organización mundial de la salud (OMS) ha clasificado al Gli como una sustancia potencialmente carcinogénica para los humanos (Grupo 2A) (Guyton et al., 2015), y por ello existe un especial interés en estudiar este herbicida y su comportamiento en el ambiente. En este trabajo se estudió la cinética de desorción del Gli en goetita y el mecanismo de intercambio de ligando que se ve involucrado en este proceso. Los conocimientos sobre este mecanismo podrían ser usados también en el estudio de la cinética de desorción de muchos otros adsorbatos.

El Gli se adsorbe fuertemente en las superficies de minerales formando complejos de esfera interna, se forma un enlace Fe-O-P entre el grupo fosfonato del Gli y el Fe (III) de la superficie de la goetita (Sheals y Persson, 2002). La desorción del Gli se da por un intercambio de ligando (sustitución de ligando), la que puede escribirse de la siguiente manera:



donde  $\equiv\text{Fe-Gli}$  es el complejo de esfera interna que se forma entre el Gli y el Fe (III) en la superficie de la goetita, L es un ligando, y  $\equiv\text{Fe-L}$  es el complejo superficial formado entre L y el Fe (III) de la superficie. La Ec. 4.1 representa una reacción típica de intercambio de ligando, donde el Gli es el ligando saliente y L es el ligando entrante. Hay muchas sustancias en los medios

naturales que pueden actuar como ligandos entrantes: por ejemplo fosfato, arseniato, citrato, iones hidroxilo y moléculas de agua. Algunas sustancias poliméricas y oligoméricas como los ácidos húmicos y los ácidos fúlvicos son también buenos ligandos para la goetita y pueden actuar como ligandos entrantes. El proceso de desorción más simple ocurre cuando  $L=H_2O$  o  $L=OH^-$ , dejando la superficie limpia de la goetita.

Hay algunos estudios en la literatura científica sobre el intercambio de ligando representado en la **Ec. 4.1**, principalmente en condiciones de equilibrio. El caso más estudiado es el intercambio Gli-fosfato; en estos estudios se ha demostrado mediante isotermas de adsorción (Gimsing y Borggaard, 2002<sup>a</sup>, Gimsing y Borggaard, 2002<sup>b</sup>) y estudios por FTIR-ATR (Waiman et al., 2016) que el fosfato es muy eficiente para desorber Gli. Se han observado efectos similares con ácidos húmicos, los cuales pueden desplazar también al Gli de la goetita (Arroyave, et. al., 2016). Sin embargo, los efectos de otros ligandos potencialmente desorbentes de Gli han sido muy poco estudiados.

Si nos referimos a la cinética de los procesos representados en la **Ec. 4.1**, los estudios son todavía mucho más escasos; no se ha publicado ningún estudio comparativo sobre las velocidades de desorción con diferentes ligandos que se puedan encontrar en la naturaleza. En la bibliografía solo se puede encontrar información relacionada con la velocidad de desorción del Gli en presencia de fosfato (Gimsing y Borggaard, 2004; Waiman et. al., 2016) o AH (Arroyave, et. al., 2016). Estos estudios son importantes para entender cuán rápido puede llegar a desorberse el Gli de los minerales, y cuán rápidamente el herbicida puede movilizarse en agua y llegar a estar disponible para los microorganismos y las plantas superiores.

El objetivo de este trabajo fue investigar por primera vez la velocidad de desorción del Gli en goetita en medios acuosos usando diferentes sustancias que actúen como ligandos entrantes. El proceso de desorción se monitoreó in-situ mediante espectroscopía FTIR ATR, la cual permitió examinar los espectros IR del Gli adsorbido durante toda la reacción en función del tiempo. Intuitivamente, era de esperarse que la velocidad dependiera fuertemente del tipo y concentración de L, pero era necesario demostrarlo y cuantificarlo.

## **4.2. PROCEDIMIENTO**

Los estudios de adsorción fueron realizados sobre goetita sintética (el detalle de la síntesis empleada y la caracterización están descritos en el Capítulo 2 de esta tesis) y consistieron en la realización de isotermas de adsorción y experimentos cinéticos seguidos por espectroscopia FTIR ATR. Todos los experimentos se realizaron en solución de electrolito de NaCl 0,1 M y pH 7,0 ± 0,2.

### **4.2.1. Isotermas de adsorción**

Se realizaron isotermas de adsorción de Gli sobre goetita a pH 7,0. La descripción de la metodología está detallada en el **Capítulo 3, Sección 3.2.1.** de esta tesis. El Gli se cuantificó por el método espectrofotométrico propuesto por Waiman et al., (2012) y los espectros UV-Vis fueron medidos con un espectrofotómetro UV-Vis Agilent 8453 con detector de arreglo de diodos.

### **4.2.2. Cinética de adsorción-desorción de Gli**

La cinética de adsorción-desorción de Gli fue seguida por espectroscopía FTIR ATR usando una celda de flujo Thermo Fisher Scientific ARK equipada con un cristal de ZnSe (área: 10 x 72 mm, ángulo incidente: 45°, reflexiones totales: 12) conectada a un espectrómetro Nicolet iS50 470. Para hacer fluir la solución de interés desde un reservorio hacia la celda de flujo se usó una bomba peristáltica Gilson Minipuls 8 a una velocidad de flujo de 3,3 mL min<sup>-1</sup>. En todos los casos se usó un sistema de flujo abierto, en donde siempre se hizo fluir solución nueva a través de la celda, la cual luego se descartaba a través del tubo de salida. El pH fue controlado continuamente en el reservorio de la solución con un electrodo de vidrio y se mantuvo constante agregando pequeños volúmenes (µL) de solución de NaOH o HCl 0,1 M. La temperatura

de trabajo fue  $22 \pm 2$  °C. Cada espectro registrado fue el promedio de 128 barridos, con una resolución espectral de  $16 \text{ cm}^{-1}$ .

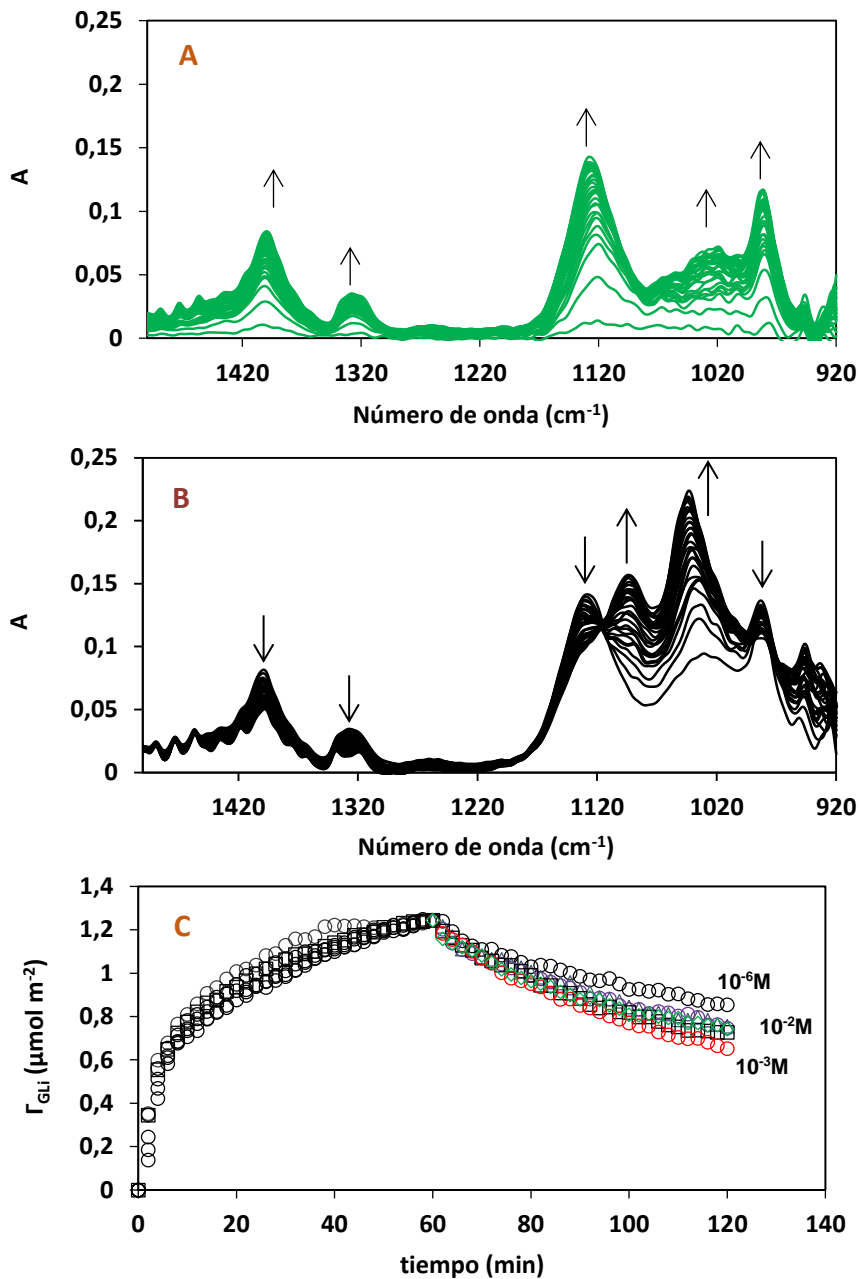
El film de goetita fue preparado agregando  $210 \mu\text{L}$  de una dispersión de goetita de concentración  $9,65 \text{ g L}^{-1}$  sobre el cristal de ZnSe, secándolo posteriormente a temperatura ambiente en aire. Una vez seco el film, se hizo fluir la solución de NaCl  $0,1 \text{ M}$  para la medición del blanco. Luego, se hizo fluir una solución  $2,95 \times 10^{-4} \text{ M}$  de Gli (en NaCl  $0,1 \text{ M}$  y pH 7,0) para producir su adsorción en la goetita, y se registraron espectros en función del tiempo hasta que la absorbancia se mantuvo relativamente constante (alrededor de 60 minutos). Bajo estas condiciones, y según la isoterma de adsorción, la cantidad adsorbida de Gli fue  $1,24 \mu\text{mol m}^{-2}$ . Por consiguiente, la absorbancia en el IR en este punto fue la correspondiente a  $\Gamma_{\text{Gli}}=1,24 \mu\text{mol m}^{-2}$ , y todos los demás valores de  $\Gamma_{\text{Gli}}$  se calcularon asumiendo un comportamiento lineal entre la absorbancia y  $\Gamma_{\text{Gli}}$ , tal como fue mostrado previamente (Waiman, et. al., 2013).

Una vez adsorbido el Gli en la goetita, su desorción se indujo haciendo fluir la solución desorbente, la cual fue de electrolito puro (NaCl  $0,1 \text{ M}$ ) o de un ligando distinto al Gli, siempre en NaCl  $0,1 \text{ M}$  y a pH 7,0; y para evaluar la cinética de desorción se registraron los espectros en función del tiempo. Los ligandos usados fueron fosfato, citrato, oxalato, sulfato, tiocianato y EDTA, y sus concentraciones fueron  $10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$  y  $10^{-3} \text{ M}$ , salvo en el caso del tiocianato donde las concentraciones usadas fueron  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  y  $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ , y en el caso del fosfato donde las concentraciones usadas fueron  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  y  $10^{-2} \text{ M}$ . También se utilizaron los datos de desorción con AH mostrados en el Capítulo anterior, para comparar con los resultados aquí obtenidos. Del conjunto de estos ligandos usados para desorber al Gli, es bien sabido que el fosfato (Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990; Hiemstra y Van Riemsdijk, 1996; Antelo et. al., 2005), el citrato (Lackovic et. al., 2003) y los ácidos húmicos (Weng et. al., 2008) forman complejos de esfera interna con la goetita. El tiocianato (Vu y Moreau, 2015) y el EDTA (Norén et. al., 2009) forman complejos de esfera externa. Por su parte, el oxalato forma tanto complejos de esfera interna como de esfera externa (Axe et. al., 2006), y en cuanto al sulfato hay diferentes opiniones sobre su modo de adsorción (Peak et. al., 1999; Rietra et. al., 1999).

### 4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

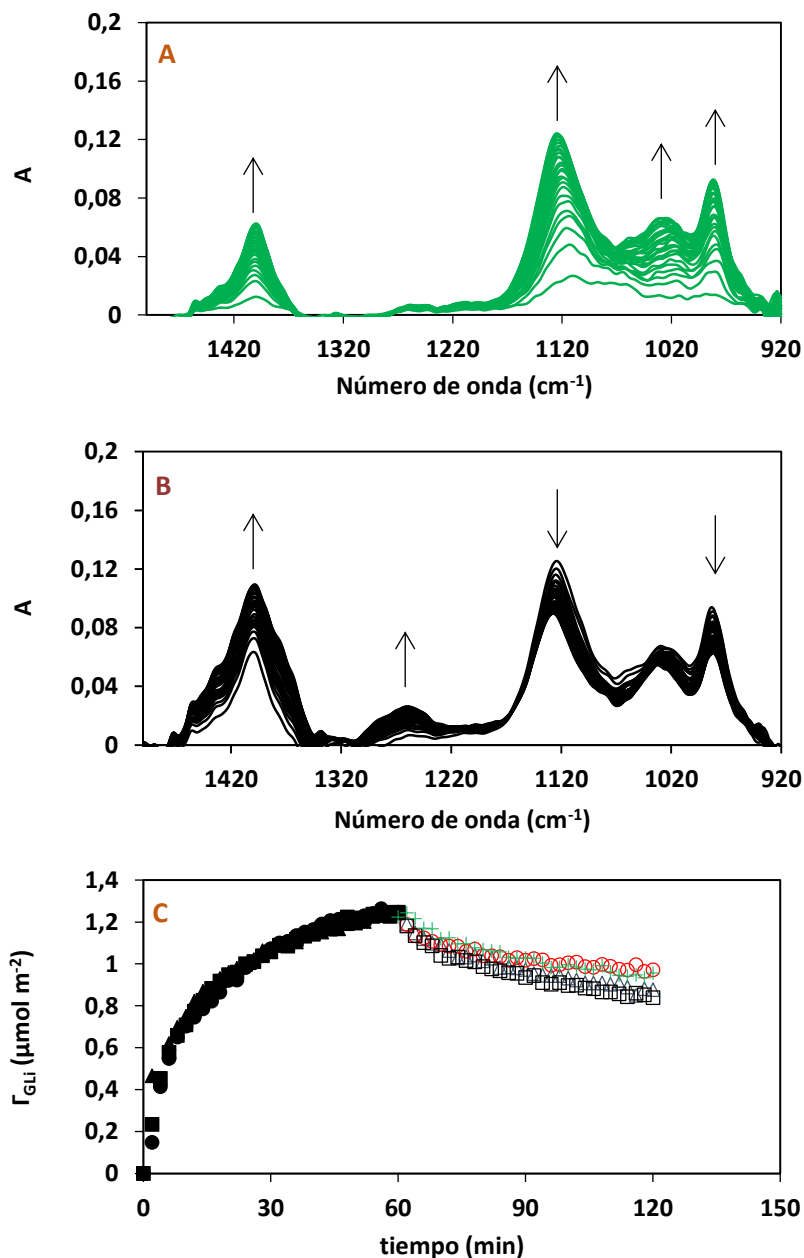
La **Figura 1** muestra los resultados de la adsorción-desorción del Gli obtenidos por espectroscopía FTIR-ATR. En este caso, la desorción del Gli se produjo haciendo-fluir una solución  $10^{-4}$  M de fosfato. Los espectros obtenidos durante la adsorción de Gli (**Figura 1A**) muestran las bandas características del Gli adsorbido en goetita: 1400, 1120 y  $980\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas corresponden a las vibraciones  $\nu_s$  (C-O),  $\nu_a$  (P-O) y  $\nu_s$  (P-OFe), respectivamente, y son propias de un complejo superficial de esfera interna monodentado y mononuclear (**Sheals y Persson, 2002**). La concentración de este complejo superficial aumenta en función del tiempo; esto se deduce por el cambio en los valores de absorbancia durante la reacción. Una vez que la solución de fosfato comenzó a fluir (**Figura 1B**), aparecen las bandas características a  $1090$  y  $1044\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al complejo superficial de esfera interna de este ligando adsorbido en goetita (**Waiman et. al., 2016**). Se observa que las bandas de fosfato aumentan y las de glifosato disminuyen a medida que transcurre el tiempo, como consecuencia del intercambio del ligando. A partir de los espectros IR se cuantificó la cantidad de Gli adsorbido en goetita y se obtuvieron las curvas de  $\Gamma_{\text{Gli}}$  vs tiempo que se muestran en la **Figura 1C**. Estas curvas son graficadas conjuntamente con las obtenidas usando soluciones de fosfato cuyas concentraciones variaron entre  $10^{-6}$  y  $10^{-2}$  M. Téngase en cuenta que concentraciones de fosfato  $10^{-4}$  M o mayores ya son suficientes para saturar completamente la superficie de la goetita (**Hiemstra y Van Riemsdijk, 1996; Antelo et. al., 2005**). A excepción del caso correspondiente a fosfato  $10^{-6}$ M, que parece mostrar una velocidad de desorción un poco menor que en los otros casos, todas las curvas de desorción fueron similares. De hecho, en lugar de observar un aumento en la velocidad de desorción de Gli al aumentar la concentración de fosfato, como se esperaba, todas las velocidades a concentraciones superiores a  $10^{-6}$  M fueron iguales, dentro del error experimental (ver más adelante). Aun incluyendo en el análisis los datos obtenidos a  $10^{-6}$  M, se observó que aumentando 10000 veces la concentración de fosfato (hasta  $10^{-2}$  M) solo aumentó como máximo, 1,5 veces la velocidad de desorción.





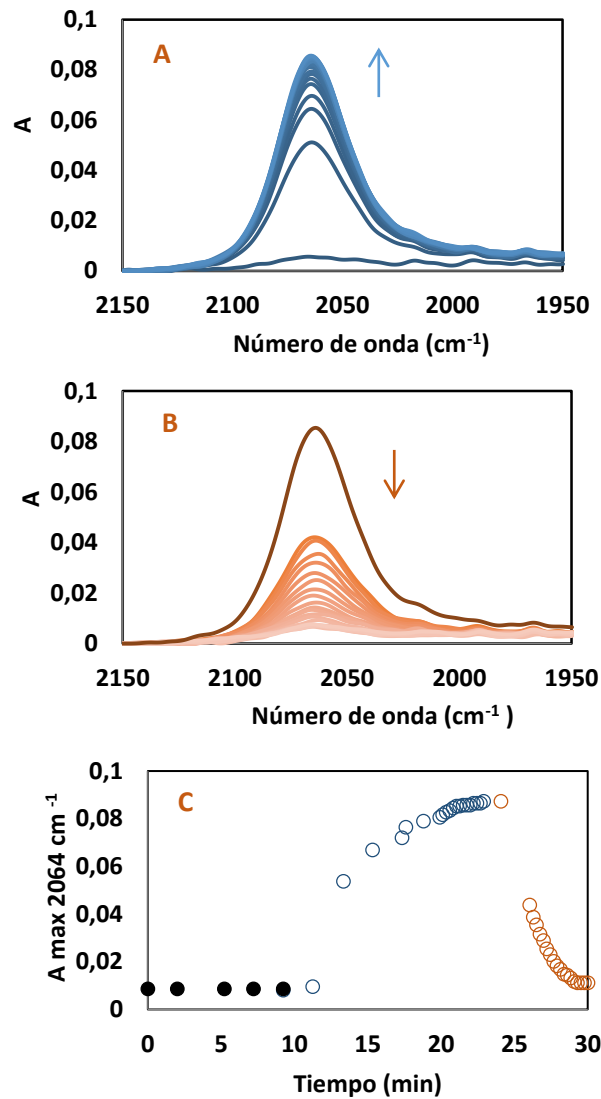
**Figura 1.** Espectros FTIR ATR de **A)** la adsorción de Gli al hacer fluir una solución de Gli 10<sup>-4</sup> M y, **B)** de la desorción de Gli después de hacer fluir una solución de fosfato 1x10<sup>-4</sup> M. Las flechas indican la evolución de los espectros en el tiempo. **C)** Curvas de adsorción-desorción de Gli luego de hacer fluir (después de 60 min) soluciones de fosfato 1x10<sup>-4</sup> M (círculos), 1x10<sup>-5</sup> M (estrellas), 1x10<sup>-4</sup> M (triángulos), 3x10<sup>-4</sup> M (rombos), 1x10<sup>-3</sup>M (cruces) y 1x10<sup>-2</sup> M (cuadrados). Algunas concentraciones se indican en la figura para más claridad. Todas las soluciones estaban a pH 7,0 y en NaCl 0,1 M.

En la **Figura 2** se muestra la desorción del Gli al hacer fluir una solución de citrato  $3 \times 10^{-4}$  M. Una vez adsorbido el Gli y después de la adición de citrato, la banda del carboxilato a  $1400 \text{ cm}^{-1}$  aumentó en el tiempo por la adsorción del citrato, mientras que las bandas de Gli a  $1120$  y  $980 \text{ cm}^{-1}$  disminuyeron debido a su desorción. La comparación de las curvas de  $\Gamma_{\text{Gli}}$  vs tiempo obtenidas con tres concentraciones distintas de citrato no mostraron una tendencia especial, obteniéndose aparentemente la desorción más lenta con la solución de citrato  $10^{-3}$  M, la desorción de velocidad intermedia con la solución  $10^{-4}$  M, y la desorción más rápida con la solución  $3 \times 10^{-4}$  M. La figura también muestra una cuarta curva de desorción, que corresponde a la desorción con electrolito puro (NaCl 0,1 M), y que muestra un comportamiento similar al de los otros tres casos. Los resultados son concluyentes: la presencia de citrato no modifica la velocidad de desorción de Gli.



**Figura 2.** Espectros ATR-FTIR de **A)** la adsorción de Gli cuando se hizo fluir una solución  $10^{-4}$  M de Gli y, **B)** de la desorción de Gli después de hacer fluir una solución  $3 \times 10^{-4}$  M de citrato. Las flechas indican la evolución espectral en el tiempo. **C)** Curvas adsorción-desorción de Gli después de hacer fluir (luego de 60 min) soluciones de citrato  $1 \times 10^{-4}$  M (triángulos),  $3 \times 10^{-4}$  M (cuadrados) y  $1 \times 10^{-3}$  M (círculos). Se muestra también la curva de desorción por lavado con electrolito soporte (cruces). Todas las soluciones estaban a pH 7,0 y en NaCl 0,1 M.

La **Figura 3** muestra el comportamiento de adsorción-desorción del tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ) en el sistema estudiado. Estos experimentos fueron hechos en ausencia de Gli y se realizaron para evaluar la velocidad de entrada y salida del  $\text{SCN}^-$  del film de goetita. Este anión es conocido por formar complejos de esfera externa con los grupos superficiales de la goetita (Vu y Moreau, 2015). Efectivamente, se pudo observar que el espectro IR del  $\text{SCN}^-$  adsorbido es igual al espectro del  $\text{SCN}^-$  en solución. Sabiendo que la formación de complejos de esfera externa (pares iónicos) debe ser muy rápida, ya que no hay ruptura ni formación de enlaces de coordinación durante el proceso (Jordan, 2017), la cinética de adsorción-desorción del  $\text{SCN}^-$  debe ser controlada por la difusión. La **Figura 3C** muestra que el tiempo necesario para que los iones de  $\text{SCN}^-$  difundan a través del film de goetita es menor a 10 minutos. Comparando este tiempo con los tiempos sustancialmente mayores requeridos para desorber el Gli de la goetita, es posible deducir que la cinética de desorción del Gli no está controlada por procesos difusionales.



**Figura 3.** Espectros FTIR ATR de **A)** la adsorción de tiocianato haciendo fluir solución 0,1 M de tiocianato y **B)** de la desorción después de hacer fluir electrolito soporte (NaCl 0,1 M). Las flechas indican la evolución de los espectros en el tiempo. **C)** Curvas de adsorción-desorción de tiocianato resultantes de **A)** y **B)**. Todas las soluciones estaban a pH 9,5 y en NaCl 0,1 M.

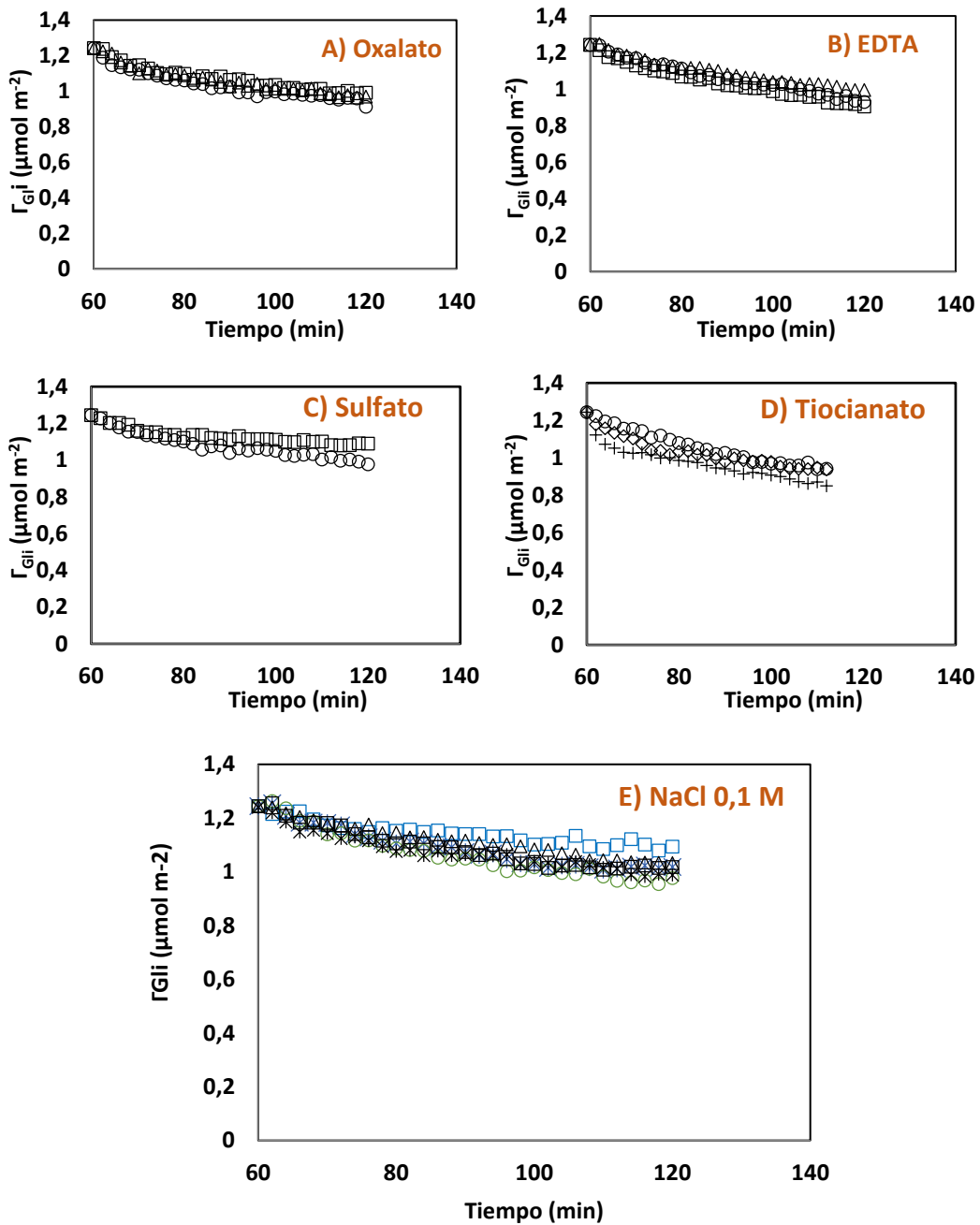
Resultados como los que se muestran en las Figuras 1 y 2 se obtuvieron también con otros ligandos entrantes y las curvas de desorción pueden verse en la Figura 4 (Algunos espectros IR se pueden ver en el material suplementario). Debe hacerse notar que, esperando tiempos suficientemente largos durante los experimentos de desorción, la situación final tiene que haber sido desorción completa de Gli, como dicta la termodinámica, ya que no había

Gli en la solución desorbente. Las velocidades de desorción obtenidas a tiempos mayores a 10 minutos para todos los ligandos estudiados se muestran en la **Tabla 1**. Tal como ocurrió con fosfato y citrato, las velocidades de desorción fueron independientes de la concentración del ligando. Cambios en la concentración de los ligandos resultaron en cambios aleatorios en la velocidad de desorción, con una desviación estándar muy similar a la obtenida con 6 experimentos de desorción con electrolito puro (véanse las curvas de desorción en la **Figura 4**). Ya que la velocidad de desorción prácticamente no depende de la concentración del ligando entrante en las condiciones de estudio, la ley de velocidad para la reacción de intercambio de ligando puede simplemente formularse de la siguiente manera:

$$R_d = k_{d,L} \Gamma_{Gli} \quad (4.2)$$

donde  $R_d$  es la velocidad de desorción y  $k_{d,L}$  es la constante de velocidad de pseudo-primer orden de la reacción. Los valores promedios de  $k_{d,L}$  para cada uno de los ligandos entrantes se pueden ver en la **Tabla 1**, incluyendo los valores con agua como ligando entrante (lavando con electrolito NaCl 0,1 M) y también los del capítulo anterior, en el que el Gli se desorbió con ácido húmico, midiéndose las velocidades a tiempos mayores a 10 minutos para evitar efectos de difusión. Es notable, y algo inesperado que todas las constantes de velocidad sean muy similares, difiriendo a lo sumo en un factor de 3 para todos los ligandos considerados, sin importar si el ligando forma complejos de esfera interna o externa, o si el ligando está negativamente cargado (una, dos o más cargas) o no cargado (agua). Igual es el caso para el AH, que desplaza al Gli a velocidades muy similares a los otros ligandos. En promedio, las constantes de velocidad corresponden a un tiempo de vida media cercano a las 3 h y esta es la razón por la cual la desorción no se completó en el intervalo de tiempo evaluado.

Capítulo 4. Efecto del ligando entrante en la velocidad de desorción de glifosato desde goetita. Algunos indicios sobre el mecanismo de desorción



**Figura 4.** Curvas de desorción de Gli inducidas por **A)** Oxalato  $1 \times 10^{-3}$  M ( $\circ$ ),  $3 \times 10^{-3}$  M ( $\square$ ) y  $1 \times 10^{-4}$  M ( $\Delta$ ); **B)** EDTA  $1 \times 10^{-3}$  M ( $\circ$ ),  $3 \times 10^{-3}$  M ( $\square$ ) y  $1 \times 10^{-4}$  M ( $\Delta$ ); **C)** Sulfato  $1 \times 10^{-3}$  M ( $\circ$ ) y  $3 \times 10^{-3}$  M ( $\square$ ); **D)** Tiocianato  $1 \times 10^{-2}$  M ( $\diamond$ ),  $3 \times 10^{-2}$  M ( $+$ ) y  $1 \times 10^{-3}$  M ( $\circ$ ) y, **E)** Seis repeticiones de curvas de desorción de Gli con electrolito soporte (NaCl 0,1 M). Todos los casos son curvas después de adsorber Gli después de 60 minutos a pH 7,0 y en NaCl 0,1 M.

**Tabla 1.** Velocidades de desorción y constantes de velocidad obtenidas con diferentes ligandos entrantes.

Ligando	[Ligando]	$R_d$ ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$ )	Promedio $R_d$ ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$ )	$k_{d,L}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
<b>Fosfato</b> (-1 y -2) <sup>A</sup>	1 x 10 <sup>-2</sup> M	6,0 x 10 <sup>-3</sup>	(6,5±0,9) x 10 <sup>-3</sup>	(5,2±0,8) x 10 <sup>-3</sup>
	1 x 10 <sup>-3</sup> M	7,8 x 10 <sup>-3</sup>		
	3 x 10 <sup>-4</sup> M	7,2 x 10 <sup>-3</sup>		
	1 x 10 <sup>-4</sup> M	6,7 x 10 <sup>-3</sup>		
	1 x 10 <sup>-5</sup> M	6,2 x 10 <sup>-3</sup>		
	1 x 10 <sup>-6</sup> M	5,1 x 10 <sup>-3</sup>		
	1 x 10 <sup>-3</sup> M <sup>B</sup>	5,6 x 10 <sup>-3</sup>		
<b>Citrato</b> (-2 y -3)	1 x 10 <sup>-3</sup> M	2,2 x 10 <sup>-3</sup>	(3,4±1,0) x 10 <sup>-3</sup>	(2,7±0,8) x 10 <sup>-3</sup>
	3 x 10 <sup>-4</sup> M	4,1 x 10 <sup>-3</sup>		
	1 x 10 <sup>-4</sup> M	3,9 x 10 <sup>-3</sup>		
<b>Sulfato</b> (-2)	1 x 10 <sup>-3</sup> M	2,9 x 10 <sup>-3</sup>	(2,1±1,1) x 10 <sup>-3</sup>	(1,7±0,9) x 10 <sup>-3</sup>
	3 x 10 <sup>-4</sup> M	1,3 x 10 <sup>-3</sup>		
<b>Oxalato</b> (-2)	1 x 10 <sup>-3</sup> M	3,0 x 10 <sup>-3</sup>	(3,0±0,2) x 10 <sup>-3</sup>	(2,4±0,2) x 10 <sup>-3</sup>
	3 x 10 <sup>-4</sup> M	2,8 x 10 <sup>-3</sup>		
	1 x 10 <sup>-4</sup> M	3,2 x 10 <sup>-3</sup>		
<b>EDTA</b> (-2 y -3)	1 x 10 <sup>-3</sup> M	4,3 x 10 <sup>-3</sup>	(4,0±0,6) x 10 <sup>-3</sup>	(3,2±0,5) x 10 <sup>-3</sup>
	3 x 10 <sup>-4</sup> M	4,3 x 10 <sup>-3</sup>		
	1 x 10 <sup>-4</sup> M	3,3 x 10 <sup>-3</sup>		
<b>Tiocianato</b> (-1)	3 x 10 <sup>-2</sup> M	4,4 x 10 <sup>-3</sup>	(4,5±1,1) x 10 <sup>-3</sup>	(3,6±0,9) x 10 <sup>-3</sup>
	1 x 10 <sup>-2</sup> M	3,4 x 10 <sup>-3</sup>		
	1 x 10 <sup>-3</sup> M	5,6 x 10 <sup>-3</sup>		
<b>AH<sup>C</sup></b> ( $\Gamma_{\text{GII}} = 0,75 \text{ Micromol m}^{-2}$ )	466 ppm	2,8 x 10 <sup>-3</sup>	(2,2±0,5) x 10 <sup>-3</sup>	(2,9±0,7) x 10 <sup>-3</sup>
	233 ppm	2,4 x 10 <sup>-3</sup>		
	116 ppm	2,2 x 10 <sup>-3</sup>		
	50 ppm	1,4 x 10 <sup>-3</sup>		
<b>Agua</b>	0,1 M NaCl	2,8 x 10 <sup>-3</sup>	(3,2±0,4) x 10 <sup>-3</sup>	(2,6±0,3) x 10 <sup>-3</sup>
	0,1 M NaCl	3,7 x 10 <sup>-3</sup>		
	0,1 M NaCl	3,1 x 10 <sup>-3</sup>		
	0,1 M NaCl	3,6 x 10 <sup>-3</sup>		
	0,1 M NaCl	3,1 x 10 <sup>-3</sup>		
	0,1 M NaCl	2,9 x 10 <sup>-3</sup>		

<sup>A</sup> Cargas de las especies ionizadas a pH 7,0.

<sup>B</sup> Fosfato 10<sup>-3</sup> M en NaCl 10<sup>-3</sup> M.

<sup>C</sup> Los datos para AH son del capítulo anterior para tiempos mayores a 10 min.



Los mecanismos de las reacciones de intercambio de ligando de complejos de metales de transición en solución se han investigado intensamente durante las últimas décadas. Langford y Gray (1966) clasificaron estos mecanismos en dos grandes grupos: mecanismos disociativos y mecanismos asociativos. En realidad, estos dos tipos de procesos son dos casos ideales extremos (Ašperger, 2003 y Jordan, 2007), y se esquematizan en la Figura 5. En un extremo está el mecanismo D (disociativo), en el cual en una primera etapa el ligando saliente rompe su enlace con el centro metálico, y en una segunda etapa el ligando entrante se une al metal. En el otro extremo está el mecanismo A (asociativo), en donde, por el contrario, la primera etapa del proceso corresponde a la formación del enlace entre el ligando entrante y el centro metálico, y recién en una segunda etapa ocurre la salida del ligando saliente. Entre estos dos extremos está el mecanismo I (intercambio), el cual puede ser del tipo I<sub>d</sub> (intercambio disociativo) o del tipo I<sub>a</sub> (intercambio asociativo) (Ašperger, 2003 y Jordan, 2007). En los mecanismos tipo D o I<sub>d</sub>, la velocidad de reacción no depende o depende muy poco de la naturaleza del ligando entrante, ya que el control de la velocidad de la reacción está dado por la ruptura del enlace entre el ligando saliente y el centro metálico (Wilkins, 1970). En los mecanismos tipo A o I<sub>a</sub>, la velocidad de reacción depende fuertemente de la naturaleza del ligando entrante, ya que la formación del enlace entre el ligando entrante y el metal es la que toma el control de la velocidad. La dependencia es tan grande que la velocidad puede variar varios órdenes de magnitud si se varía el tipo de ligando entrante. Por ejemplo, para la sustitución de una molécula de agua por diferentes ligandos entrantes L<sup>-</sup> en el complejo [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, los valores de las constantes de velocidad están todos dentro del mismo orden de magnitud, lo que es típico de los mecanismos D o I<sub>d</sub> (Wilkins, 1970). Por el contrario, las constantes de velocidad para las reacciones análogas en el complejo [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> difieren en más de tres órdenes de magnitud (Thusius, 1971), lo que es típico de los mecanismos A e I<sub>a</sub>.

**Mecanismo tipo D**



**Mecanismo tipo A**



**Figura 5.** Los dos casos extremos para la sustitución de un ligando en un complejo octaédrico de un metal de transición que se encuentra en solución: Mecanismo tipo D (disociativo) y Mecanismo tipo A (asociativo). Y: ligando saliente; L: ligando entrante.

El conjunto de datos mostrado en las [Figura 1 y 2](#), y la [Tabla 1](#) sugiere un mecanismo D o  $I_d$  para la desorción del Gli en goetita, ya que el rompimiento del enlace prevalece sobre la formación del enlace y, por tal razón, se observa un efecto débil del ligando entrante en la velocidad de reacción. La reactividad de la superficie del complejo  $\equiv\text{Fe-Gli}$  está, entonces, en consonancia con la reactividad general de los complejos octaédricos en solución, la cual es normalmente de carácter disociativo ([Wilkins, 1970](#)).

Es claro a partir de los datos de la [Tabla 1](#) que existen ciertas diferencias entre las constantes de velocidad de reacción para los distintos ligandos entrantes. Esto se debe a que un mecanismo netamente D solo existe de forma ideal. En la realidad, en los complejos metálicos en solución siempre existe un efecto pequeño del ligando entrante, lo que resulta en variaciones de velocidad que permanecen todas dentro del mismo orden de magnitud. ([Wilkins, 1970](#); [Langford y Gray, 1966](#); [Asperger, 2003](#); [Jordan, 2007](#)). Esta parece ser la situación de los ligandos aquí investigados. En el caso de los ligandos que

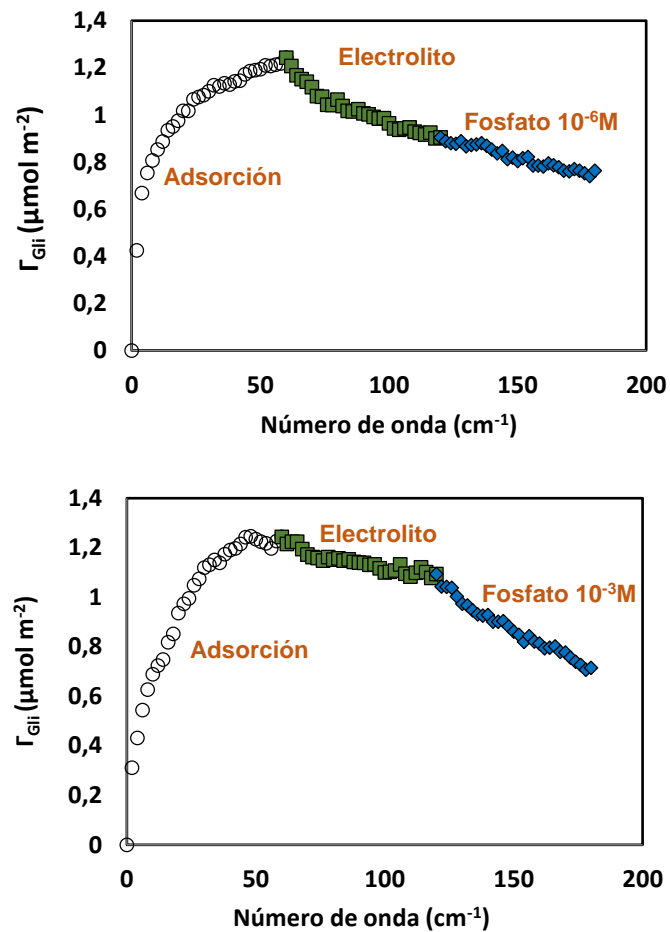
forman principalmente complejos de esfera externa, el ligando entrante probablemente corresponda a moléculas de agua y, por consiguiente, las constantes de velocidad para la desorción del Gli deberían ser similares entre ellas y similares a las obtenidas por desorción con electrolito. Los casos del citrato, AH y fosfato, en donde se forman complejos de esfera interna, también reflejan un mecanismo D o Id, ya que las constantes de velocidad se mantienen en un rango bastante pequeño de valores, en lugar de diferir entre ellas por varios órdenes de magnitud. Es interesante observar que aún un polielectrolito como el AH, que posee muchos grupos ligantes que pueden actuar simultáneamente en la superficie, no pueda desplazar al Gli a una velocidad mucho más alta que los otros ligandos. A pesar de que el AH posee todos esos grupos reactivos, como la etapa que controla la velocidad de la reacción es la ruptura del enlace Gli-Fe, cada grupo del polielectrolito tiene que “esperar” que el Gli deje la superficie para poder enlazarse a ésta, y es por ello que la velocidad de desorción del Gli no cambia significativamente.

El caso del fosfato requiere algo de atención extra, ya que su valor de  $k_{d,L}$  promedio es el doble del valor obtenido con el electrolito soporte. Aunque esta variación se considera en la literatura como una variación pequeña, que se puede interpretar correctamente a través de un mecanismo D (o Id), parece que el fosfato realmente tiene un efecto acelerador en la desorción del Gli. Con el fin de confirmar este efecto se realizaron experimentos adicionales adsorbiendo primero Gli, luego desorbiéndolo con electrolito durante 1 h, finalizando en el mismo experimento con una desorción con solución de fosfato por 1 h más. Esto permitió comparar las velocidades de desorción con electrolito y fosfato en el mismo experimento y exactamente bajo las mismas condiciones experimentales, evitando los cambios provocados por variaciones en, por ejemplo, la temperatura, la cantidad de goetita en el film y la rugosidad o espesor del film, variables que resultan muy difíciles de controlar con alta precisión. Los resultados, usando fosfato  $10^{-6}$  M en un experimento y  $10^{-3}$  M en otro se muestran en la Figura 6. Una concentración de fosfato  $10^{-6}$  M no modificó la velocidad de desorción; sin embargo, una concentración de  $10^{-3}$  M aumentó la velocidad desde  $2,9 \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$  (con electrolito) hasta  $6,3 \times 10^{-3} \mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$  (con fosfato  $10^{-3}$  M), confirmando el efecto acelerador

por un factor de  $\sim 2$ . No es posible, al momento, explicar claramente cómo actúa el fosfato y porqué resulta en un aumento de la velocidad de desorción del Gli. Más estudios específicos con el sistema fosfato-Gli deberían realizarse con este objetivo, cambiando el pH, la fuerza iónica, la temperatura, concentración de Gli y/o fosfato, y usando isotermas de adsorción binarias, entre otras cosas. No obstante, y a pesar de exceder el objetivo del presente trabajo, es posible especular y proponer dos posibles explicaciones a este fenómeno. Como la desorción ocurre a través de un mecanismo de intercambio de ligando de carácter disociativo, donde la etapa que controla la velocidad es principalmente la ruptura del enlace Fe-Gli, el ligando entrante debería, de alguna manera, debilitar este enlace para poder incrementar la velocidad de desorción del Gli. Un posible escenario es que el fosfato se adsorba en sitios superficiales vecinos a los sitios donde hay Gli adsorbido, y que afecte la fuerza del enlace Fe-Gli facilitando la desorción. Debido a que el fosfato se une a un Fe vecino (no al Fe que está directamente unido al Gli), el cambio en la velocidad no debería ser muy grande, tal como se observa experimentalmente. Los grupos carboxilato pertenecientes al citrato y al AH son ligandos más débiles que el fosfato, y éste puede ser el motivo por el que los efectos del citrato y del AH sean menores. El segundo escenario posible es que el mecanismo de la reacción no sea puramente disociativo, sino más del tipo  $I_d$ . Aunque la ruptura del enlace Fe-Gli sigue siendo el paso determinante de la velocidad de reacción, en este caso la incipiente formación del enlace Fe-fosfato (con el Fe que está directamente unido al Gli) debería tener un pequeño pero significativo efecto en la velocidad de reacción (Jordan, 2007). Los menores efectos del citrato y AH también pueden ser explicados en este segundo escenario, ya que sus grupos carboxilato son peores ligandos que el fosfato.

Debe saberse también que en los dos escenarios antes mencionados, para que se vea afectada la velocidad de desorción de Gli, el fosfato u otros ligandos deberán localizarse muy cerca de las especies de Gli adsorbido. Cambiar la fuerza iónica, por ejemplo, cambiaría la caída de potencial eléctrico en la doble capa, pero esto no debería cambiar la fuerza del enlace Fe-Gli. En un proceso disociativo, las interacciones electrostáticas en la doble capa eléctrica sólo

deberían manifestarse en una etapa posterior a la de ruptura del enlace Fe-Gli, por lo que la velocidad de desorción no debería verse afectada por un cambio en la fuerza iónica. Esta explicación está de acuerdo con el hecho de que cuando se disminuyó la fuerza iónica 100 veces no se produjo un cambio significativo en la velocidad de desorción del Gli (Tabla 1, fosfato).



**Figura 6.** Curvas de desorción de Gli después de lavar primero con electrolito soporte (cuadros) y luego con fosfato  $10^{-3}\text{M}$  o  $10^{-6}\text{M}$  (rombos) a pH 7,0 y en NaCl 0,1 M.

#### **4.4. CONCLUSIONES**

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron algo contrario a lo que se esperaba inicialmente. La velocidad de desorción del Gli desde la superficie de partículas de goetita prácticamente no se vio afectada al cambiar la concentración del ligando entrante y, también sorprendentemente, la identidad de este ligando solo tuvo un pequeño efecto en el valor de la constante de velocidad de desorción. Se puede concluir, por lo tanto, que la velocidad de reacción está controlada principalmente por la etapa que involucra el rompimiento del enlace Fe-Gli en la superficie de la goetita, siguiendo un mecanismo de tipo disociativo (D o I<sub>d</sub>), lo que está en concordancia con lo que usualmente ocurre con los complejos de metales de transición en solución.

Los resultados obtenidos son importantes para entender y predecir la movilidad del Gli en el medioambiente. Pese a que el Gli se desorbe mediante un proceso de intercambio de ligando, en donde participa un ligando entrante, la naturaleza del ligando entrante no es tan relevante. En la práctica, en un estudio de campo por ejemplo, no es necesario medir la velocidad de desorción del Gli con diferentes posibles ligandos, ya que serán muy similares, difiriendo a lo sumo en un factor de 3, en comparación con los cambios producidos en mecanismos asociativos, los cuales son de varios ordenes de magnitud. En estudios teóricos, la importancia puede ser aún mayor, ya que suponer un mecanismo D o I<sub>d</sub> simplifica enormemente los cálculos, porque en muchas situaciones diferentes con distintos ligandos y a diferentes concentraciones, se podría usar el mismo valor de  $k_{d,L}$  con buena aproximación.

Además, con base al conocimiento de que el rompimiento del enlace metal-ligando saliente controla la velocidad de reacción, es de esperarse que estas velocidades sean significativamente diferentes para distintos óxidos metálicos y distintos ligandos salientes. Los resultados obtenidos con el Gli como ejemplo revelan la importancia de estudiar la cinética de desorción usando otras superficies minerales y otros ligandos de importancia ambiental.

#### **4.5. BIBLIOGRAFÍA**

- Antelo J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., 2005. *J. Colloid Interface Sci.*, 285, 476–486.
- Arroyave, J.M., Waiman, C.V., Zanini, G.P., Avena, M.J., 2016. *Chemosphere*, 145, 34–41.
- Ašperger, S. *Chemical Kinetics and Inorganic Reaction Mechanisms*, 2003. 2nd, ed.; Springer Science + Business Media, LLC: New York.
- Atkinson, R.J., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1967. *J. Phys. Chem.*, 71, 550–558.
- Axe, K., Vejgård, M., Persson, P., 2006. *J. Colloid Interface Sci.*, 294, 31–37.
- Barja, B.C., Dos Santos Afonso, M., 2005. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 585–592.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., 2002<sup>a</sup>. *Clay Miner.*, 37, 509–515.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., 2002<sup>b</sup>. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 545–552.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K.; Sestoft, P., 2004. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1718–1722.
- Guyton, K.Z., Loomis, D., Grosse, Y., El Ghissassi, F., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Scoccianti, C., Mattock, H., Straif, K., 2015. *The Lancet*, 16, 490–491.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk, W.H., 1996. *J. Colloid Interface Sci.*, 179, 488–508.
- Jordan, R.B. *Reaction Mechanisms of inorganic and organometallic systems*, 2007. 3rd, ed., Oxford University Press: Oxford.
- Lackovic, K., Johnson, B.B., Angove, M.J., Wells, J.D., 2003. *J. Colloid Interface Sci.*, 267, 49–59.
- Langford, C. H., Gray, H. B. *Ligand Substitution Processes*, 1966. Benjamin, Inc.: New York.
- Norén, K., Loring, J.S., Bargar, J.R., Persson, P, 2009. *J. Phys. Chem. C.*, 113, 7762–7771.
- Peak, D., Ford, R.G., Sparks, D.L., 1999. *J. Colloid Interface Sci.*, 218, 289–299.
- Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 1999. *J. Colloid Interface Sci.*, 218, 511–521.

Sheals, J., Sjöberg, S., Persson, P., 2002. Environ. Sci. Technol., 36, 3090–3095.

Tejedor-Tejedor, M.I., Anderson, M.A., 1990. Langmuir, 6, 602–611.

Thusius, 1971. D. Inorg. Chem., 10, 1106–1108.

Vu, H.P., Moreau, J.W., 2015. Chemosphere, 119, 987–993.

Waiman, C.V., Arroyave, J.M., Chen, H., Tan, W., Avena, M.J., Zanini, G.P., 2016. Colloids Surfaces A, 498, 121–127.

Waiman, C.V., Avena, M.J., Garrido, M., Fernandez Band, B., Zanini, G.P., 2012. Geoderma 170, 154–158.

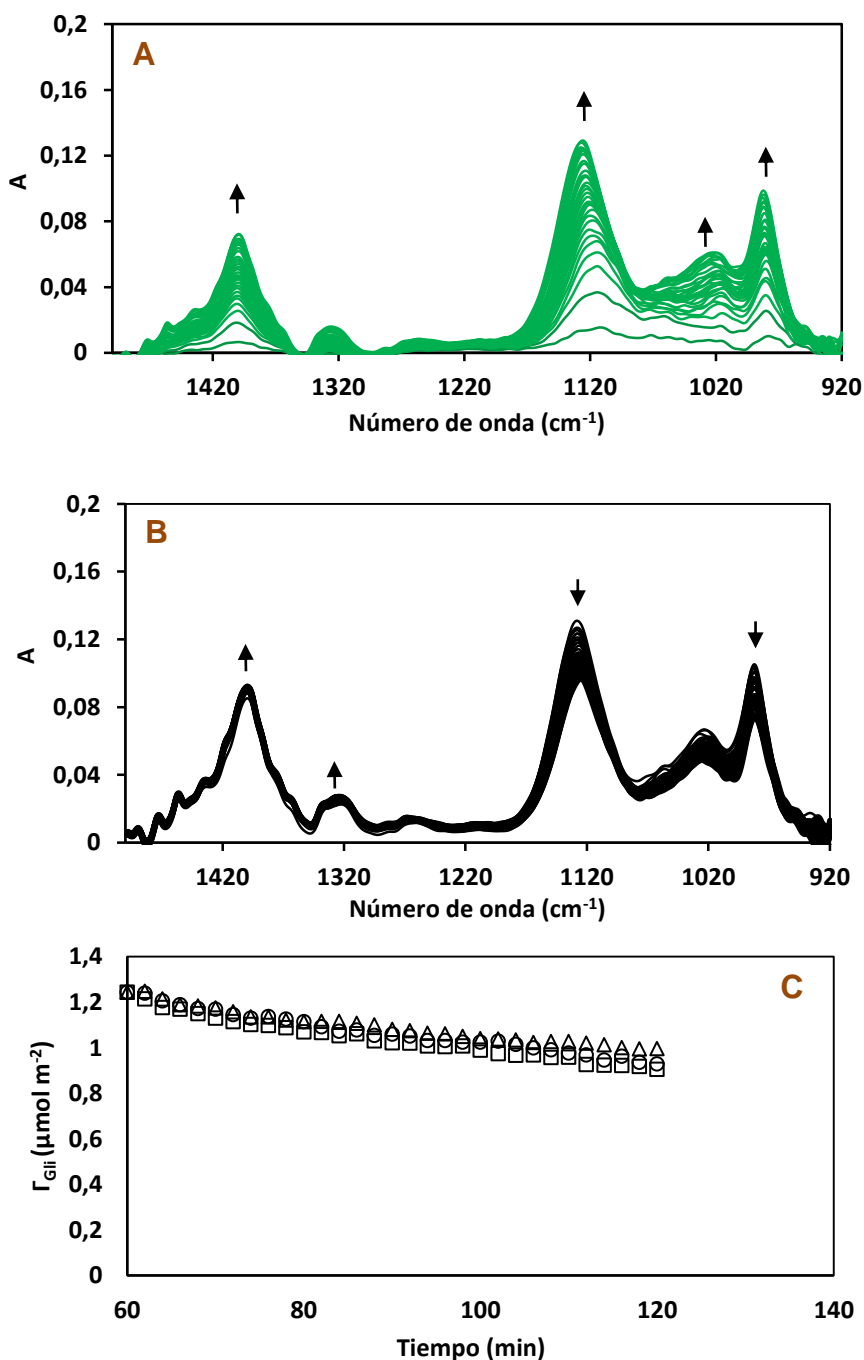
Waiman, C.V., Avena, M.J., Regazzoni, A.E., Zanini, G.P., 2013. J. Colloid Interface Sci., 394, 485–489.

Weng, L., Van Riemsdijk, W.H., Hiemstra, T., 2008. Environ Sci. Technol., 42, 8747–8752.

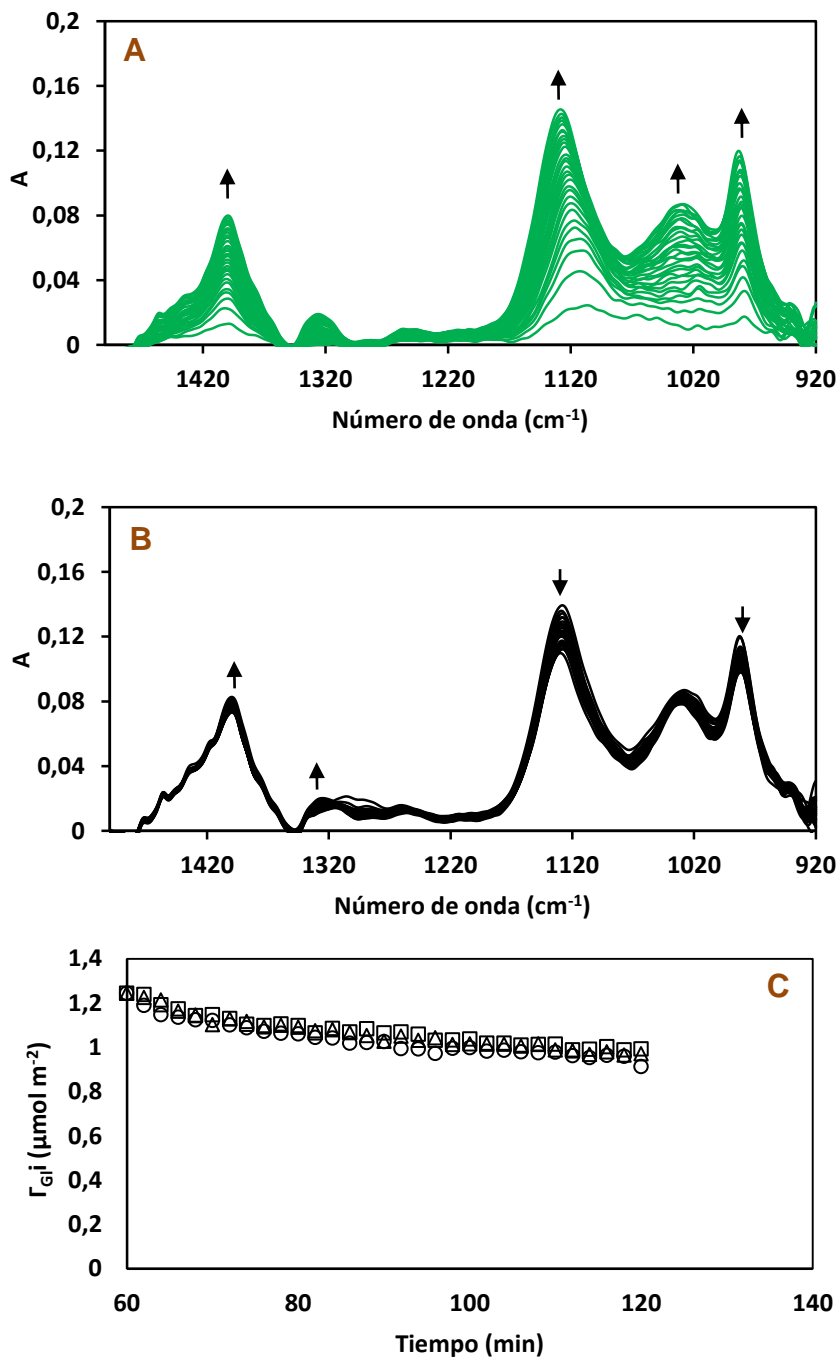
Wilkins, R.G., 1970. Acc. Chem. Res., 3, 408–416.



#### 4.6. Material suplementario



**Figura I.** Espectros FTIR-ATR de **A)** la adsorción de Gli al hacer fluir una solución de Gli  $10^{-4}$  M y **B)** de la desorción de Gli después de hacer fluir una solución de EDTA  $1 \times 10^{-3}$  M. Las flechas indican la evolución de los espectros en el tiempo. **C)** Curvas de adsorción-desorción de Gli luego de hacer fluir (después de 60 min) soluciones de EDTA  $1 \times 10^{-3}$  M ( $\circ$ ),  $3 \times 10^{-3}$  M ( $\square$ ) y  $1 \times 10^{-4}$  M ( $\Delta$ ). Todas las soluciones estaban a pH 7,0 y en NaCl 0,1 M.



**Figura II.** Espectros FTIR-ATR de **A)** la adsorción de Gli al hacer fluir una solución de Gli 10<sup>-4</sup> M y, **B)** de la desorción de Gli después de hacer fluir una solución de oxalato 1x10<sup>-3</sup> M. Las flechas indican la evolución de los espectros en el tiempo. **C)** Curvas de adsorción-desorción de Gli luego de hacer fluir (después de 60 min) soluciones de oxalato 1x10<sup>-3</sup> M (○), 3x10<sup>-3</sup> M (□) y 1x10<sup>-4</sup> M (Δ). Todas las soluciones estaban a pH 7,0 y en NaCl 0,1 M.

## **CAPÍTULO 5**

# **Titulaciones superficiales FTIR-ATR: Estudio de complejos de esfera interna de fosfato en goetita**

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 199 (2018) 57–64



Contents lists available at ScienceDirect

**Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular  
Spectroscopy**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/saa](http://www.elsevier.com/locate/saa)



Surface speciation of phosphate on goethite as seen by InfraRed  
Surface Titrations (IRST)



## RESUMEN

El fosfato es un macronutriente que está presente en los suelos y que además puede reaccionar con minerales como la goetita formando complejos de esfera interna. Este tipo de complejos puede estudiarse mediante FTIR-ATR, una técnica que permite obtener una gran cantidad de datos a partir de los espectros IR de las especies superficiales producidas durante la adsorción. Estas especies según la bibliografía pueden ser: el complejo binuclear bidentado que, dependiendo del pH, puede estar no-protonado (BB) o protonado (BBH); y el complejo mononuclear monodentado que, dependiendo del pH, puede estar monoprotónado (MMH) o diprotónado (MMH<sub>2</sub>). En este capítulo se describe el estudio mediante FTIR-ATR de la especiación de fosfato en solución y de fosfato adsorbido en goetita usando una celda de flujo con cristal de ZnSe en un rango de pH de 4 a 10. En el caso del fosfato adsorbido se hicieron experimentos con diferentes grados de carga superficial de fosfato. Se encontró para fosfato en solución que las especies H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> y HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup> aparecen a pH 4,5 y 9,5 respectivamente y, que ambas especies están presentes a valores de pH intermedios. Fue posible determinar por experimentos de desorción en "batch", movilidad electroforética y espectroscopia FTIR-ATR que la desorción de fosfato es lenta y que los cambios en los espectros IR fueron causados por un cambio en la especiación superficial y no por un cambio en la cantidad de fosfato adsorbido. Los espectros IR mostraron la aparición de un grupo de bandas a 935, 1041 y 1091 cm<sup>-1</sup> (especie A) que aumentan su absorbancia con el pH, y otro grupo de bandas a 1006 y 1114 cm<sup>-1</sup> (especie B), que disminuyen cuando aumenta el pH. Cada grupo de bandas sugiere entonces, la formación de diferentes complejos superficiales sobre la goetita. Por otro lado, a bajas cargas superficiales (0,7 y 0,9 μmol m<sup>-2</sup>) y cambiando el pH, se evidenciaron cambios en los espectros de la especie A, y a altas cargas superficiales (1,4 y 2,0 μmol m<sup>-2</sup>), los cambios en la forma de los espectros fueron mucho más evidentes para la especie B, estos cambios se hicieron cada vez más visibles conforme el pH disminuía. Debido a que existe cierta controversia sobre la identidad y estructura de las especies A y B, se hicieron cálculos con el modelo de

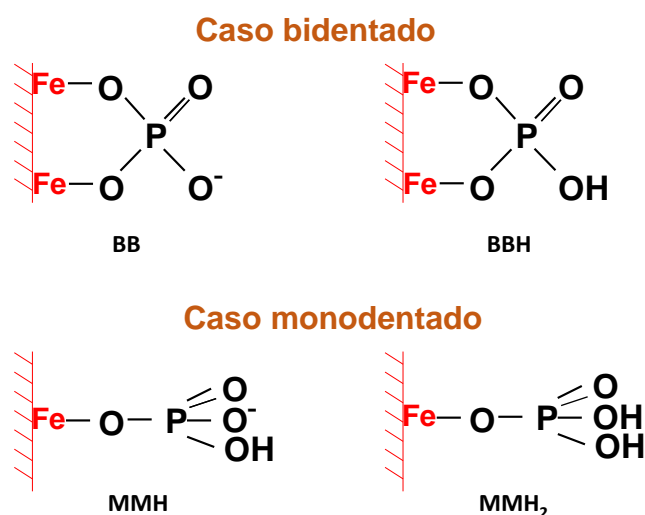
complejación CD-MUSIC con el fin de discriminar entre los dos casos posibles: A y B, que pueden ser las especies BB y BBH o las especies MMH y MMH<sub>2</sub> respectivamente. Los mejores resultados en la especiación superficial predicha por el modelo CD-MUSIC para los dos casos, y aunque el ajuste no fue perfecto, se obtuvieron asumiendo que las especies A y B se corresponden con las especies MMH y MMH<sub>2</sub>.

## 5.1. INTRODUCCIÓN

La interacción del fosfato con superficies de oxohidróxidos metálicos, la cual se da por fenómenos de adsorción/desorción, ha sido ampliamente estudiada debido a la importancia del fósforo como nutriente en suelos y a su capacidad de desencadenar florecimientos algales en cuerpos de agua. El sistema fosfato-goetita en medios acuosos es empleado normalmente como sistema modelo en estudios ambientales y por esta razón se encuentra mucha información relacionada con el tema. Dentro de la literatura se han publicado numerosos estudios sobre isothermas de adsorción en función del pH, fuerza iónica y temperatura, isothermas de adsorción competitiva con otras sustancias; como así también cinéticas de adsorción/desorción, espectroscopia superficial, propiedades electrocinéticas de minerales con fosfato adsorbido y modelos de adsorción. Todos estos estudios llevaron a la conclusión de que el fosfato se adsorbe a través de la formación de complejos superficiales de esfera interna, en donde las especies adsorbidas forman enlaces coordinados Fe–O–P con los iones Fe (III) en la superficie de la goetita. Esta reacción de adsorción se da mediante un intercambio (sustitución) de ligando en la que el ligando entrante, o sea el fosfato, desplaza al ligando saliente, el cual puede ser una molécula de agua o un ión hidroxilo coordinado inicialmente con el Fe (III). Si la superficie de la goetita ya contiene ligandos adsorbidos como arseniato (Hongshao, 2001) o glifosato (Waiman et al., 2016), también los desplazará, produciendo así la desorción de los mismos.

A pesar de la existencia de numerosas publicaciones científicas relacionadas con el sistema fosfato-goetita, aún hay controversia en cuanto a la identidad y estructura de los principales complejos de esfera interna que el fosfato forma en la superficie. Por ejemplo, Tejedor-Tejedor y Anderson (1990) usaron espectroscopia FTIR-CIR (por sus siglas en inglés, Cylindrical Internal Reflection) *in-situ* y concluyeron que los complejos binucleares bidentados son los que mayoritariamente se encuentran en la superficie. La asignación de bandas realizada por estos autores fue adoptada por Hiemstra y Van Riemsdijk (1996) para realizar cálculos con modelos de complejación superficial (CD-MUSIC). Así mismo, Luengo et al. (2007) monitorearon la cinética de

adsorción/desorción de fosfato en goetita mediante FTIR-ATR usando la misma asignación de bandas. Sin embargo, Persson et al. (1996) hicieron una interpretación diferente de los espectros IR, asignando estas señales a especies mononucleares monodentadas. En la Figura 1 se muestra un esquema de los complejos superficiales que se formarían en un rango de pH de 4,0 a 9,0 aproximadamente, de acuerdo a la propuesta de Tejedor-Tejedor y Anderson (1990) de complejos bidentados, o la propuesta de Persson et al. (1996), de complejos monodentados sobre la superficie de la goetita. En el caso de complejos bidentados, se cree que el complejo bidentado binuclear noprotonado (BB) y el bidentado binuclear protonado (BBH) pueblan la superficie. En el caso de complejos monodentados, se postula que el complejo monodentado mononuclear monoprotonado (MMH) y el monodentado mononuclear diprotonado (MMH<sub>2</sub>) son los que están presentes en la superficie. Nótese que en cada caso, un complejo resulta de la protonación del otro: el BBH resulta de la protonación del BB y el MMH<sub>2</sub> resulta de la protonación del MMH. Por tanto, la especiación de la superficie debería cambiar al modificarse el pH.



**Figura 1.** Esquema de complejos superficiales de esfera interna de fosfato en goetita.

Los espectros IR para el fosfato adsorbido indican que la distribución de las especies en la superficie no sólo cambia con el pH sino también con la cantidad

de fosfato adsorbido (grado de cubrimiento superficial). El BB (de acuerdo a una propuesta) o el MMH (de acuerdo a la otra) pueblan la superficie a pH alrededor de 9 a todos los grados de cubrimiento, pero se protonan a medida que el pH decrece, especialmente a altos cubrimientos. Estos cambios en la distribución de especies superficiales en función del pH o el grado de cubrimiento, podrían evaluarse de manera complementaria con modelos de complejación superficial. Por ejemplo, Hiemstra et al. (1996) usaron el modelo CD-MUSIC y obtuvieron un ajuste razonable de los datos de especiación superficial de Tejedor-Tejedor y Anderson (1990) suponiendo que sólo los complejos BB y BBH podían estar presentes en la superficie. Sin embargo, estos autores no evaluaron dicho modelo considerando el otro caso, suponiendo solamente la presencia de las especies MMH y MMH<sub>2</sub>. Por consiguiente, se requieren cálculos comparativos al respecto con el objeto de deducir a través de cálculos cuál de los dos casos es el correcto.

Tejedor-Tejedor y Anderson (1990) fueron los primeros en utilizar sistemáticamente la técnica espectroscópica FTIR "in situ" para analizar la unión del fosfato con la superficie de la goetita en función del pH y cubrimiento superficial. Posteriormente, Persson et al. (1996) llevaron a cabo un estudio similar en el que usaron el modo de reflectancia difusa en el IR y analizaron muestras de goetita preparadas en pastilla con KBr. En estudios más recientes, Luengo et al. (2007) y Krumina et al. (2016) usaron también la espectroscopia "in situ". Estas dos últimas investigaciones se enfocaron en la cinética de adsorción y/o desorción del fosfato, y la mayor parte de los datos obtenidos corresponden a situaciones dinámicas, por lo que hay poca información obtenida en condiciones de equilibrio o cercano a este. En consecuencia, es todavía necesario realizar más experimentos, cálculos y desarrollar nuevas técnicas que permitan mejorar la comprensión de la especiación de fosfato en la superficie de la goetita, dilucidar si los complejos son monodentados o bidentados, y evaluar su comportamiento.

El objetivo de este capítulo es presentar una técnica, usando FTIR-ATR, en la cual los espectros de las especies de fosfatos adsorbidas son obtenidos durante titulaciones ácido-base, permitiendo un control minucioso del pH y el cubrimiento superficial, resultando en una evaluación sistemática del



comportamiento del sistema. El análisis de los datos experimentales permite construir curvas de distribución de especies superficiales como función del pH y grado de cubrimiento. Estas curvas son posteriormente comparadas con cálculos realizados con el modelo CD-MUSIC de complejación superficial, evaluando finalmente si las especies corresponden a complejos bidentados binucleares o a complejos monodentados mononucleares.

## **5.2. PROCEDIMIENTO**

### **5.2.1. Isotermas de adsorción**

Se realizaron isotermas de adsorción de fosfato sobre goetita a pH 4,5; 7,0 y 9,5 mediante experimentos en "batch", agregando 0,7 mL de una suspensión stock de goetita ( $9,63 \text{ g L}^{-1}$ ) en tubos de polipropileno de 15 mL conteniendo 10 mL de una solución acuosa de fosfato conocida (en un rango entre  $1,3 \times 10^{-4}$  y  $4,7 \times 10^{-6}$  M). Se usó NaCl 0,1 M como electrolito soporte. Las dispersiones se ajustaron al pH deseado, manteniéndose constante mediante el agregado de unos pocos microlitros de solución de HCl o NaOH 0,1 M. Los tubos se agitaron durante 6 horas en un agitador rotatorio. Finalmente, los sobrenadantes se separaron por centrifugación y se usaron para la cuantificación de fosfato remanente en la solución. El fosfato adsorbido en la goetita ( $\Gamma_P$ ) se calculó a partir de la diferencia entre la concentración inicial y la concentración remanente en la solución.

La concentración de fosfato ( $C_P$ ) fue medida por espectrofotometría UV-VIS usando el método del azul de molibdeno (Murphy y Riley, 1962). Los espectros fueron medidos en un rango de longitudes de onda de 200-1000 nm y se registraron las absorbancias a 880 nm para la cuantificación. Las curvas de calibración se construyeron a los pH estudiados y en NaCl 0,1 M. Para realizar las lecturas de absorbancia se usó un espectrómetro UV-Vis Agilent 8453 equipado con una celda de cuarzo Hellma de 1 cm de paso óptico.

### **5.2.2. Estudios de desorción en "batch"**

La desorción de fosfato de la goetita se estudió mediante experimentos en "batch" a tres pH distintos (4,5, 7,0 y 9,5) en celdas de reacción de vidrio de 250 mL con agitación constante, monitoreando el pH y la temperatura ( $25,0 \pm 0,1$  °C). Como primer paso, para la adsorción del fosfato, se mezclaron 3,13 mL de la suspensión stock de goetita con una solución de fosfato preparada en NaCl 0,1 M. El volumen total fue de 108 mL y la concentración inicial de fosfato fue  $7,20 \times 10^{-5}$  M. El pH de la dispersión de goetita y de la solución de fosfato se ajustó al valor deseado antes de mezclarse, y el pH de la mezcla se ajustó y se mantuvo constante mediante la adición de HCl o NaOH. Después de las 6 h de reacción se tomó una alícuota de 5 mL y se centrifugó para cuantificar  $C_P$  y determinar  $\Gamma_P$ . La dispersión remanente en la celda de reacción (103 mL) se usó para llevar a cabo el experimento de desorción.

La desorción de fosfato se realizó mediante lavados, sacando el sobrenadante (sin goetita) y reemplazándolo por solución nueva de electrolito soporte (NaCl 0,1 M) al pH de estudio. Se hicieron dos lavados; en el primero, se dejaron decantar por gravedad los 103 mL de la dispersión de goetita durante toda la noche para obtener un sobrenadante limpio (libre de goetita). Luego, se tomaron 90 mL del sobrenadante y se reemplazaron con 100 mL de solución 0,1 M de NaCl con el mismo pH de la dispersión. A partir de ese momento (tiempo cero de la desorción), se empezó la agitación, se verificó el pH y se lo mantuvo constante. Se tomaron varias alícuotas a diferentes tiempos durante 24 h con el fin de cuantificar el fosfato desorbido. Después de las 24 h de desorción, se hizo un segundo lavado decantando la dispersión y reemplazando 90 mL del sobrenadante con 100 mL de solución fresca 0,1 M de NaCl como se indicó anteriormente. Posteriormente, se monitoreó la desorción por 24 h más.

La desorción del fosfato se estudió también mediante otra serie de experimentos, en los cuales se varió el pH. En este caso, el fosfato fue adsorbido previamente sobre la goetita en la celda de reacción durante 6 h como se mencionó anteriormente. La concentración inicial de fosfato fue

$7,20 \times 10^{-5}$  M y el pH fue de 9,5. Una vez ocurrida la adsorción, se lavó el sólido tres veces decantando la suspensión y reemplazando el sobrenadante con solución de electrolito nueva al mismo pH. Con el fin de evaluar si el cambio del pH de la suspensión afectó la desorción, el pH se disminuyó desde 9,5 a 4,5 en intervalos de 0,5 unidades de pH agregando HCl. En cada paso, la dispersión se mantuvo durante 1 h a pH constante y luego se tomó una alícuota para la cuantificación del fosfato. Se realizó un proceso por retroceso desde pH 4,5 hasta pH 9,5, agregando NaOH, para verificar la reversibilidad del sistema.

### **5.2.3. Movilidad electroforética**

La movilidad electroforética de la goetita se midió como ya se indicó en el **Capítulo 3, sección 3.2.2.** de esta tesis. Para medir la movilidad de la goetita con fosfato adsorbido, el anión fue primero adsorbido a pH 9,5, y luego las partículas fueron lavadas al mismo pH para remover el fosfato de la solución. La movilidad de estas partículas fue luego medida en el pH 4-10. Todas las mediciones electrocinéticas fueron realizadas usando NaCl 0,01 M como electrolito soporte.

### **5.2.4. Estudios FTIR-ATR**

Los experimentos FTIR-ATR se hicieron usando un accesorio Thermo Fisher Scientific ARK equipado con una celda de flujo con un cristal ZnSe (área: 10 x 72 mm, ángulo incidente: 45°, reflexiones totales: 12 y conectado a un espectrómetro Nicolet iS50 470. En todos los casos, cada espectro registrado es el resultado de un promedio de 128 medidas con una resolución de 16  $\text{cm}^{-1}$ , y el tiempo necesario para obtener cada espectro fue de 2 min. Para hacer fluir la solución de interés a través de la celda de flujo se usó una bomba peristáltica Gilson Minipuls 8 a una velocidad de 3,3  $\text{mL min}^{-1}$ . Se empleó un sistema de flujo abierto en donde siempre se hizo fluir solución nueva a través de la celda, la cual luego se descartaba a través del tubo de salida.

Los espectros FTIR-ATR del fosfato en solución y el fosfato adsorbido en goetita se obtuvieron siempre usando una solución de NaCl 0,1 M como electrolito soporte. Para los experimentos FTIR-ATR del fosfato en solución, se midió el blanco con una solución de NaCl 0,1 M, la cual se hizo fluir desde el reservorio de vidrio hasta la celda de flujo. Luego, la solución blanco se reemplazó en el reservorio con una solución de fosfato 0,01 M preparada en NaCl 0,1 M y se mantuvo en agitación continua y con burbujeo de N<sub>2</sub> (g). Posteriormente se disminuyó el pH a 4,5 con HCl para luego hacer fluir esta solución a través de la celda de ATR y obtener el espectro. Finalmente, el pH se elevó en intervalos de ~0,2 unidades de pH con la adición de pequeñas cantidades de NaOH y se tomaron espectros en función del pH, finalizando el experimento a un pH de aproximadamente 9.

En el caso de los experimentos FTIR-ATR para el fosfato adsorbido sobre goetita se hicieron una serie de mediciones para registrar las cinéticas de adsorción-desorción del fosfato a pH constante. Para esto se preparó un film de goetita depositando 210 µL de la dispersión stock sobre el cristal de ZnSe y dejando evaporar el agua hasta sequedad a temperatura ambiente. Posteriormente, se hizo fluir una solución 0,1 M de NaCl de un pH deseado (9,5; 7,0 o 4,5) a través de la celda y su espectro se usó como blanco. Luego, se hizo fluir una solución de fosfato  $2,95 \times 10^{-4}$  M en NaCl 0,1 M al mismo pH con el fin de monitorear la cinética de adsorción. Pasados los 60 min de la adsorción, se hizo pasar una solución de electrolito al mismo pH para monitorear la desorción.

Se diseñó otra serie de experimentos para estudiar los efectos del cambio de pH en la forma de los espectros del fosfato adsorbido. Estos experimentos se llamarán titulaciones superficiales infrarrojas (IRST, por sus siglas en inglés). Se hizo primeramente una adsorción del fosfato sobre el film de goetita a pH 9,5 haciendo pasar una solución de fosfato a través de la celda como se indicó antes. Luego, se fluyó la solución de electrolito a pH 9,5 y se obtuvo el espectro. Como en estas condiciones la desorción es muy pequeña, el pH de la solución fue disminuido sistemáticamente desde 9,5 a 4,5 y luego aumentado nuevamente hasta 9,5 con soluciones de HCl y NaOH. Después de cada cambio de pH se registraron los espectros del fosfato adsorbido. Esta técnica,

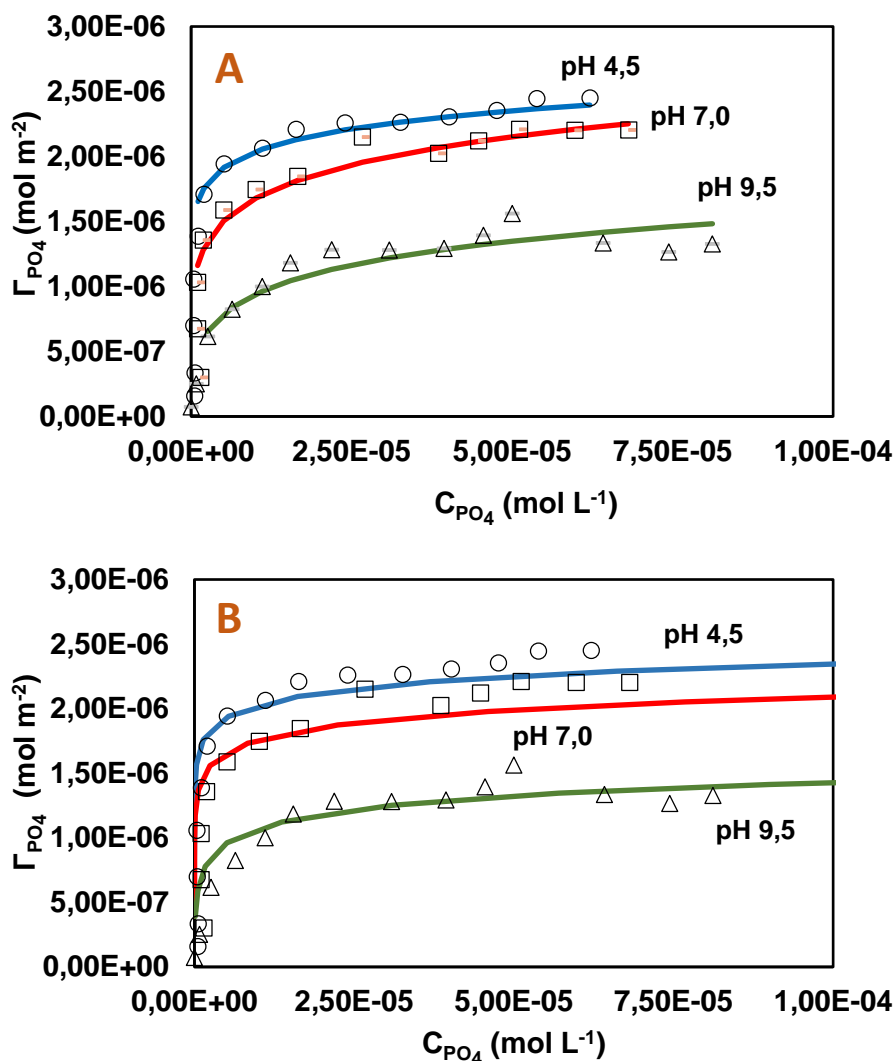
por lo tanto, permite obtener una serie de espectros a diferentes pH en un solo experimento de titulación.

Finalmente, se realizaron mediciones adicionales a pH 1,5 usando un cristal de diamante (rango de pH 1-14, ángulo de incidencia: 42°, índice de refracción: 2,4 ya que no se recomienda usar el cristal de ZnSe a pH <4,5 (ZnSe rango de pH 4,5-9,5). Este cristal no está adaptado a una celda de flujo. Por tanto, se preparó un film de goetita sobre el cristal y se secó a temperatura ambiente. Luego se realizó la adsorción del fosfato a pH 9,5 agregando una gota de solución de fosfato y se registró el espectro FTIR-ATR. Después de la adsorción, el film se lavó con electrolito a pH 9,5 y posteriormente se agregó una solución de electrolito a pH 1,5. Esta última operación se repitió tres veces para asegurar que el pH final fuera 1,5. Una vez realizada esta operación y después de tomar el espectro, el pH se elevó a 9,5 con el fin de verificar la reversibilidad del sistema.

### **5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **5.3.1. Adsorción/Desorción en "batch"**

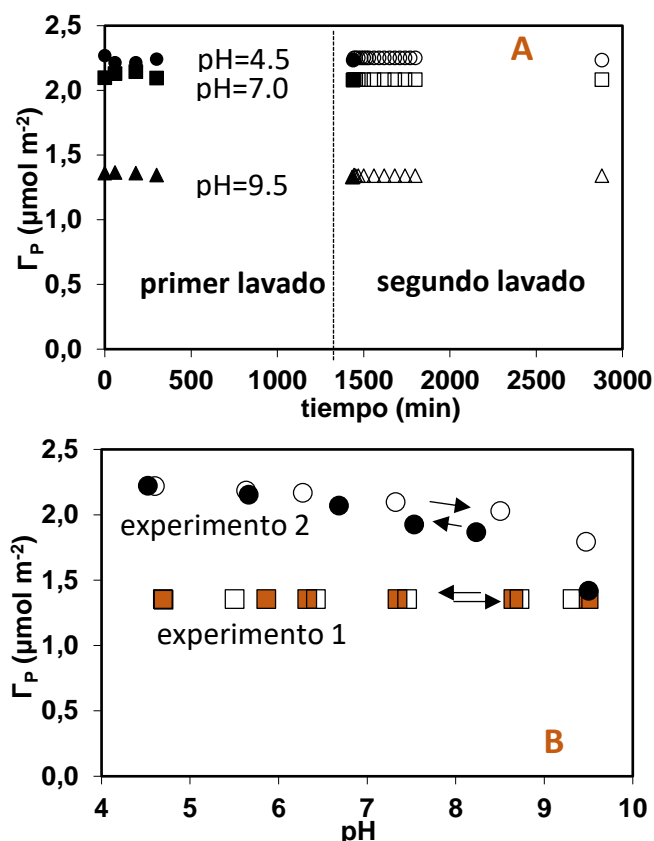
La **Figura 2** muestra las isothermas de adsorción de fosfato en goetita a los tres pH estudiados. Los valores de adsorción máxima fueron 1,3; 2,2 y 2,4  $\mu\text{mol m}^{-2}$  a pH 9,5; 7,0 y 4,5 respectivamente. El comportamiento observado es el típico para la adsorción del fosfato en goetita, que se da principalmente por la formación de complejos de esfera interna, donde las especies de fosfato se unen directamente al Fe (III) de la superficie (**Hiemstra y van Riemsdijk, 1996; Antelo et al., 2005**).



**Figura 2.** Isothermas de adsorción de fosfato en goetita a diferentes pH y en solución de NaCl 0,1 M. Las líneas corresponden a las isothermas calculadas con el modelo CD-MUSIC. **A)** Caso complejos monodentados. **B)** Casos complejos bidentados.

La **Figura 3A** muestra los resultados de los experimentos de desorción de fosfato de goetita realizados mediante lavados con electrolito soporte a pH constante. Los mismos se presentan como curvas  $\Gamma_P$  vs  $t$ , por lo que en ellas se muestran las cantidades de fosfato que quedaron adsorbidas durante las dos etapas de lavado estudiadas. Los valores de  $\Gamma_P$  a  $t=0$  representan el fosfato adsorbido antes de empezar los experimentos de desorción. Se pudo detectar solo una pequeña cantidad de fosfato desorbida. En los experimentos hechos a

pH 9,5, por ejemplo, en el primer lavado la concentración de fosfato en el sobrenadante disminuyó inmediatamente desde  $3,77 \times 10^{-5}$  M, la cual fue la concentración de equilibrio después de las 6 h de adsorción, hasta  $4,32 \times 10^{-6}$  M, concentración que se esperaba sino hubiese ocurrido nada de desorción (solo dilución del sobrenadante remanente). Después de los 1440 min (24 h) de desorción, la concentración del sobrenadante aumentó a  $5,0 \times 10^{-6}$  M, lo cual indica una muy pequeña desorción de  $0,03 \mu\text{mol m}^{-2}$  (2%). En la segunda etapa de lavado, la concentración disminuyó de  $5,0 \times 10^{-6}$  M hasta valores indetectables ( $< 1 \times 10^{-6}$  M). Debe notarse que, usando nuestra metodología, un 3% de desorción en esta segunda etapa de lavado hubiera podido ser detectado fácilmente. Por tanto, puede concluirse que después de la segunda etapa de lavado con solución de electrolito a pH constante, la desorción fue inferior al 5%, evidenciándose de esta manera la alta afinidad que tiene el fosfato por la superficie de la goetita (Antelo et al., 2005; Lookman et al., 1995). Este mismo tipo de resultados, con desorciones pequeñas o indetectables, se observó a pH 7,0 y 4,5, y se muestran también en la [Figura 3A](#).



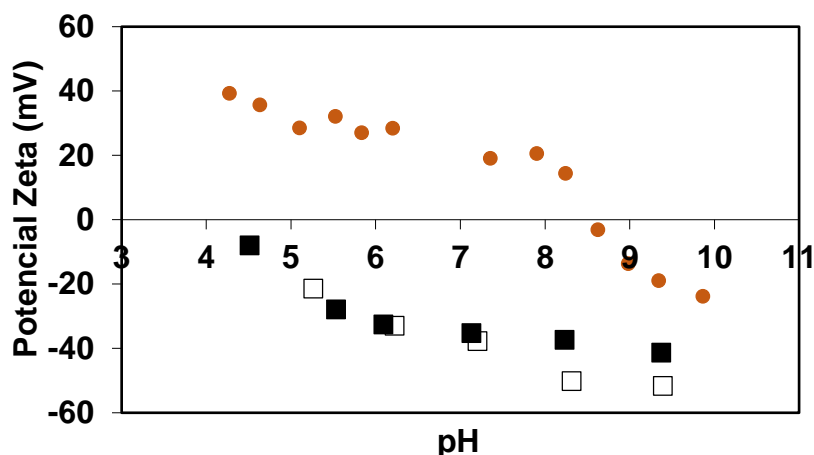
**Figura 3. A)**  $\Gamma_P$  en función del tiempo durante las dos etapas de lavado usando una solución de NaCl 0,1 M después de la adsorción a pH 4,5 (●), 7,0 (■) y 9,5 (▲). **B)**  $\Gamma_P$  en función del pH después de la adsorción a pH 9,5 por la disminución del pH (■) y por el aumento del pH (□). El experimento 1 fue hecho en ausencia de fosfato en solución, y el experimento 2 fue hecho en presencia de fosfato en solución.

La **Figura 3B** muestra el comportamiento del fosfato que se adsorbió a pH 9,5, y al que después se le disminuyó el pH paulatinamente a 4,5, y de nuevo a pH 9,5. En el caso del experimento 1 se realizaron tres lavados a pH 9,5 antes de hacer los cambios de pH con el fin de asegurar que no hubiese una cantidad detectable de fosfato remanente en el sobrenadante. Al cambiar el pH a 4,5 y luego de regresarlo a 9,5, no se detectó desorción del fosfato y por tanto, se observa como resultado una curva plana. Aunque las isotermas de adsorción sugieren que la adsorción de fosfato debería incrementar al bajar el pH, tal incremento no fue posible en las condiciones del experimento 1 ya que no había fosfato disponible en la solución para ser adsorbido; y por consiguiente,



$\Gamma_P$  permaneció constante a todos los pH. En el caso del experimento 2, por otra parte, no se hizo ningún lavado luego de la adsorción a pH 9. Cuando se disminuyó el pH a 4,5 se produjo un incremento evidente en  $\Gamma_P$  ya que en la solución había fosfato disponible para la adsorción. Cuando seguidamente se incrementó el pH hasta 9,5, el valor de  $\Gamma_P$  disminuyó un poco, evidenciándose cierta irreversibilidad en el proceso. Los resultados de los experimentos 1 y 2 muestran que casi no hubo cambio en  $\Gamma_P$  con respecto al pH. Sólo se pudo observar un pequeño cambio en  $\Gamma_P$  cuando el pH se elevó de 4,5 a 9,5 en el experimento 2. Estas observaciones son importantes para la aplicación de la técnica IRST, la cual requiere una concentración constante de fosfato adsorbido para facilitar el análisis de los datos.

Los resultados de los estudios de movilidad electroforética de la goetita y de la goetita con fosfato adsorbido en función del pH se muestran en [Figura 4](#). Estos resultados permitieron corroborar la baja desorción del fosfato en sistemas en “batch”. El sólido puro presenta un punto isoeléctrico (PIE) de 8,6, mientras que el sólido con fosfato adsorbido no evidenció PIE en el rango de pH estudiado, ya que se obtuvieron potenciales zeta negativos en todo el intervalo de pH (4-10). Este es un comportamiento típico para la goetita con fosfato adsorbido ([Hiemstra y van Riemsdijk, 1996](#); [Antelo et al., 2005](#)). Debe destacarse que el sólido con fosfato se lavó con electrolito a pH 9,5 antes de realizarse las mediciones de movilidad electroforética. Esto demuestra que la mayor parte del fosfato permaneció adsorbido a pesar de los lavados, en caso contrario, se habrían obtenido curvas con valores de PIE cercanos a 8,6 (como para la goetita pura).

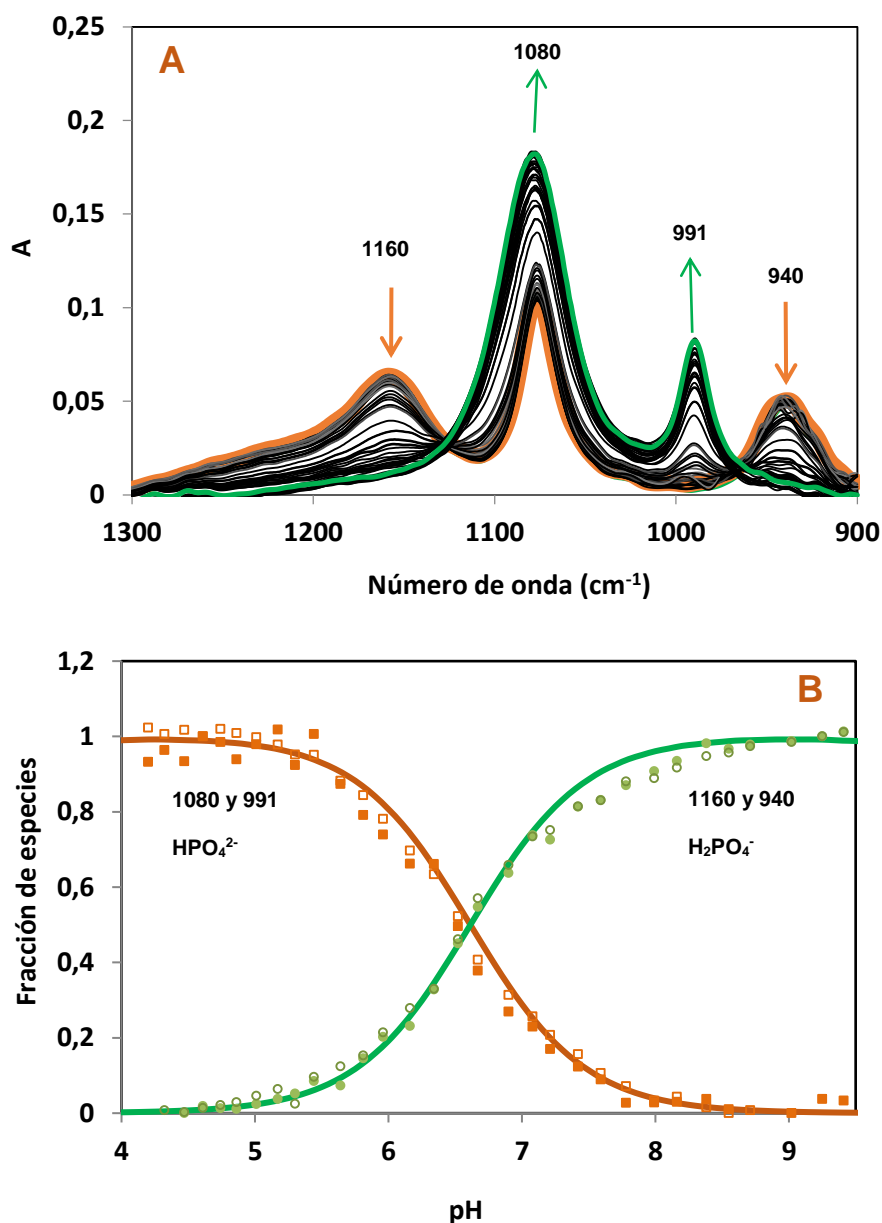


**Figura 4.** Movilidad electroforética de goetita pura (●) y de goetita con 1,35  $\mu\text{mol m}^{-2}$  de fosfato adsorbido: disminución del pH de 9,5 a 4,5 (■); aumentando el pH de 4,5 a 9,5 (□). Las partículas de goetita con fosfato adsorbido se lavaron con electrolito a pH 9,5 antes de realizar los experimentos.

### 5.3.2. Titulaciones FTIR- ATR de fosfato en solución

En la **Figura 5A** se muestran los espectros FTIR-ATR para el fosfato en solución a valores de pH entre 4,5 y 9,5. Los espectros de esta especie a valores extremos de pH ya se habían reportado en la literatura (**Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990; Persson et al., 1996; Chapman y Thirlwell, 2001; Arai y Sparks, 2001**). El espectro del ion monoprotonado  $\text{HPO}_4^{2-}$  es el que corresponde a pH 9,5 y es la especie predominante a este pH. Se considera que este ion tiene una simetría  $C_{3v}$  con las bandas típicas de las vibraciones  $\nu_a$  (P-O) (E) a  $1080 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_s$  (P-O) ( $A_1$ ) a  $991 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro obtenido a pH 4,5 corresponde al ion diprotonado  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  que es la especie predominante a ese pH. Este ion por su parte tiene una simetría  $C_{2v}$  con las bandas vibracionales  $\nu_a$  (P-O) ( $A_1$ ) a  $1160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s$  (P-O) ( $B_1$ ) a  $1081 \text{ cm}^{-1}$ , y  $\nu_a$  (P-OH) ( $B_2$ ) a  $940 \text{ cm}^{-1}$ . La **Figura 5A** muestra un aumento gradual en el espectro de  $\text{HPO}_4^{2-}$  comparado con el de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  cuando el pH disminuyó desde 9,5 a 4,5, y se evidencian dos puntos isobésticos a  $962 \text{ cm}^{-1}$  y  $1123 \text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento es el esperado cuando hay dos sustancias que absorben en el IR, tales como  $\text{HPO}_4^{2-}$

y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , las cuales se encuentran en equilibrio ácido-base y cuyas concentraciones relativas cambian en función del pH. Esto es demostrado en la **Figura 5B**, que muestra la intensidad normalizada de las diferentes bandas en el IR en función del pH. Las bandas del ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  aumentaron y las del  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  disminuyeron cuando el pH fue aumentado, lo cual coincide muy estrechamente con distribución de especies de  $\text{HPO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  calculada con el software de especiación MineQL<sup>+</sup> (Westall et al., 1976)



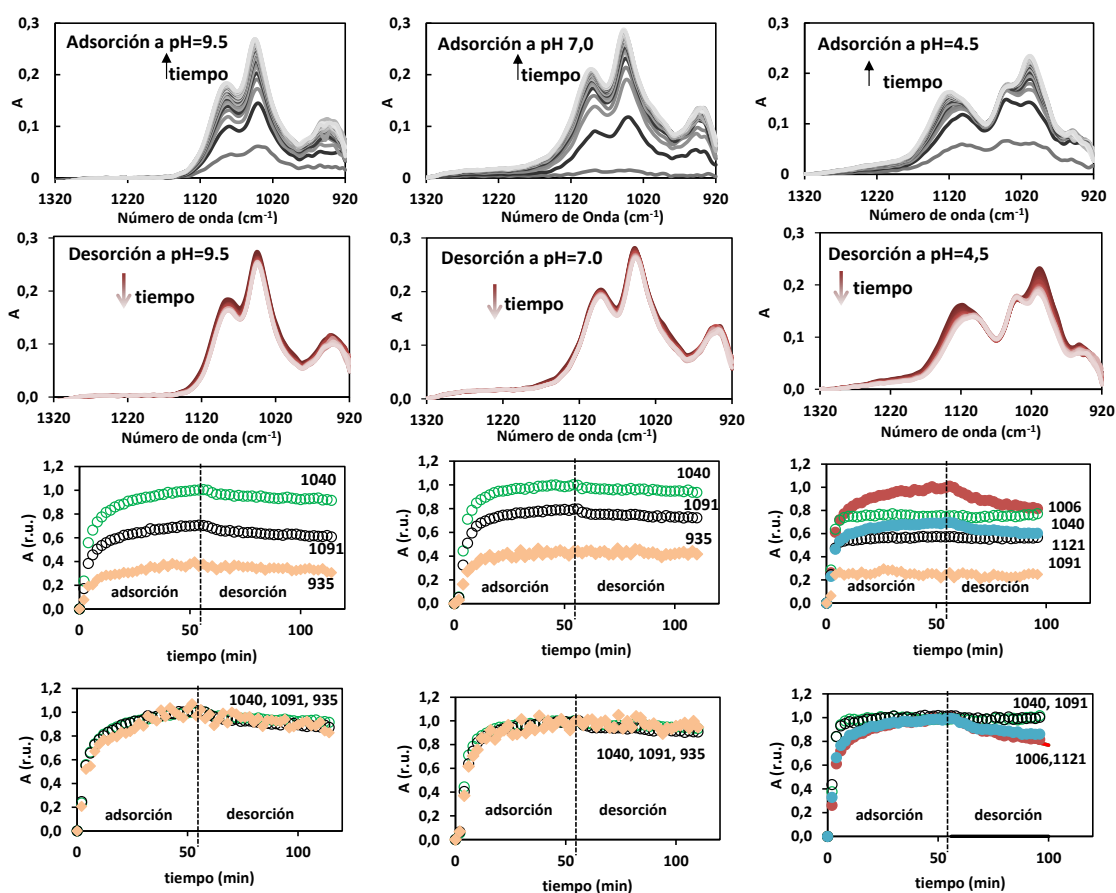
**Figura 5. A)** Espectros de fosfato 0,01 M en NaCl 0,1 M mediante titulaciones FTIR-ATR. Línea naranja: espectro a pH 4,5; línea verde: espectro a pH 9,5; otras líneas: espectros obtenidos gradualmente cambiando el pH de 4,5 a 9,5. **B)** Las líneas sólidas son la intensidad normalizada de las bandas IR (número de onda en  $\text{cm}^{-1}$ ) en función del pH calculadas con MineQL<sup>+</sup> (Westall et al., 1976) para una solución de fosfato 0,01 M en NaCl 0,1 M (fuerza iónica para el cálculo: 0,1) usando los siguientes valores de  $\text{pK}_a$  para el ácido fosfórico provistos por el software:  $\text{pK}_{a1}= 2,16$ ;  $\text{pK}_{a2}= 7,20$  y  $\text{pK}_{a3}= 12,35$ . Los puntos corresponden a la intensidad normalizada de las diferentes bandas en el IR en función del pH de la Figura 5A.

### **5.3.3. Estudios FTIR-ATR de fosfato adsorbido**

La **Figura 6** muestra los espectros para la adsorción de fosfato en goetita (primera fila de la figura) y para la desorción (segunda fila) a pH 4,5; 7,0 y 9,5. El comportamiento a pH 9,5 y 7,0 fue muy similar, con los espectros mostrando sus tres bandas principales de fosfato adsorbido a 935, 1041 y 1091  $\text{cm}^{-1}$ . La intensidad de estas bandas aumentó con el tiempo durante la adsorción o disminuyó durante la desorción, pero no hubo cambios significativos en la forma de los espectros, lo cual sugiere que las especies adsorbidas (complejos de esfera interna) (Tejedor-Tejedor y Anderson, 1990; Persson et al., 1996; Arai y Sparks, 2001), fueron siempre las mismas. A pH 4,5, el comportamiento fue diferente; la forma del espectro cambió durante la adsorción y la desorción. La señal en el IR es probablemente el resultado de la suma de los espectros individuales de dos especies diferentes: la ya mencionada especie con bandas a 935, 1041 y 1091  $\text{cm}^{-1}$  (principalmente a bajos cubrimientos superficiales) y la otra especie con bandas a 1006 y 1121  $\text{cm}^{-1}$  (que aparece a altos cubrimientos superficiales).

Los cambios en las intensidades de las bandas durante la adsorción-desorción y la presencia de una o dos especies en la superficie puede ser mejor visualizada graficando la absorbancia (tercera fila en la **Figura 6**) o la absorbancia normalizada (cuarta fila) a longitudes de onda seleccionadas en función del tiempo. Las curvas a pH 9,5 y 7,0 muestran que las bandas a 935, 1041 y 1091  $\text{cm}^{-1}$  cambiaron de manera idéntica tanto en la adsorción como en la desorción, siendo esto una evidencia de la presencia de un solo complejo de esfera interna. A pH 4,5, sin embargo, dos grupos de bandas fueron detectados, un grupo con bandas a 935, 1041 y 1091  $\text{cm}^{-1}$  (los datos a 935  $\text{cm}^{-1}$  no se muestran en la segunda columna para evitar la dispersión de datos) que muestran el mismo patrón de adsorción-desorción, y otro grupo de bandas, a 1006 y 1121  $\text{cm}^{-1}$ , que se mueve de manera diferente al otro grupo. El comportamiento de los dos grupos de bandas indica claramente que las mismas pertenecen a complejos superficiales distintos. De aquí en adelante, y para mayor claridad, el complejo superficial con bandas a 935, 1041 y 1091

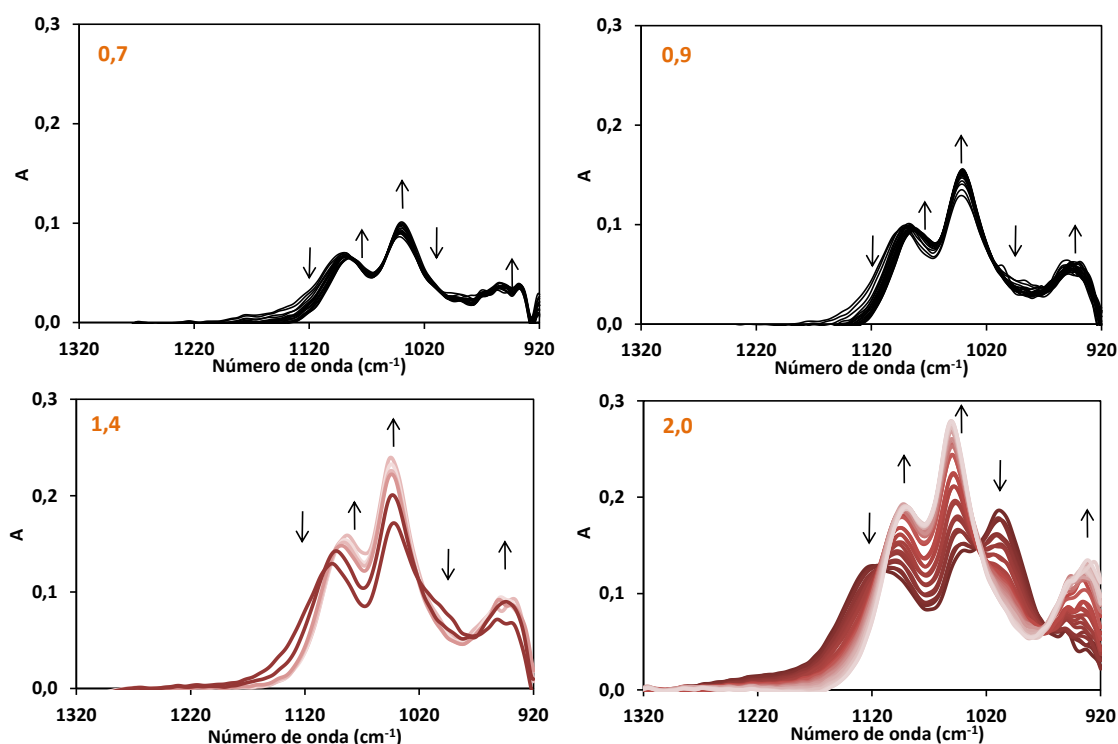
$\text{cm}^{-1}$  se llamará especie A, y el complejo con bandas a 1006 y 1121  $\text{cm}^{-1}$  se llamará especie B.



**Figura 6.** Datos FTIR-ATR de la adsorción y desorción de fosfato a pH 9,5 (figuras de la columna izquierda), 7,0 (figuras de la columna central) y 4,5 (figuras de la columna derecha). Los datos de absorbancia se muestran en la tercera y cuarta columna de las figuras, y fueron obtenidos de los espectros de la primera y segunda fila. Los números dentro de las figuras son los números de onda en  $\text{cm}^{-1}$ . La solución adsorbente de fosfato fue  $2,95 \times 10^{-4}$  M en NaCl 0,1 M en todos los casos. El tiempo de adsorción total fue 58 min y el de desorción 50 min.

Los resultados obtenidos por IRST se presentan en la **Figura 7**. Estos muestran cambios espectrales para el fosfato adsorbido a medida que el pH se aumentó progresivamente de 4,5 a 9,5 para cuatro cubrimientos superficiales diferentes ( $\Gamma_p$  de  $\sim 0,7 \mu\text{mol m}^{-2}$  a  $\sim 2,0 \mu\text{mol m}^{-2}$ ). A bajos cubrimientos superficiales ( $0,7$

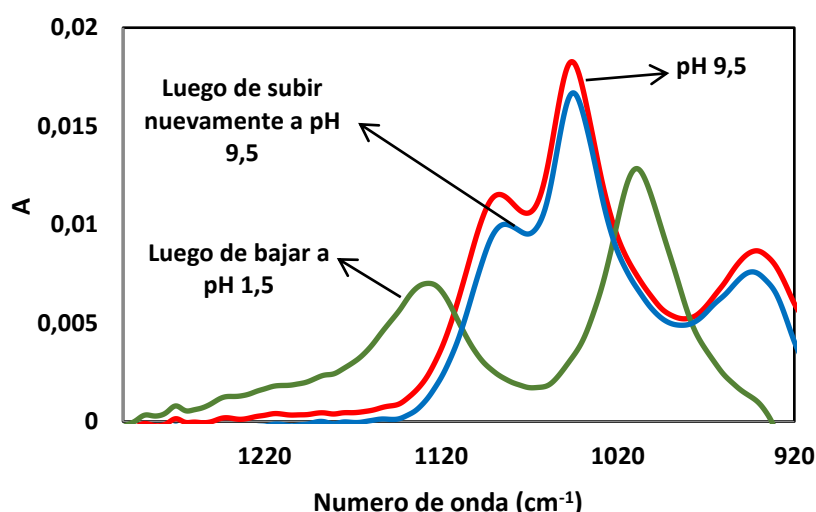
y  $0,9 \mu\text{mol m}^{-2}$ ) los cambios de pH modificaron solo levemente los espectros, siendo la especie A la que domino siempre la superficie. A grados de cubrimientos mayores ( $1,4$  y  $2,0 \mu\text{mol m}^{-2}$ ), los cambios en la forma de los espectros fueron más evidentes, con la especie B haciéndose cada vez más importante conforme el pH disminuía.



**Figura 7.** Titulaciones superficiales FTIR-ATR de fosfato adsorbido. Las flechas señalan la evolución espectral cuando el pH cambió de 4,5 a 9,5. Los números en las figuras corresponden a valores de  $\Gamma_P$  en  $\mu\text{mol m}^{-2}$ . El error en  $\Gamma_P$  es  $\pm 0,2 \mu\text{mol m}^{-2}$ .

Información adicional acerca de la especiación superficial de fosfato se puede obtener por medio de un cristal de diamante, el cual permite trabajar a valores de pH muy bajos. Los resultados obtenidos usando el cristal de diamante se muestran en la **Figura 8**. El espectro a pH 9,5 es, dentro del error experimental, igual al obtenido con el cristal de ZnSe, mostrando las bandas de la especie A a  $935$ ,  $1041$  y  $1091 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro a pH 1,5, por el contrario, muestra solo bandas a  $1008$  y  $1126 \text{ cm}^{-1}$ , que pueden asignarse a la especie B. Los datos

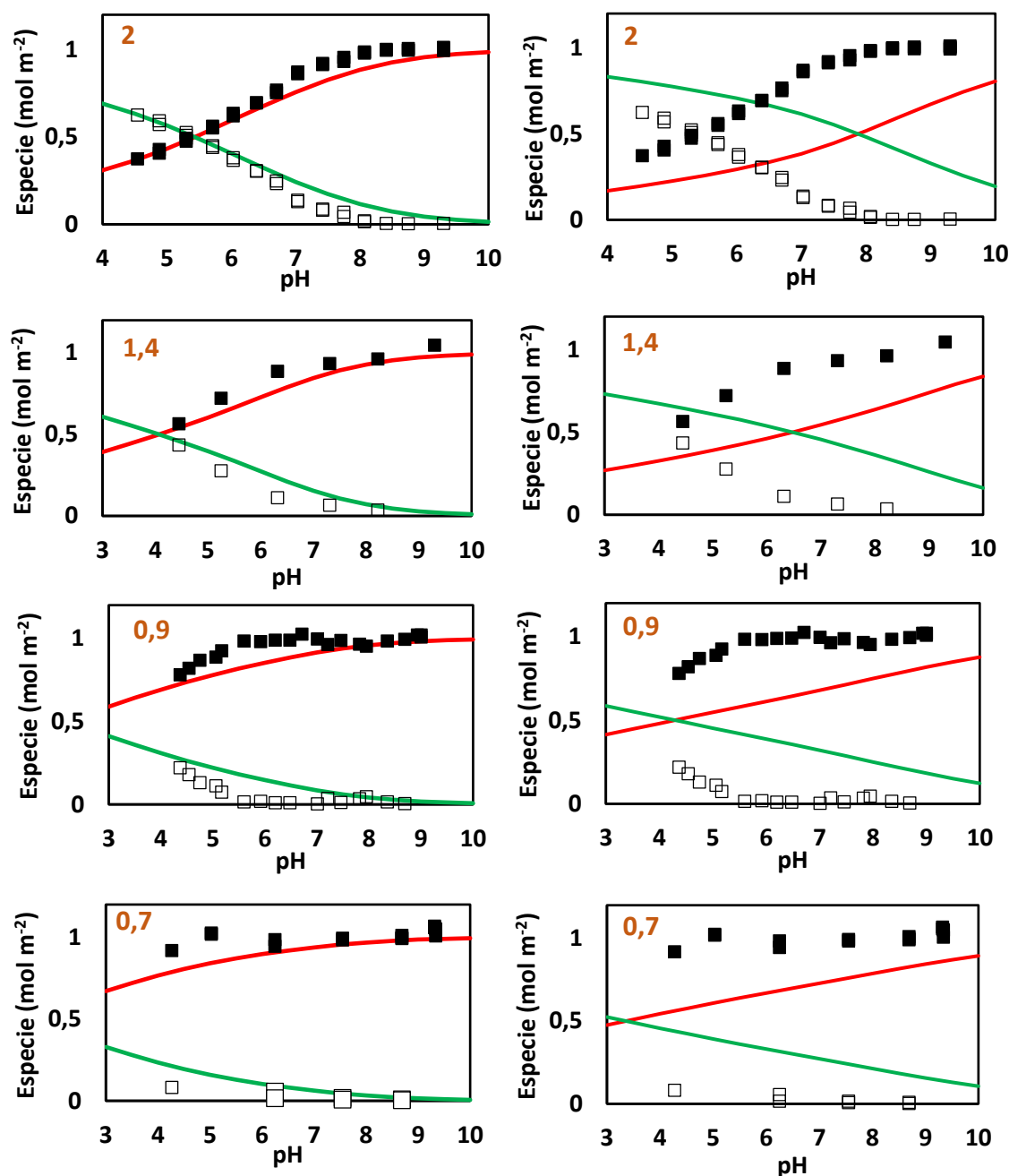
muestran una reversibilidad relativamente buena con una muy pequeña desorción después del lavado con electrolito a pH 9,5, seguido por la disminución del pH a 1,5 con electrolito y finalizando con una vuelta a pH 9,5, también con electrolito. Trabajar con el cristal de diamante permitió obtener los espectros individuales de los dos complejos de esfera interna presentes en la superficie de la goetita. Por consiguiente, y como se hizo en la especiación de fosfato en solución, estos dos espectros se usaron para calcular la especiación de fosfato en función del pH a partir de los datos IRST de la **Figura 7**. Los resultados se muestran en la **Figura 9** y revelan que la especiación superficial depende del cubrimiento superficial y del pH. Para un cubrimiento de  $2,0 \mu\text{mol m}^{-2}$  se ve un punto de cruce a pH cercanos a 5,5. La especie A predomina por encima de este pH y la especie B lo hace por debajo del mismo. Al disminuir el cubrimiento superficial a  $1,4 \mu\text{mol m}^{-2}$  incrementa la importancia relativa de la especie A y se vislumbra un punto de cruce cercano a 4,0. La disminución posterior en la carga superficial genera una superficie en donde la especie A representa más del 80% del fosfato adsorbido en el rango de pH estudiado. Los datos en la **Figura 9** muestran que las IRST son una técnica muy útil que posibilita explorar de forma sistemática la especiación superficial mediante experimentos relativamente simples.



**Figura 8.** Espectros FTIR-ATR de fosfato adsorbido en goetita. Los espectros fueron obtenidos con un cristal de diamante.



Debido a que existe cierta controversia sobre la identidad y estructura de las especies A y B, se realizaron cálculos con el modelo de complejación CD-MUSIC con el fin de comparar con las distribuciones de especies obtenidas experimentalmente por IRST y discriminar entre los dos posibles casos: con A y B siendo las especies BB y BBH respectivamente, según lo propuesto por Tejedor-Tejedor y Anderson (1990), o las especies MMH y MMH<sub>2</sub>, según lo propuesto por Persson et al. (1996). Los cálculos con el modelo fueron realizados con la colaboración de la Dra. Virginia Puccia (Investigadora adjunta del CONICET y Ayudante de docencia A con dedicación exclusiva de la Universidad Nacional del Sur). Los parámetros básicos de la interfase goetita-solución acuosa fueron tomados de Rahnemaie et al. (2007), quienes investigaron exhaustivamente la adsorción de fosfato en goetita con este modelo. El caso de los complejos bidentados ya ha sido considerado en otros cálculos hechos por Rahnemaie et al. (2007), y por consiguiente las constantes para BB y BBH fueron tomadas de ese trabajo. El caso de los complejos monodentados no se ha considerado en ninguna publicación, y por tanto las constantes de adsorción para las especies MMH y MMH<sub>2</sub> se optimizaron en este trabajo. La Figura 2 muestra que las predicciones del modelo en los dos casos son bastante buenas. La predicción para el caso de los complejos monodentados es ligeramente mejor debido al hecho de que las constantes de adsorción se optimizaron específicamente con los datos de la Figura 2. Las constantes de adsorción usadas en el caso de complejos bidentados se optimizaron para otras muestras de goetita, pero son suficientemente buenas para nuestro propósito. De hecho, una optimización de las constantes no mostró variaciones significativas. La especiación superficial predicha por el modelo CD-MUSIC para los dos casos se muestra como líneas en la Figura 9. Aunque el ajuste no es perfecto, es claro que los mejores resultados se obtuvieron asumiendo que las especies A y B se corresponden con las especies MMH y MMH<sub>2</sub>.



**Figura 9.** Resultados de los cálculos realizados con modelo CD-MUSIC comparados con las distribuciones de especies obtenidas experimentalmente por IRST. Las cuatro figuras de la izquierda corresponden al caso de los complejos monodentados y las cuatro figuras de la derecha al caso de los complejos bidentados. Los datos experimentales están representados con símbolos (■ para MMH y BB; □ para MMH<sub>2</sub> y BBH) y los ajustes con el modelo con líneas (roja para MMH y BB; verde para MMH<sub>2</sub> y BBH). Los números en las figuras corresponden a valores de  $\Gamma_P$  en  $\mu\text{mol m}^{-2}$ . El error en  $\Gamma_P$  es  $\pm 0,2 \mu\text{mol m}^{-2}$ .

#### **5.4. CONCLUSIONES**

- Los estudios de cinética de desorción en "batch", de movilidad electroforética y por espectroscopia FTIR-ATR permitieron determinar que la desorción de fosfato en goetita es muy pequeña o muy lenta a diferentes valores de pH y a distintos grados de cubrimiento superficiales. Estos estudios preliminares fueron útiles para realizar los experimentos FTIR-ATR que permitieron establecer que los cambios espectrales observados estaban relacionados con un cambio en la especiación superficial y no con una variación en la cantidad de fosfato adsorbido.
- Mediante experimentos FTIR-ATR se estudió la adsorción/desorción de fosfato en goetita a diferentes pH. Se observó un comportamiento diferente en dos grupos de bandas, lo cual indica claramente que las mismas pertenecen a dos complejos superficiales distintos.
- Los resultados obtenidos con la técnica de titulación superficial por infrarrojo (IRST) revelaron que la especiación superficial depende del cubrimiento superficial y del pH. La IRST fue muy útil ya que permitió explorar de forma sistemática la especiación superficial mediante experimentos relativamente simples.
- Cálculos con el modelo CD-MUSIC comparados con las distribuciones de especies obtenidas experimentalmente por IRST sugieren que los dos grupos de bandas encontrados pertenecen a los complejos superficiales MMH y MMH<sub>2</sub>.

## **5.5. BIBLIOGRAFÍA**

- Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., J. Colloid Interface Sci. 285, 476–486.
- Arai, Y., Sparks, D.L., 2001. J. Colloid Interface Sci. 241, 317–326.
- Chapman, A.C., Thirlwell, L.E., 1964. Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc. 20, 937–947.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H. J., 1996. Colloid Interface Sci., 179, 488–588.
- Hongshao, Z., Stanforth, R., 2001. Environ. Sci. Technol., 35, 4753– 4757.
- Krumina, L., Kenney, J. P. L., Loring, J. S., Persson, P., 2016. Chemical Geology, 427, 54–64.
- Lookman, R., Freese, D., Merckx, R., Vlassak, K., Van Riemsdijks, W.H., 1995. Environ. Sci. Techno., 29, 1569–1575.
- Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J., Avena, M. J., 2006. Colloid Interface Sci. 300, 511–518.
- Murphy, J., Riley, J.P., 1962. Anal. Chim. Acta 27, 31–36.
- Persson, P., Nilsson, N., Sjöberg, S., 1996. J Colloid Interface Sci. 177, 263–275.
- Rahnemaie, R., Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H., 2007. Langmuir, 23, 3680–3689.
- Tejedor-Tejedor, I., Anderson, M.A., 1990. Langmuir, 6, 602–611.
- Waiman, C.V., Arroyave, J.M., Chen, H., Tan, W., Avena, M.J., Zanini, G.P., 2016. Colloids Surf A Physicochem Eng., 498, 121–127.
- Westall, J., Zachary, J.L., Morel, F.M.M., 1976. A Computer Program for the Calculation of Chemical Equilibrium Composition of Aqueous Systems, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.

## ***CAPÍTULO 6***

### ***CONCLUSIONES FINALES***

El objetivo de este trabajo de tesis fue estudiar la interacción de iones de relevancia ambiental como el glifosato (Gli), un ácido húmico (AH) y fosfato con la goetita. El estudio de estas reacciones tiene gran importancia en muchos aspectos (biológicos, toxicológicos, agronómicos, ecológicos, geoquímicos) dado que la presencia de glifosato en el ambiente representa un riesgo potencial para la salud de los organismos vivos y la presencia tanto de fosfato y glifosato para la calidad del suelo. La diseminación de un contaminante en el ambiente depende de muchos factores, pero fundamentalmente depende de las características fisicoquímicas del contaminante y de la composición del suelo. Se realizaron diferentes estudios en esta tesis; competencia entre Gli y AH, desorción de Gli inducida por diferentes aniones y especiación de fosfato sobre goetita a diferentes pH y grados de recubrimiento superficial. En este capítulo se presentará un resumen de las conclusiones finales obtenidas:

- La presencia de AH afecta la adsorción de Gli en goetita. De acuerdo a los resultados del **Capítulo 3**, la adsorción de Gli se ve casi completamente inhibida cuando la superficie de la goetita está saturada con moléculas de AH. Este hecho se debe a que el AH adsorbido bloquea los sitios reactivos de la superficie de la goetita y probablemente también se genere repulsión electrostática entre el AH adsorbido y el Gli que se está adsorbiendo. En cambio, el efecto contrario no se observó, es decir que la adsorción del AH no se ve afectada por la presencia de Gli, lo que demuestra una mayor afinidad del AH que el Gli por la superficie de la goetita.
- La espectroscopia FTIR-ATR es una buena herramienta para los estudios realizados ya que permitió la cuantificación simultánea de Gli y AH adsorbidos en goetita como también el estudio de los efectos del AH en la cinética de adsorción/desorción del Gli.
- Los resultados obtenidos mediante FTIR-ATR del **Capítulo 3** sugieren que el Gli adsorbido se desorbe mediante dos procesos simultáneos: el

primero, por un desprendimiento directo de la superficie; y el segundo, por un intercambio de ligando con el AH.

- Se logró cuantificar las constantes de velocidad para la desorción del Gli, como también las vidas medias para el Gli adsorbido, la cual como se dijo anteriormente se da en dos procesos en paralelo, obteniéndose un tiempo de vida media de 3,7 h para el primer proceso, y una vida media de 1,4 h para el segundo en una solución de AH de 400 mg L<sup>-1</sup>. En estudios posteriores (**Capítulo 4**) se determinó que para calcular estas constantes de desorción se debe tener en cuenta el proceso de difusión de Gli en goetita en los primeros diez minutos de reacción, ya que calculadas teniendo en cuenta, o no teniendo en cuenta este proceso, los valores de las constantes de velocidad son diferentes y por ende también difiere el tiempo de vida media de Gli adsorbido. En el caso donde se tuvo en cuenta el tiempo de difusión, el tiempo de vida media de Gli adsorbido fue en promedio cercano a las 3 h.
- Los resultados obtenidos en el **Capítulo 3** son de gran importancia medioambiental, puesto que extrapolando estos resultados en la naturaleza se puede suponer que la presencia de sustancias húmicas en los suelos disminuye tanto la cantidad adsorbida de Gli como su velocidad de adsorción y desorción. Además, si el Gli está adsorbido en la superficie de los óxidos en los suelos cualquier factor que aumente la solubilidad de las sustancias húmicas, tal como el aumento de pH, provocaría un incremento significativo en la velocidad de desorción del Gli. Esto puede ser muy útil para la implementación de nuevas tecnologías de remediación ambiental en suelos donde se apliquen soluciones altamente concentradas en DOC, lo cual produciría seguramente un incremento en la movilidad del Gli en el ambiente.
- En los estudios de desorción de Gli inducido por diferentes aniones presentados en el **Capítulo 4**, los resultados mostraron que la velocidad de desorción del Gli de la goetita prácticamente no se vio afectada al

cambiar la concentración del ligando entrante y la identidad de este ligando solo tuvo un pequeño efecto en el valor de la constante de velocidad de desorción.

- Por lo dicho anteriormente, se pudo determinar que la velocidad de reacción está controlada principalmente por la etapa que involucra el rompimiento del enlace Fe-Gli en la superficie de la goetita, siguiendo un mecanismo de tipo disociativo (D o Id), lo que está en concordancia con lo que usualmente ocurre con los complejos de metales de transición en solución.
- Los resultados obtenidos en el **Capítulo 4** son importantes para entender y predecir de una mejor manera la movilidad del Gli en los suelos. Si bien se sabe que el Gli se desorbe mediante un proceso de intercambio de ligando, en donde participa un ligando entrante, la naturaleza de este no es tan relevante. En la práctica, en un estudio de campo por ejemplo, no es necesario medir la velocidad de desorción del Gli con diferentes posibles ligandos, ya que serán muy similares, difiriendo a lo sumo en un factor de 3. En estudios teóricos, puede ser aún más útil, ya que suponer un mecanismo D o Id simplifica enormemente los cálculos, porque sin importar el tipo de ligando y su concentración, se podría usar el mismo valor de constante de velocidad con una buena aproximación.
- La velocidad de desorción de Gli es controlada por el rompimiento del enlace del metal y el ligando saliente, por ende, es de esperarse que estas velocidades sean significativamente diferentes para distintos óxidos metálicos y distintos ligandos salientes, por lo cual los resultados obtenidos con el Gli y la goetita revelan la importancia de estudiar la cinética de desorción usando otras superficies minerales y otros ligandos de importancia ambiental.



- En el **Capítulo 5** se pudo determinar la especiación de fosfato en solución mediante espectroscopia FTIR-ATR y cálculos teóricos, observándose evidentes cambios espectrales a medida que varía el pH.
- Se determinó por medio de distintos tipos de experimentos que la desorción de fosfato en goetita es muy lenta a diferentes valores de pH y cargas superficiales. Estos estudios preliminares fueron útiles para realizar los experimentos FTIR-ATR que permitieron establecer que los cambios espectrales observados estaban relacionados con un cambio en la especiación superficial y no con una variación en la cantidad de fosfato adsorbido.
- Mediante experimentos FTIR-ATR de adsorción y desorción de fosfato se observaron dos grupos de bandas, los cuales tienen un comportamiento distinto, esto indica que las mismas pertenecen a complejos superficiales distintos, siendo uno de ellos el resultante de la protonación superficial del otro. En combinación con cálculos con el modelo de complejación superficial CD-MUSIC, se pudo deducir que uno de los complejos es monodentado mononuclear monoprotonado (MMH), mientras que el otro es el monodentado mononuclear diprotonado (MMH<sub>2</sub>). El MMH predomina a pH por encima de 7 a cualquier grado de cubrimiento superficial; el MMH<sub>2</sub> sólo es importante a bajos pH y grados de cubrimiento altos.
- La técnica de titulación superficial (IRST) fue muy útil ya que permitió explorar de forma sistemática la especiación superficial mediante experimentos relativamente simples.