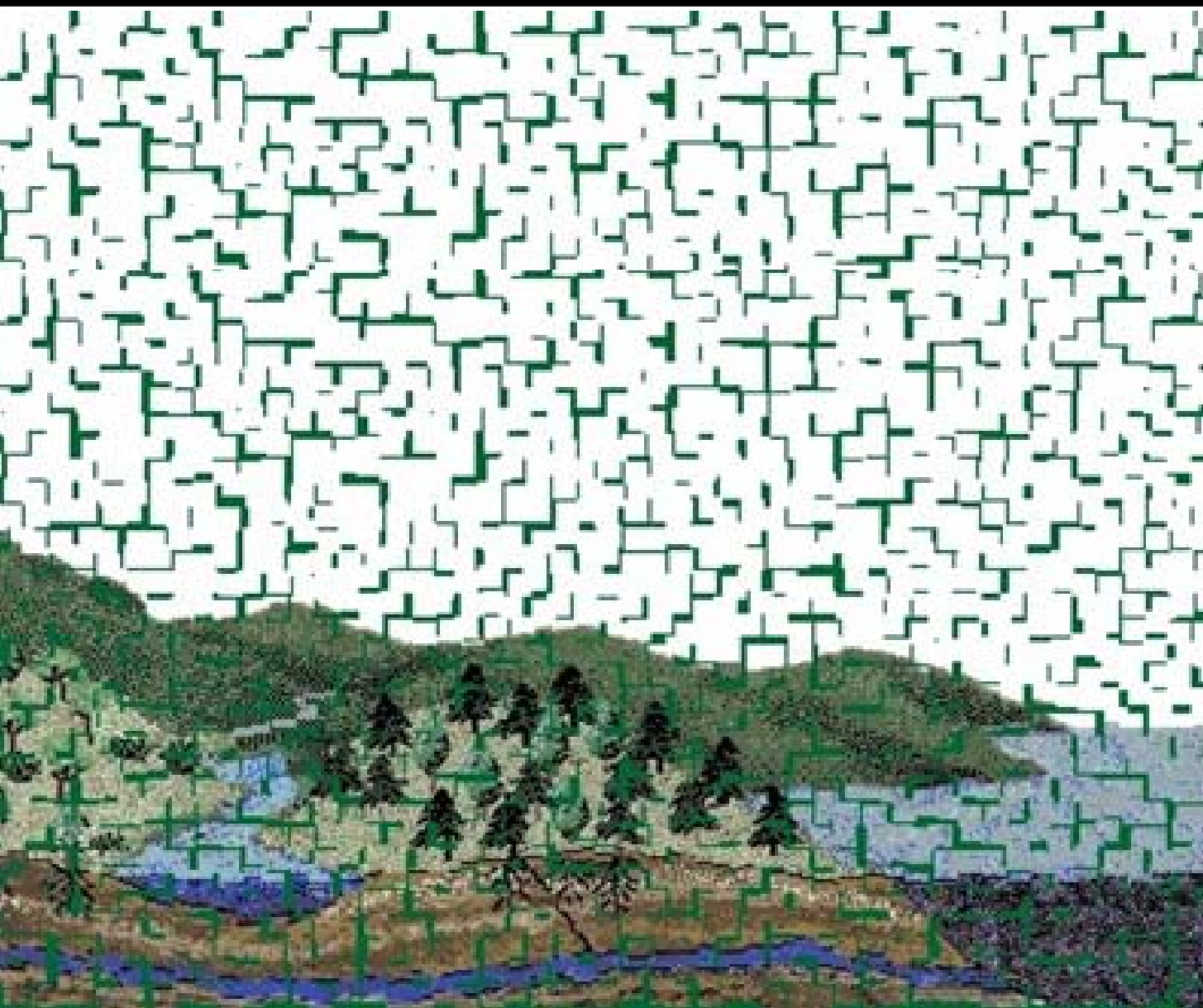


Universidad de Santiago de Compostela  
Facultad de Química  
Departamento de Química Física

# Interacción de pesticidas orgánicos con sistemas modelo de los componentes del suelo

*Ana C. Iglesias González*  
Tesis Doctoral, 2005





Departamento de Química Física

Facultad de Química

INTERACCIÓN DE PESTICIDAS ORGÁNICOS CON  
SISTEMAS MODELO DE LOS COMPONENTES DEL SUELO

Fdo. Ana C. Iglesias González

Santiago de Compostela 2005

Florencio Arce Vázquez, Catedrático de Química Física de la Universidad de Santiago de Compostela y Rocío López Sánchez, Doctora en Química.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo titulado “*Interacción de pesticidas orgánicos con sistemas modelo de los componentes del suelo*”, que para optar al grado de Doctor en Química presenta Ana C. Iglesias González ha sido realizado bajo nuestra dirección en los laboratorios del Departamento de Química Física de la Facultad de Química (Universidad de Santiago de Compostela).

Considerando que representa trabajo de Tesis Doctoral, autorizamos su presentación ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Santiago de Compostela.

Y para que así conste, expedimos el siguiente certificado en Santiago de Compostela a 26 de septiembre de 2005.

Fdo. Florencio Arce Vázquez

Fdo. Rocío López Sánchez

## *Agradecimientos*

A Florencio y Rocío, directores de este trabajo, por darme la oportunidad de conocer la investigación, por todo lo que me han enseñado, por su tenacidad y esfuerzo, por cuidar de mí y de mi trabajo hasta en el último detalle, a pesar de los momentos difíciles, me han ayudado a seguir paso a paso y día a día. Siempre he pensado en lo afortunada que soy por poder trabajar con vosotros. Gracias.

A mis compañeros del laboratorio, Dora, Sarah, Juan, Silvia, habéis sido un apoyo esencial, amigos increíbles, compartimos todo tipo de eventos, comidas, charlas, juergas, y sobre todo risas, muchas risas..... Dora, a pesar de la distancia, este último año fue como si estuvieses en todos los procesos de escritura e impresión, has estado conmigo desde el principio viendo crecer con todo detalle esta tesis, gracias por todo.

He de resaltar que por el laboratorio ha pasado mucha gente y siempre hemos tenido la gran suerte de tener muy buen ambiente. A pesar de la redundancia, quiero volver a agradecer a todos aquellos que están y estuvieron en el laboratorio, Florencio, Rocío, Sarah, Dora, Juan, Silvia, Ángeles, Pablo, con vosotros he tenido la oportunidad de abrirme paso en un tema que me ha apasionado, si bien considero más importante que me habéis mostrado como trabajar con rigor, paciencia, esfuerzo, perseverancia, ánimo y dedicación. Además, he tenido la gran suerte de convivir con unas personas sencillas, dedicadas, con una gran calidad humana, amigas...Rocío, has sido y eres mi gran apoyo y una amiga sin igual, mil gracias por todo.

A mis compañeros de Edafología, Bea, Maca, Ramón, Lino, Luis R., Luis T., Marta C., Jesús, Felipe..., no sigo nombrando porque la lista es interminable, pero a todos os agradezco los momentos compartidos, es una suerte tener unos vecinos de trabajo tan enrollados y dispuestos a ayudar en cualquier cosa y en cualquier momento. Sólo recordar las celebraciones que hemos hecho, quinielas, sudokus (unos más que otros), hasta tenemos un equipo de voley..., a ver si este año ganamos más de un partido.

A mis compañeras y sobre todo amigas de piso, Chus, uf..., 11 años de convivencia increíble, eres como de mi familia, Tania, ¡que bien lo hemos pasado las 3!, tan distintas y tan compatibles, ha sido un placer vivir con vosotras, Maite, Carmen, Elba, todas vivisteis este trabajo muy de cerca, agradezco vuestra paciencia y sobre todo vuestra amistad.

A María, Raquel, Salomé, ¿qué haría yo sin vosotras?, Clara, Merchi, los Javis..., os conozco desde hace muchos años y vuestra amistad es vital para mi, gracias por el apoyo.

A mis amigos de la facultad, Belén, Mar, Mónica, Rebeca, Roberto, Merchi, Kiko, siempre tan atentos, me alegro de seguir manteniendo el contacto a lo largo de estos años.

Y por último, pero por supuesto no menos importante, a mi familia y en especial a mis padres y hermano. Se que es difícil entender el ritmo de trabajo y los estados de ánimo por los que he pasado estos años, pero vosotros lo habéis superado con nota, vuestra ayuda es primordial para mi, sin vosotros no hubiera sido posible, gracias por quererme tan desinteresadamente, sin preguntas, con paciencia. Mamá, siempre me dices que tu me quieres más que yo a ti, pues te digo que no, os quiero muchísimo y lo dejo por escrito, ¡supera esto!.

A mis padres

## ÍNDICE

### Capítulo 1

Introducción.....	1
BIBLIOGRAFÍA .....	9

### Capítulo 2

Extracción, Caracterización y Propiedades Ácido-Base de las Sustancias Húmicas.....	11
2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES .....	14
2.2 EXTRACCIÓN Y FRACCIONAMIENTO .....	16
2.3 CARACTERIZACIÓN .....	21
2.3.1 Análisis Elemental .....	21
2.3.2 Espectroscopía Ultravioleta-Visible .....	23
2.3.3 Espectroscopía Infrarroja .....	25
2.3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C .....	26
2.4 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE .....	30
2.4.1 Valoraciones Potenciométricas .....	31
2.4.2 Parámetros Condicionales de Protonación .....	37
2.4.3 Modelos de Protonación .....	42
2.4.3.a Modelo de Esfera Impenetrable .....	43
2.4.3.b Modelo Donnan .....	45
2.4.3.c Curvas de Carga Maestras .....	48
2.4.3.d Parámetros Intrínsecos de Protonación .....	51
BIBLIOGRAFÍA .....	54

### Capítulo 3

Interacción de Pesticidas Orgánicos con Sustancias Húmicas .....	59
3.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS PESTICIDAS .....	63
3.1.1 Paraquat .....	63
3.1.2 MCPA .....	64
3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	65
3.2.1 Experimentos de Diálisis .....	67
3.2.1.a Diálisis de Paraquat .....	68
3.2.1.b Diálisis de MCPA .....	72
3.2.1.c Diálisis del Ácido Húmico .....	73

3.2.1.d Diálisis del Ácido Fúlvico .....	74
3.2.2 Experimentos de Adsorción .....	77
3.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE PARAQUAT SOBRE SUSTANCIAS HÚMICAS .....	84
3.3.1 Adsorción de Paraquat sobre Ácido Húmico .....	84
3.3.2 Adsorción de Paraquat sobre Ácido Fúlvico .....	86
3.3.3 Análisis de Resultados .....	89
3.3.3.a Parámetros Intrínsecos de Adsorción de Paraquat sobre el Ácido Húmico .....	90
3.3.3.b Parámetros Intrínsecos de Adsorción de Paraquat sobre el Ácido Fúlvico.....	93
3.3.3.c Comparación de Resultados .....	96
3.3.4 Efecto del Ion $\text{Ca}^{2+}$ en la Adsorción de Paraquat sobre Ácido Húmico .....	98
3.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE MCPA SOBRE SUSTANCIAS HÚMICAS .....	105
3.4.1 Procedimiento Experimental .....	105
3.4.2 Isotermas de Adsorción y Análisis de Resultados .....	106
BIBLIOGRAFÍA .....	109

## Capítulo 4

<b>Síntesis, Caracterización y Propiedades Ácido-Base de Goetita .....</b>	<b>113</b>
4.1 ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA .....	116
4.2 SÍNTESIS .....	118
4.3 CARACTERIZACIÓN .....	120
4.3.1 Área superficial Específica .....	121
4.3.2 Espectroscopía Infrarroja.....	123
4.3.3 Difracción de Rayos X .....	124
4.3.4 Microscopía Electrónica .....	126
4.4 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE .....	127
4.4.1 Punto de Carga Cero .....	128
4.4.2 Parámetros de Afinidad Protónica .....	133
4.4.2.a Modelo CD-MUSIC .....	138
4.4.2.b Ajuste de las Curvas de Carga .....	141
BIBLIOGRAFÍA .....	143

## Capítulo 5

<b>Adsorción de Pesticidas Orgánicos sobre Goetita .....</b>	<b>147</b>
5.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE MCPA.....	150

5.1.1 Procedimiento Experimental .....	150
5.1.2 Isotermas de Adsorción .....	151
5.1.3 Análisis de Resultados .....	155
5.1.3.a Parámetros Condicionales .....	155
5.1.3.b Modelo de Complejación Superficial CD-MUSIC .....	163
5.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE PARAQUAT .....	169
5.2.1 Procedimiento Experimental .....	169
5.2.2 Isotermas de Adsorción .....	169
5.2.3 Análisis de Resultados .....	172
5.2.3.a Parámetros Condicionales .....	172
5.2.3.b Modelo de Complejación Superficial CD-MUSIC.....	173
BIBLIOGRAFÍA .....	176

## Capítulo 6

### Adsorción de Pesticidas Orgánicos sobre Goetita Recubierta

con Ácido Húmico.....	179
-----------------------	-----

6.1 RECUBRIMIENTO DE LA SUPERFICIE .....	182
6.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	184
6.2.1 MCPA.....	185
6.2.2 Paraquat.....	186
6.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	187
BIBLIOGRAFÍA .....	192

Conclusiones .....	193
--------------------	-----

Apéndice I. Caracterización y Propiedades Ácido-Base de las Sustancias Húmicas ...	203
--	-----

Apéndice II. Interacción de Pesticidas Orgánicos con Sustancias Húmicas .....	215
---	-----

# Capítulo 1 : Introducción

El descubrimiento de la enorme eficacia de determinados compuestos orgánicos sintéticos en el control de organismos no deseados condujo a un rápido crecimiento de su utilización como pesticidas. En los últimos años los pesticidas orgánicos se han convertido en los compuestos más utilizados en los procesos de producción de la agricultura moderna. Junto con la adopción de diversas mejoras, como son la aplicación de fertilizantes sintéticos, que incrementan el suministro de nutrientes, mejoras en los sistemas de riego y la utilización de maquinaria moderna, el uso de pesticidas orgánicos sintéticos ha sido acreditado como uno de los principales contribuyentes a la modernización de la producción agrícola, de modo que estos compuestos han reemplazado esencialmente a compuestos inorgánicos y a otros tipos de prácticas utilizadas en el control de plagas.

La cantidad de pesticidas químicos utilizada ha ido aumentando progresivamente con el tiempo y por ello cada vez es más necesario tener en cuenta los efectos paralelos y secundarios que pueden provocar:

- Desarrollo de resistencia a pesticidas ampliamente utilizados que ha obligado a su sustitución progresiva por otros más eficaces y también más caros.
- Casos de envenenamiento en poblaciones cercanas al punto de aplicación.
- Contaminación sistemática de los medios acuáticos cercanos al punto de aplicación.
- Efectos no deseables en otras especies, que pueden llegar a ser particularmente graves, causando la desaparición de especies en el entorno.
- Gran persistencia de los pesticidas en medios naturales, por lo que sus efectos llegan a zonas muy apartadas del punto de aplicación, principalmente a través las aguas naturales, superficiales y subterráneas.

Cada vez hay más evidencias de la presencia de trazas de pesticidas en suelos que no están destinados a la producción agrícola, en la atmósfera y en medios acuáticos lejanos al punto de aplicación de dichos contaminantes. Por ello y debido a los riesgos implícitos en la utilización de pesticidas, en los últimos años se aprecia un considerable interés en el estudio de los procesos que sufren estas sustancias en medios naturales y los efectos que provocan, lo que unido a la mejora de los métodos de análisis, en

cuanto a sensibilidad, selectividad y posibilidades de identificación, provoca un incremento en la información disponible, aunque se trata de un ámbito en el que es necesario realizar más estudios.

El mayor énfasis en los estudios del impacto de los pesticidas en medios naturales está enfocado a los procesos que sufren en el suelo, en el cual el destino de los pesticidas va a estar gobernado por procesos de retención, transformación y transporte. La retención es uno de los procesos clave que afectan al destino de pesticidas en medios naturales. Se refiere a la capacidad de un suelo para retener al pesticida y condicionar su movilidad o transporte en dicho medio, para lo cual es necesario tener en cuenta las características fisicoquímicas tanto del pesticida aplicado como del medio implicado en el proceso. Como tal, la retención incluye procesos de absorción en la matriz del suelo y en microorganismos presentes en dicho medio, pero fundamentalmente se refiere a los procesos de adsorción que puedan tener lugar en suelos.

Los procesos de adsorción son extremadamente complejos debido a la heterogeneidad del suelo, en la que coexisten tres fases claramente diferenciadas, fase líquida (~ 25 %), fase gas (~ 25 %), y fase sólida (~ 50 %), en las que se incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos. La adsorción de pesticidas sobre los coloides presentes en el suelo va a estar generalmente gobernada por su contenido en materia orgánica<sup>1,2</sup>. Se ha observado que existe una buena correlación entre el contenido en carbono orgánico de un suelo y la adsorción de un elevado número de pesticidas. Las sustancias húmicas constituyen una parte importante de la materia orgánica del suelo y poseen gran variedad de grupos funcionales, lo que conduce a interacciones de naturaleza diversa con los pesticidas. Aunque la fracción orgánica del suelo interviene de forma significativa en los procesos de adsorción de pesticidas, la contribución de los constituyentes minerales de dicho medio puede ser significativa en el caso de pesticidas iónicos o altamente polares, o bien cuando el contenido en C orgánico del suelo es relativamente bajo respecto al contenido mineral<sup>3,4</sup>. La importancia relativa de la materia orgánica y la fracción mineral en los procesos de adsorción de pesticidas vendrá dada también por las características fisicoquímicas del pesticida. Además, en los procesos de adsorción de pesticidas, es necesario tener en cuenta las condiciones del medio, entre las que cabe destacar el pH, la concentración y el tipo de iones presentes, etc.

Sin embargo la aplicación de pesticidas a suelos y los posibles procesos que puedan sufrir en medios naturales, no solo están influenciados por las características fisicoquímicas del suelo, si no que además se ha de tener en cuenta el tipo de cultivo o en general la flora presente, y otras variables externas a los medios naturales, originadas por la acción antropogénica, como es la adición de diferentes fertilizantes utilizados para incrementar la productividad de los suelos de cultivo, dentro de los cuales cabe destacar el fosfato y el sulfato. Debido a la deficiencia de dichos fertilizantes en suelos minerales de carga variable, en los que frecuentemente sufren reacciones de adsorción, se suelen aplicar en cantidades de 10 a 20 veces superiores a las recomendadas<sup>5,6</sup>. En contraposición, las cantidades recomendadas para la aplicación de pesticidas en medios naturales son inferiores (entre 2 y 3 órdenes de magnitud, dependiendo del pesticida utilizado) a las consideradas para el caso de los aniones inorgánicos. Por tanto se pueden producir procesos de competencia entre los aniones orgánicos e inorgánicos en su adsorción sobre las posiciones hidrófilas de los adsorbentes naturales. Esta competencia depende de la afinidad de ambas especies por el adsorbente y también de la relación molar entre ambos aniones. Una mayor afinidad del anión inorgánico por la superficie implicaría el aumento de la carga negativa del sistema<sup>7,8,9</sup> y consecuentemente un descenso de la adsorción de pesticidas aniónicos posteriormente aplicados, o la desorción del pesticida si su aplicación es previa a la del fertilizante.

Por todo ello es necesario tener en cuenta la información extraída de los estudios de la interacción de las sustancias empleadas con las diferentes fracciones que componen el medio natural con el objetivo de optimizar la gestión de las prácticas aplicadas a las mejoras de los cultivos. De esta forma se podrá minimizar la probabilidad de filtraciones y transporte de sustancias contaminantes a aguas continentales y subterráneas. Además es importante tener en cuenta estos factores a la hora de aplicar técnicas de bioremediación de medios naturales contaminados.

El interés del estudio experimental de los procesos químicos que tienen lugar en suelos y en general en cualquier medio natural, es intentar reproducir en el laboratorio, dichos procesos en condiciones análogas a las ambientales. Para entender los procesos que puedan tener lugar en medios naturales, es necesario empezar con sistemas sencillos, como sería la adsorción de pesticidas sobre la materia orgánica o sobre la fracción mineral, de manera que estas fracciones estén aisladas del resto de los componentes del suelo. Una vez analizados y comprendidos estos procesos sobre los diferentes

sistemas modelo de los componentes del suelo, el siguiente paso es analizar sistemas más complejos. En este trabajo se pretende estudiar las posibles interacciones de dos pesticidas orgánicos, paraquat y MCPA, con sistemas modelo de las diferentes fracciones del suelo: las sustancias húmicas y un óxido de hierro muy abundante en medios naturales, goetita. Se analiza la influencia que ejercen las características fisicoquímicas de los pesticidas, así como de las fracciones estudiadas y sus asociaciones, en los procesos de adsorción. Se presta especial atención a los efectos que provocan las variaciones en el pH, la fuerza iónica y la concentración de otros iones presentes en las interacciones estudiadas. Para realizar este estudio es necesario en primer lugar caracterizar y analizar las propiedades ácido-base de las sustancias húmicas, así como sintetizar y caracterizar la muestra de goetita. A continuación se estudia la interacción de los pesticidas con cada uno de los adsorbentes, para finalizar analizando la adsorción de los contaminantes orgánicos sobre un adsorbente constituido por la asociación materia orgánica-materia mineral. Para ello se plantea el siguiente plan de trabajo:

**– Extracción y caracterización de las muestras de ácido húmico y ácido fúlvico de un suelo**

Las sustancias húmicas del suelo forman parte de un sistema complejo, por lo que para estudiar sus propiedades químicas, estructurales y funcionales es necesario aislarlas del medio. Además se realiza un fraccionamiento para disminuir la heterogeneidad química y física de la mezcla de sustancias húmicas aislada, y se purifican las fracciones obtenidas.

La caracterización de las sustancias húmicas permite conocer su composición y características estructurales, y la comparación con la información existente en la bibliografía sobre este tipo de sustancias.

Las sustancias húmicas son polielectrolitos orgánicos naturales que presentan una gran variedad de posiciones ácidas, por ello es esencial un estudio de las propiedades ácido-base de estas sustancias para analizar el efecto del pH en los procesos de adsorción en que intervienen. Por otra parte, la disociación de los grupos ácidos de las sustancias húmicas provoca la aparición de cargas en la superficie de las moléculas, de manera que surgirán interacciones electrostáticas con los grupos funcionales próximos y con iones presentes en la disolución, lo que dificulta la determinación de los parámetros que caracterizan los equilibrios de ionización.

Para el estudio ácido-base se realizan valoraciones potenciométricas a diferentes fuerzas iónicas y concentración de sustancia húmica, de manera que la aplicación de un modelo adecuado permita analizar los efectos de heterogeneidad y electrostático, y obtener los parámetros intrínsecos de protonación. La interpretación del efecto electrostático mediante el modelo Donnan<sup>10</sup> permite la obtención de una curva carga-pH “maestra” que refleja únicamente la heterogeneidad química de las sustancias húmicas.

#### **– Interacción de pesticidas orgánicos con sustancias húmicas**

Se analizará la influencia de las características fisicoquímicas de los pesticidas orgánicos en la interacción con sustancias húmicas, además de comparar para un mismo pesticida la adsorción sobre las diferentes fracciones de la materia orgánica. Por otra parte se pretende estudiar como afectan el pH, la fuerza iónica del medio y la presencia de un catión inorgánico mayoritario en medios naturales ( $\text{Ca}^{2+}$ ) a los procesos de adsorción mencionados. Para ello será necesario optimizar una técnica experimental adecuada para la determinación de la concentración de pesticida adsorbido.

Para obtener parámetros intrínsecos de interacción de pesticidas con sustancias húmicas se hará uso de la combinación del modelo Donnan con la isoterma de Langmuir-Freundlich<sup>11</sup>, de forma que se puedan calcular parámetros de interacción en condiciones experimentales diferentes a las del estudio de la interacción.

#### **– Síntesis y caracterización de goetita**

La goetita sintética se utiliza frecuentemente como sistema modelo en estudios de adsorción<sup>12,13</sup>, ya que se puede sintetizar fácilmente de modo que se obtengan muestras de goetita reproducibles.

Se utilizarán diferentes técnicas para caracterizar la muestra de goetita sintetizada, y comprobar que presenta las características típicas de otras muestras sintéticas recogidas en la bibliografía en relación al grado de pureza, forma de las partículas del sólido, área superficial, etc.

Se realizará un estudio ácido-base a diferentes fuerzas iónicas, a partir del cual se puede obtener el punto de carga cero, PZC. La superficie posee una carga protónica positiva a valores de pH por debajo del PZC y negativa por encima de dicho punto, por lo que esta información es necesaria a la hora de predecir y justificar la adsorción de aniones y cationes sobre superficies minerales.

Para determinar la densidad de grupos funcionales reactivos de la superficie mineral, así como sus constantes de acidez, se aplicará el modelo de complejación superficial CD-MUSIC<sup>14,15</sup> ampliamente utilizado en estudios de procesos de adsorción sobre óxidos minerales realizados en los últimos años<sup>16,17,18,19,20</sup>.

**– Interacción de pesticidas orgánicos con goetita**

Debido al efecto que ejercen la fuerza iónica y el pH en la carga de la superficie mineral<sup>21,22</sup> y por tanto en los procesos de adsorción, se estudiará la interacción de paraquat y MCPA sobre goetita a diferentes valores de fuerza iónica y pH con el fin de analizar como afectan dichos factores a la magnitud de la adsorción.

Para conocer el mecanismo de interacción de los pesticidas con la superficie mineral, y el tipo de complejos superficiales formados se hará uso del modelo de complejación superficial CD-MUSIC<sup>14,15</sup>.

**– Interacción de pesticidas orgánicos con goetita recubierta con ácido húmico**

Debido a que los coloides del suelo son asociaciones multicomponente de minerales y materia orgánica<sup>23,24,25</sup>, para analizar la adsorción de pesticidas orgánicos sobre agregados mineral-materia orgánica se realizará un estudio cualitativo de la adsorción de pesticidas orgánicos sobre una superficie de goetita recubierta con ácido húmico, lo cual dará una visión más apropiada y real de los procesos de adsorción de herbicidas orgánicos en medios naturales. Para ello se recubrirá la superficie de goetita con la muestra de ácido húmico, y se estudiará la adsorción de paraquat y MCPA sobre este complejo binario. Esta asociación puede originar cambios considerables en la capacidad de adsorción de la fracción mineral. Las consecuencias que tiene la interacción entre los componentes del suelo sobre la adsorción de pesticidas es un tema complejo que hoy día aun no está bien analizado y entendido, en el que influirán tanto los mecanismos de interacción entre los constituyentes del suelo, como la naturaleza del pesticida.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> G.W. Bailey, J.L. White, *J. Agric. Food Chem.*, **12**, 324-332, 1964.
- <sup>2</sup> M.D. Santos-Buelga, M.J. Sánchez-Martín, M.J. Sánchez-Camazano, *Chemosphere*, **25**, 727-734, 1992.
- <sup>3</sup> U. Mingelgrin, Z. Gerstl, *J. Environ. Qual.*, **12**, 1-11, 1983.
- <sup>4</sup> S.W. Karickhoff, *J. Hydraul. Eng.*, **110**, 707-735, 1984.
- <sup>5</sup> R.L. Fox, "Soils with variable charge: Agronomic and fertility aspects", en *Soils with Variable Charge*, B.K.G. Theng (ed.), Z. Soc. Soil Sci., Lower Hutt, New Zeland, 1980.
- <sup>6</sup> P.A. Sánchez, G. Uehara, "Management consideration for acid soils with high phosphorous fixation capacity", en *The Role of Phosphorous in Agriculture*, F.E. Khasawneh, E.C. Sample, E.J. Kamprath (eds.), ASA-CSSA-SSSA, Madison, WI, 1980.
- <sup>7</sup> T. Mekar, G. Uehara, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 296-300, 1972.
- <sup>8</sup> E.B. Schalscha, P.F. Pratt, D. Soto, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **38**, 539-540, 1974.
- <sup>9</sup> R.L. Parfitt, R.J. Atkinson, *Nature*, **264**, 740-742, 1976.
- <sup>10</sup> J.A. Marinsky, J.H. Ephraim, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 349-354, 1985.
- <sup>11</sup> R. Sips, *J. Chem. Phys.*, **16**, 490-495, 1948.
- <sup>12</sup> R.J. Atkinson, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Phys. Chem.*, **71**, 550-558, 1967.
- <sup>13</sup> T. Hiemstra, J.C.M. de Wit, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 105-117, 1989.
- <sup>14</sup> T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 488-508, 1996.
- <sup>15</sup> P. Venema, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **183**, 515-527, 1996.
- <sup>16</sup> J.F. Boily, N. Nilsson, P. Persson, S. Sjöberg, *Langmuir*, **16**, 5719-5729, 2000.
- <sup>17</sup> J.P. Gustafsson, *Eur. J. Soil Sci.*, **52**, 639-653, 2001.
- <sup>18</sup> R. Weerasooriya, D. Aluthpatabendi, H.J. Tobschall, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **189**, 131-144, 2001.
- <sup>19</sup> C.J. Tadanier, M.J. Eick, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 1505-1517, 2002.
- <sup>20</sup> J. Antelo, M. Avena, S. Fiol, R. López, F. Arce, *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 476-486, 2005.
- <sup>21</sup> M.F. Hochella, A.F. White (eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Vol 23, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1990.
- <sup>22</sup> J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, San Diego, CA, 1992.
- <sup>23</sup> J.M. Martín, J.M. Mouchel, P. Nirel, *Water. Sci. Technol.*, **18**, 83-92, 1986.
- <sup>24</sup> G.M. Day, B.T. Hart, I.D. McKelvie, R. Beckett, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **89**, 1-13, 1994.
- <sup>25</sup> J.L. Zhou, S. Rowland, R.F.C. Mantoura, J. Braven, *Water Res.*, **28**, 571-579, 1994.

Capítulo 2 : Extracción, Caracterización y  
Propiedades Ácido-Base  
de las Sustancias Húmicas

La materia orgánica natural (MON) está constituida de forma general por dos tipos de sustancias claramente diferentes. En uno de ellos se engloban una gran cantidad de compuestos orgánicos como son aminoácidos, péptidos, azúcares, etc. que se caracterizan entre otras cosas por poseer una estructura química definida y por ser fácilmente degradables. La otra fracción es la que generalmente se conoce como sustancias húmicas (SH) que son el resultado de un complejo y caótico proceso de formación responsable de la no existencia de una estructura definida para tales materiales<sup>1</sup> y por tanto no pueden ser incluidas dentro de ninguna clase de sustancias orgánicas sencillas. Además, poseen una elevada resistencia a la degradación y al ataque químico y por tanto van a estar presentes en todo tipo de suelos y sistemas acuáticos representando la fracción mayoritaria de la materia orgánica del suelo (MOS), más del 80%, y constituyendo más del 60% del carbono disuelto en sistemas acuáticos<sup>2,3</sup>.

El último objetivo en el estudio de las sustancias húmicas del suelo es relacionar la información química y estructural obtenida con su biogénesis y con el papel que desempeñan en dicho medio. De hecho, las SH, junto con otros componentes edáficos, contribuyen sustancialmente a la mejora de la fertilidad del suelo. Las funciones que pueden realizar para mejorar dicha fertilidad son, entre otras, una lenta liberación de nutrientes como N, P y S, una elevada capacidad de intercambio catiónico, y la influencia fisiológica que provocan en el crecimiento de las plantas. Además presentan una gran capacidad para interactuar con iones metálicos (nutrientes y tóxicos), así como la posibilidad de reaccionar de muy diversas formas con moléculas orgánicas contaminantes, dentro de las cuales podemos incluir a los pesticidas orgánicos. Por ello las sustancias húmicas van a desempeñar un papel importante en el transporte y la complejación de compuestos orgánicos e inorgánicos en medios naturales, pudiendo controlar la concentración de los mismos en suelos y aguas naturales, afectando a su movilidad a través de la disolución del suelo y de acuíferos<sup>4,5</sup>. De todo ello se deriva la necesidad de estudiar el comportamiento ácido-base en disolución, así como la composición y aspectos estructurales de las sustancias húmicas, ya que su capacidad de interacción en medios naturales va a depender de dichos factores.

En este trabajo, además de extraer las muestras se hará la caracterización y el estudio de sus propiedades ácido-base que cuenta con las dificultades propias de sustancias de este tipo que presentan una naturaleza tan compleja.

## 2.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Las sustancias húmicas son una mezcla física y químicamente heterogénea de polielectrolitos orgánicos naturales en los que existen diferencias dependiendo del medio natural del que provengan. La definición clásica postulada por Aiken et al.<sup>6</sup> describe a las sustancias húmicas como una categoría de sustancias orgánicas naturales cuyas características generales son el color, que puede variar desde el pardo al negro, elevado peso molecular y naturaleza refractaria.

Debido a la complejidad que presentan estas sustancias, se han propuesto una gran diversidad de teorías acerca de su origen y formación<sup>3,7,8</sup>. Puede que la génesis de las sustancias húmicas del suelo implique la conjunción de varios mecanismos donde la importancia de cada uno de ellos dependería del tipo de suelo y de los factores climatológicos a los que se ve sometido. Independientemente de la teoría considerada, parece haber un consenso en que el proceso de formación de las sustancias húmicas es altamente aleatorio contribuyendo así a la heterogeneidad del sistema<sup>3,9</sup>. De este hecho se deriva que no se pueda dilucidar una estructura química definida para tales sustancias.

Las sustancias húmicas están compuestas principalmente por un número relativamente pequeño de entidades estructurales, como anillos bencénicos, cadenas alifáticas, unidades de hexosa y pentosa, grupos funcionales, tales como hidroxilos, aminas, quinonas, carbonilos y grupos fenólicos; y presentan uniones tipo ester, eter y amida<sup>10</sup>. Con la utilización de diferentes técnicas analíticas<sup>11</sup> se llega a la conclusión general de que los anillos aromáticos son unidades estructurales importantes en todas las sustancias húmicas y que dichos grupos están unidos por cadenas alifáticas, que aportan flexibilidad a la estructura formando secuencias alquil-aromáticas<sup>12</sup>. A pesar de que parece que existen estructuras recurrentes en las sustancias húmicas no se ha revelado ninguna unidad molecular que pueda ser considerada un bloque estructural característico de este tipo de materiales, de hecho, algunos autores especulan acerca de la posibilidad de que no existan dos moléculas de SH exactamente iguales<sup>3,13,14</sup>.

Tradicionalmente se ha considerado que existen tres fracciones principales dentro de las sustancias húmicas. Esta clasificación es operacional y se suele realizar en base a la diferente solubilidad en agua que presentan las fracciones. Según esto, las sustancias húmicas se podrían dividir principalmente en *ácidos húmicos*, que es la fracción soluble en agua en medio básico, *ácidos fúlvicos*,

que es la fracción soluble en agua a cualquier valor de pH y *humina*, que es la fracción insoluble en agua a cualquier valor de pH.

Entre las fracciones descritas no existe un límite definido, especialmente entre ácidos húmicos y fúlvicos que pueden considerarse como un continuo. A pesar de las similitudes entre las distintas fracciones, existen diferencias en la composición de ácidos fúlvicos y húmicos. Los ácidos fúlvicos presentan una mayor abundancia en grupos carboxílicos y cetónicos pero menor contenido en estructuras aromáticas. Esto hecho es acorde con la mayor solubilidad en agua a cualquier valor de pH para los ácidos fúlvicos. Los ácidos húmicos, que poseen un mayor carácter aromático, se convierten en insolubles cuando se protonan los grupos carboxilato a valores bajos de pH.

Por otra parte, la estructura de estos materiales condiciona el tamaño, peso molecular y forma que adoptan y por ello existen dificultades a la hora de determinar estos parámetros. En cuanto a su conformación, existe una aceptación casi general de que las sustancias húmicas son macromoléculas polidispersas, de cadena larga, con un nivel de enrollamiento aleatorio y que pueden tener un ligero grado de entrecruzamiento. Las cargas negativas existentes en las macromoléculas en disolución, originadas por la disociación de grupos funcionales ácidos, sobre todo carboxílicos, provocan repulsiones inter e intramoleculares de las cadenas<sup>15</sup>. Por otra parte la presencia de cationes en la disolución, puede compensar la carga negativa y restringir pero no impedir la expansión.

En general, la forma y el tamaño de las sustancias húmicas van a depender de su concentración y del pH y fuerza iónica del medio, de manera que a bajos valores de pH y a medida que aumentan la concentración de material húmico y la fuerza iónica las macromoléculas están más densamente enrolladas mientras que para concentraciones y fuerza iónica menores y a pH neutro, presentan un mayor grado de flexibilidad y linealidad<sup>16</sup>.

Existen numerosas técnicas para determinar los pesos moleculares de estos materiales. Los ahora clásicos estudios de Cameron et al. de determinación de pesos moleculares de sustancias húmicas, daban un amplio intervalo de valores, del orden de cientos a cientos de miles de unidades de masa, donde los valores más elevados son atribuidos a ácidos húmicos y los más bajos a ácidos fúlvicos. Sin embargo, algunas de las tendencias actuales sugieren que las sustancias húmicas son agregados de

estructuras relativamente pequeñas unidas débilmente por fuerzas hidrófobas, y que la aparente agregación del material húmico en dimensiones moleculares elevadas no es permanente<sup>17,18,19</sup>.

Una de las características más importantes de los ácidos fúlvicos y húmicos es su marcada reactividad química que está altamente relacionada con su estructura. Esta reactividad química hace referencia a reacciones ácido-base, de complejación (con iones metálicos, pesticidas orgánicos, etc.) y procesos de adsorción sobre superficies (ej. sobre óxidos minerales) en las que pueden participar sin perder su entidad molecular. Debido a la polaridad ambivalente que presentan, poseen carácter hidrófilo e hidrófobo y capacidad de interactuar con sustancias de muy diversa naturaleza química. Las sustancias húmicas contienen grupos carboxílicos y fenólicos que les confieren propiedades ácidas y capacidad para participar en procesos de complejación e intercambio iónico. Los ácidos fúlvicos y húmicos también presentan actividad redox pudiendo provocar importantes procesos geoquímicos y medioambientales<sup>20,21</sup>.

A pesar de la diversidad de tipos de interacción en los que pueden verse implicadas estas sustancias, son particularmente inertes a la degradación microbiana, es decir, son materiales refractarios<sup>3,22</sup>.

La conjunción de estos dos factores, la acusada reactividad química, anteriormente mencionada, y el carácter inerte con respecto a la degradación microbiológica, hace que estas sustancias jueguen un papel esencial en los procesos biogeoquímicos que puedan desarrollarse en medios naturales y en particular en el suelo.

## 2.2 EXTRACCIÓN Y FRACCIONAMIENTO

En el suelo las sustancias húmicas forman parte de un sistema complejo, en el cual van a poder interactuar con iones metálicos, coloides minerales y materiales orgánicos no humificados. Por tanto a la hora de estudiar las propiedades químicas, estructurales y funcionales de dichas sustancias es necesario aislarlas del medio en el que están. Para ello es necesario tener en cuenta la composición de dichas macromoléculas y la manera en que están asociadas entre si y con otros componentes del medio. Primero ha de separarse a las sustancias húmicas de la matriz inorgánica del suelo y de los materiales no humificados. Posteriormente se realiza una etapa de fraccionamiento que tiene como objetivo disminuir

la heterogeneidad química y física de la mezcla de sustancias húmicas obtenida y finalmente se realiza la purificación de las fracciones obtenidas para eliminar las impurezas y los materiales coextraídos.

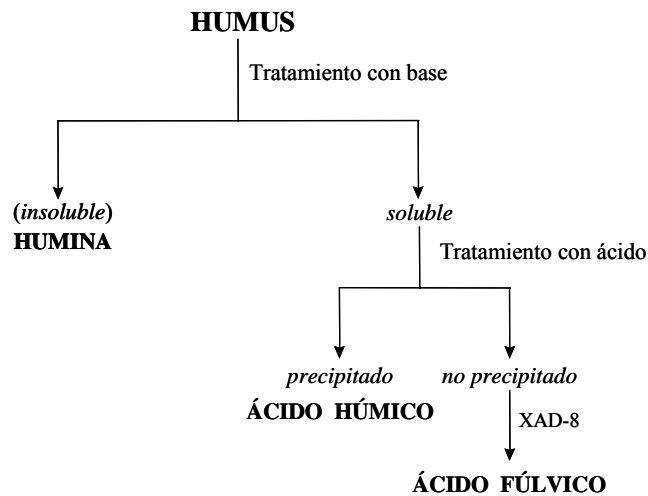
Con el objetivo de aislar sustancias húmicas se ha aplicado casi cualquier método de extracción, desde los clásicos métodos de precipitación fraccionada<sup>23</sup>, hasta las más modernas técnicas de separación, incluyendo todo tipo de cromatografías, electroforesis, etc. En general, un proceso de extracción y fraccionamiento ideal debería conducir al aislamiento del material sin alterarlo, obtener las sustancias húmicas libres de contaminantes inorgánicos como arcillas y cationes polivalentes, que sea una extracción completa obteniendo fracciones representativas de todo el intervalo de pesos moleculares y que sea universal en cuanto a la posibilidad de poder aplicarlo a todo tipo de suelos.

El fraccionamiento de las sustancias húmicas implica la subdivisión de las mismas basada en alguna propiedad de su composición molecular. Uno de los métodos más utilizados es aquel que se basa en las diferencias de solubilidad de las diferentes fracciones de las SH y que consiste en extracciones secuenciales mediante el uso de extractantes cada vez más fuertes. Este proceso puede ir acompañado de alteraciones del pH de las disoluciones extractantes o utilizando una secuencia de disolventes.

En los últimos años la IHSS (International Humic Substances Society) ha propuesto un procedimiento estándar de extracción, con el objetivo de estandarizar el aislamiento y fraccionamiento de las sustancias húmicas de suelos, sedimentos y aguas, y que debe ser adoptado universalmente<sup>24,25</sup>. Este método, que se basa en la precipitación fraccionada de la materia orgánica en función de la distinta solubilidad de las tres fracciones mayoritarias de las sustancias húmicas a través del tratamiento en medios de diferente pH y que se muestra de forma esquemática en la Figura 2.1, es el que se ha seguido en este trabajo para la obtención de los ácidos fúlvico y húmico que se utilizarán para el estudio de adsorción de pesticidas orgánicos, y que se describe a continuación.

La muestra de suelo, previamente seca y tamizada mediante una malla de 2 mm, se mezcló con HCl 1 M hasta alcanzar un valor de pH entre 1 y 2 y se mantuvo bajo agitación constante durante 10 días. Durante el proceso de agitación se observó un cambio progresivo del color de la disolución, de incoloro a amarillo-pardo. Esta coloración es característica de los ácidos fúlvicos que han pasado a la disolución. Posteriormente se dejó decantar la suspensión y se centrifugó el sobrenadante para eliminar todas las partículas en suspensión. Esta disolución, en la que se encuentra el extracto ácido de los ácidos

fúlvicos (extracto AF 1), se hizo pasar por una columna que contiene la resina XAD-8, preparada por el método de Leenheer<sup>26</sup>, hasta que se saturó la columna con el ácido fúlvico retenido. A continuación, se pasó agua destilada para eliminar los cloruros y finalmente se eluyó el ácido fúlvico con NaOH 0,1 M. La disolución resultante de ácido fúlvico se pasó por una resina de intercambio iónico (Merck ion 1) para obtener su forma ácida.



**Figura 2.1.** Esquema de fraccionamiento de las sustancias húmicas.

En el residuo sólido que quedó tras este primer tratamiento en medio ácido se encuentran retenidos tanto el ácido húmico como un segundo extracto de ácido fúlvico (extracto AF 2) junto con la materia inorgánica y la humina. Para poder separar las fracciones húmicas existentes en la matriz del resto de las sustancias presentes en la muestra de suelo, se sometió el sólido a un tratamiento fuertemente básico empleando disoluciones de NaOH 0,1 y 1M (pH ~ 13) bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. Se mantuvo la suspensión bajo agitación constante durante 3 días y seguidamente se dejó decantar y se centrifugó para recoger el sobrenadante, en el que se encuentran disueltos el ácido húmico y el segundo extracto de ácido fúlvico. Para separar estas dos fracciones se acidificó la disolución con HCl 6 M hasta alcanzar un pH en torno a 1, precipitando así el ácido húmico. La suspensión obtenida se dejó reposar y se centrifugó a 3000 rpm, separando de este modo la fracción AH (sólido) de la fracción AF (sobrenadante). La disolución, en la que se encuentra el extracto AF 2, se sometió al tratamiento indicado anteriormente para la separación de los ácidos fúlvicos a partir del extracto AF 1.

El precipitado (ácido húmico) se redisolvió en KOH 0,1 M bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y se le añadió KCl hasta obtener una concentración 0,3 M de K<sup>+</sup>. Esta disolución de ácido húmico se centrifugó para eliminar todos los sólidos en suspensión y se volvió a acidificar con HCl 6 M hasta alcanzar un valor de pH próximo a 1, precipitando así el ácido húmico. Después de dejar reposar la suspensión obtenida entre 12 y 16 horas, se centrifugó a 3000 rpm para desechar el sobrenadante y se trató el sólido (ácido húmico) con una mezcla de HCl 0,1 M y HF 0,3 M, manteniéndolo en agitación constante durante 12 horas. Mediante este tratamiento se eliminan las impurezas minerales, por lo que se repite tantas veces como sea necesario hasta que las cenizas en el extracto final no superen el 1 %. Una vez centrifugada la suspensión, se transfirió el sólido (ácido húmico) a una membrana de diálisis de celulosa regenerada (Spectra/Por) con un tamaño de poro de 1000 Da y se sumergió en un baño de agua destilada, la cual se fue renovando hasta que el test de cloruros dio negativo.

Tanto la disolución de ácido fúlvico como la suspensión de ácido húmico una vez dializada, se congelan para su posterior liofilización y de este modo se obtienen las muestras sólidas de ambas sustancias y que posteriormente se homogenizan. En la Figura 2.2 se muestra un esquema del proceso de extracción seguido para la obtención de las muestras de ácido húmico y fúlvico.

En este trabajo, las muestras de ácido fúlvico y húmico utilizadas se extrajeron del horizonte superficial (0-20 cm) de un Podsol Cámbico (material originario: coluvión de cuarcita, vegetación: brezal) del Pico Sacro (Provincia de A Coruña). Un análisis detallado de las propiedades de este suelo se encuentra recogido en la bibliografía<sup>27</sup>. Es necesario indicar que a pesar de que las sustancias húmicas pueden estar presentes en horizontes más profundos, existen estudios que indican que las diferencias en la complejación entre sustancias húmicas de distintos horizontes de un mismo perfil no son significativas<sup>28</sup>. El rendimiento de extracción fue 0,60 g de ácido fúlvico por Kg de suelo y 66,8 g de ácido húmico por Kg de suelo, siendo aproximadamente el contenido en húmico 100 veces superior al de fúlvico y que es un resultado típico en la extracción de sustancias húmicas de suelos<sup>29,30,31</sup>.

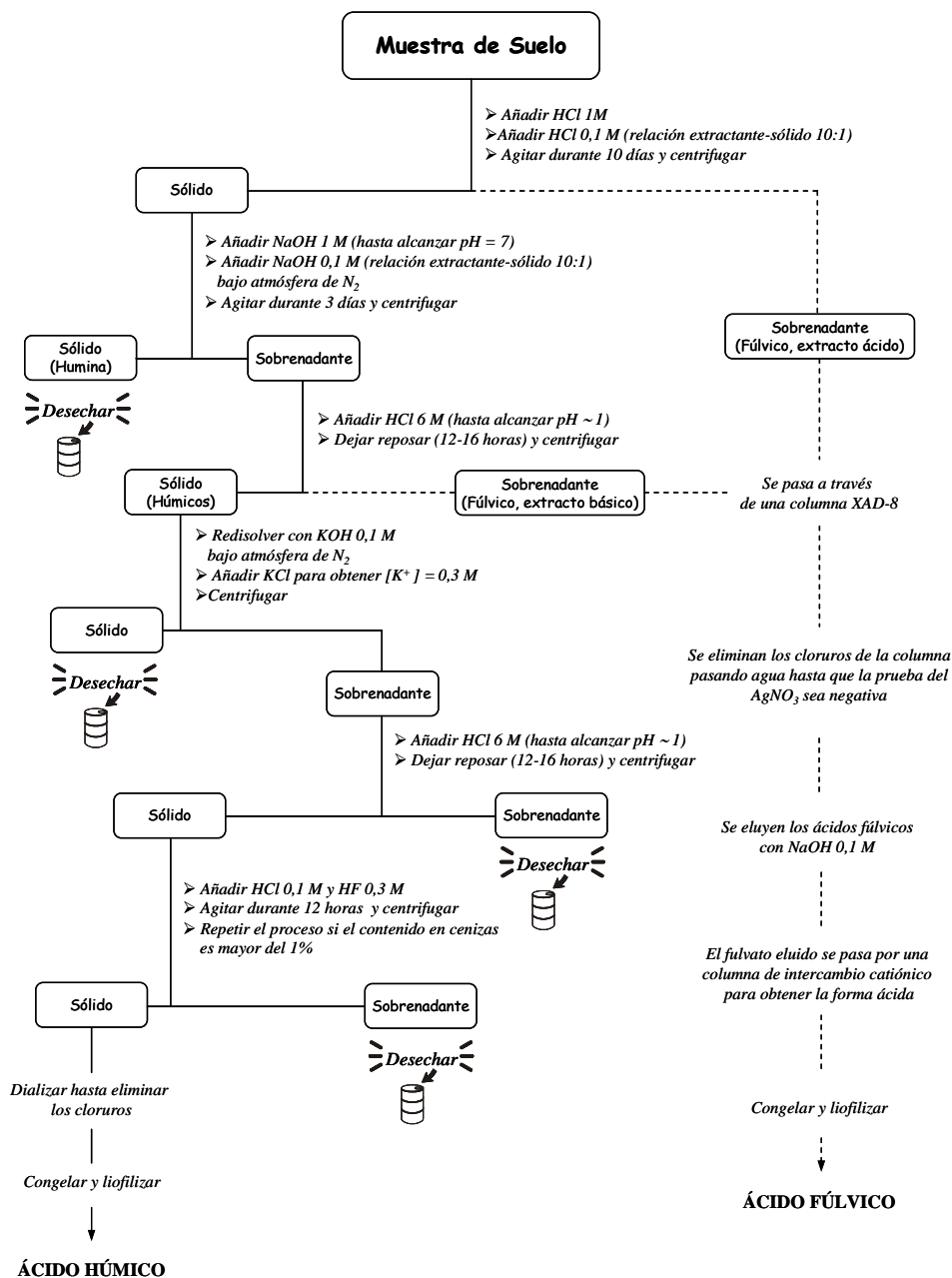


Figura 2.2. Esquema de extracción seguido para la obtención de los ácidos húmico y fúlvico.

## 2.3 CARACTERIZACIÓN

La caracterización de estas sustancias tiene como objetivo conocer su composición y características estructurales, de modo que estos parámetros sirvan de apoyo a la hora de entender los procesos químicos en los que se pueden ver involucradas dichas sustancias en medios naturales. Por otro lado la caracterización de las sustancias húmicas permite comprobar si la composición y características estructurales de las muestras extraídas son análogas a la información recogida en la bibliografía para este tipo de sustancias. En este trabajo se realizó la caracterización de los ácidos húmico y fúlvico mediante el empleo de diferentes técnicas de naturaleza muy diversa: análisis elemental, y espectroscopías Ultravioleta-visible (UV-vis), Infrarroja (IR) y Resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN de  $^{13}\text{C}$ ).

### 2.3.1 Análisis Elemental

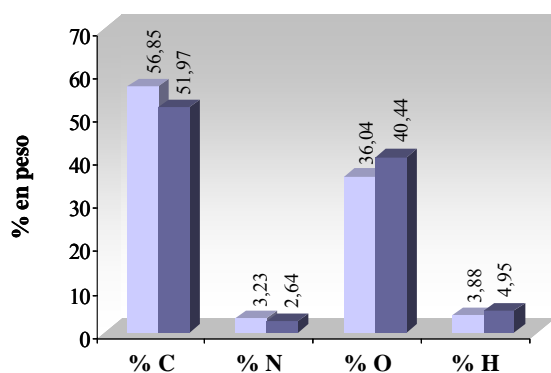
El análisis elemental es probablemente la técnica de caracterización más comúnmente utilizada ya que aporta información acerca de la proporción de los elementos mayoritarios que contienen las sustancias húmicas, como son C, H, N y O.

Mediante esta técnica no se obtiene una fórmula molecular para ácidos fúlvicos y húmicos pero si da idea de la composición de dichas sustancias. La composición elemental de este tipo de materiales puede verse afectado por varios factores como son el pH, el material de partida, la vegetación y la edad del suelo, y la profundidad de la muestra en el suelo<sup>32</sup>. Los métodos de extracción, fraccionamiento, la preparación de la muestra y su almacenamiento pueden afectar también a los resultados. A pesar de las posibles variaciones, el intervalo en la composición elemental de las SH suele estar comprendido entre un 40-60% en C, 30-50% en O, 4-5% en H, y entre 1-4% en N.

El análisis elemental de las muestras utilizadas en este trabajo, se realizó en un analizador EA-1108 perteneciente a la unidad de Análisis Elemental de los Servicios Generales de la Universidad de Santiago de Compostela. La muestra es oxidada completa e instantáneamente (1000-1100 °C), transformando toda la materia orgánica e inorgánica en productos de combustión. Los gases resultantes pasan a través de un horno de reducción (500-600 °C) y son conducidos mediante una corriente de helio

a una columna cromatográfica, en la cual son separados y posteriormente se analizan mediante un detector de conductividad térmica.

El análisis elemental de las muestras estudiadas, libres de ceniza y humedad, se presenta en la Figura 2.3. Se puede observar que la muestra de ácido húmico presenta un mayor contenido en C y N y menor porcentaje de O y H que la muestra de ácido fúlvico. El contenido de los cuatro elementos mayoritarios de las dos fracciones está dentro del intervalo de valores recogidos en la bibliografía<sup>9,33,34</sup> para este tipo de sustancias, así como las diferencias encontradas en la composición de húmico y fúlvico<sup>35</sup>.



**Figura 2.3.** Composición elemental del ácido húmico (■) y ácido fúlvico (■).

A partir del análisis elemental se pueden calcular las relaciones atómicas. Las relaciones O/C, O/H, H/C y C/N son útiles a la hora de identificar tipos de sustancias húmicas<sup>34,36</sup>. En la Tabla 2.1 se muestran los valores obtenidos para las diferentes relaciones atómicas en las dos fracciones estudiadas y que se encuentran dentro de los valores típicos encontrados para las sustancias húmicas.

**Tabla 2.1:** Resultados del análisis elemental para los ácidos húmico y fúlvico.

Muestras	O/C	O/H	H/C	C/N
AH	0,48	0,58	0,82	20,53
AF	0,58	0,51	1,14	22,97

La diferencia en la relación O/C entre AH y AF indica una mayor proporción de grupos funcionales oxigenados, tales como carboxílicos y carbohidratos en los ácidos fúlvicos. El menor valor de la relación H/C en los ácidos húmicos con respecto a los fúlvicos refleja su mayor carácter aromático. La relación C/N es indicativa del enriquecimiento de nitrógeno de las sustancias húmicas con respecto a la materia orgánica original de la que provienen. El mayor contenido en nitrógeno para el ácido húmico, así como su menor relación C/N puede indicar una mayor presencia de lignina y/o proteínas en comparación con el fúlvico.

### 2.3.2 Espectroscopía Ultravioleta-visible

Las sustancias húmicas se caracterizan por absorber fuertemente en las regiones ultravioleta, (200-400 nm) y visible, (400-800 nm) del espectro electromagnético. La absorbancia aumenta a medida que disminuye la longitud de onda y no se obtienen máximos o mínimos bien definidos, por lo que estos espectros aportan poca información acerca de la composición de dichas sustancias. Sin embargo, mediante esta técnica se pueden obtener relaciones de valores que tienen relevancia a la hora de comparar muestras de SH y fracciones procedentes de diferentes medios naturales. Este es el caso de la denominada relación  $E_4/E_6$ , que es el cociente entre las absorbancias medidas a 465 y 665 nm y que da una idea de las diferencias que existen en una misma fracción según el origen del que procedan<sup>37</sup>. Generalmente esta relación presenta un valor inferior a 5 para ácidos húmicos y entre 6 y 8,5 para ácidos fúlvicos<sup>38</sup> pero estos valores pueden variar con el peso molecular, con el grado de condensación aromática y con el grado de humificación de dichas sustancias<sup>39,40</sup> de modo que un valor elevado para esta relación sería indicativo de muestras de bajo peso molecular y por otra parte la progresiva condensación y humificación de estas sustancias se refleja en una disminución de la relación  $E_4/E_6$ .

A la hora de calcular la relación  $E_4/E_6$  es necesario tener en cuenta que la absorbancia de las SH en la región UV-vis se ve afectada por el pH y la concentración de sales en disolución. Además, dependiendo de la longitud de onda a la que se mida, la absorbancia variará de diferente modo con estos dos factores. Por tanto, el método elegido para calcular esta relación y poder comparar con otras relaciones recogidas en la bibliografía, es el método propuesto por Chen et al. y que consiste en disolver de 2 a 4 mg de muestra en 10 mL de  $\text{NaHCO}_3$  0,05 N, consiguiéndose así un pH y una fuerza iónica

constantes, condiciones óptimas para realizar las medidas de absorbancia a 465 y 665 nm. Los resultados obtenidos para esta relación se encuentran recogidos en la Tabla 2.2.

Por otra parte la medida de la absorbancia a 280 nm para distintas concentraciones de muestra, permite realizar una estimación del peso molecular y del grado de aromaticidad para cada una de las fracciones. Para ello se emplean las relaciones semiempíricas<sup>41</sup> que se indican a continuación:

$$PM = 3,99 \epsilon_{280} + 490 \quad \mathbf{2.1}$$

$$\% \text{ aromaticidad} = 0,05 \epsilon_{280} + 6,74 \quad \mathbf{2.2}$$

donde  $\epsilon_{280}$  es el coeficiente de absortividad molar a 280 nm.

Las medidas de absorbancia de las muestras de ácido húmico y fúlvico para la determinación de la relación  $E_4/E_6$  y del coeficiente de absortividad molar a 280 nm se realizaron en un espectrofotómetro UV-visible de doble haz, JASCO V-530. En la Tabla 2.2 se muestran los valores de la relación  $E_4/E_6$  y el peso molecular y el grado de aromaticidad estimados mediante esta técnica para las muestras.

**Tabla 2.2:** Parámetros obtenidos por espectroscopía UV-vis para las muestras de ácido húmico y fúlvico.

Muestras	$E_4/E_6$	$\epsilon_{280}/L \text{ (mol de C)}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Peso molecular/Da	% Aromaticidad
AH	3,98	694	3261	41
AF	6,05	416	2148	28

Los resultados del grado de aromaticidad de ambas fracciones mediante la aplicación de esta técnica muestran, como cabía esperar, un mayor valor de este parámetro para el ácido húmico en comparación con el ácido fúlvico. Este resultado se ve apoyado por el menor valor de la relación C/H para el ácido húmico, calculada a partir del análisis elemental (Tabla 2.1), y que es indicativa de la presencia de un mayor contenido en estructuras aromáticas en el ácido húmico.

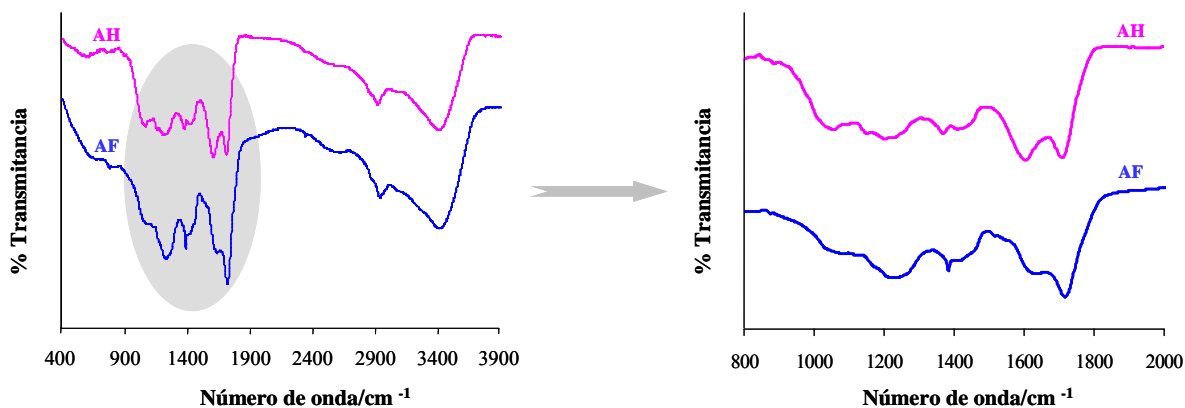
En cuanto a los valores de la relación  $E_4/E_6$  obtenidos para ambas fracciones, están de acuerdo con los datos bibliográficos, donde el mayor valor de esta relación para los ácidos fúlvicos es indicativa de un menor peso molecular<sup>39,40</sup>, lo que está de acuerdo con el menor valor de masa molecular estimada

a partir de  $\epsilon_{280}$  para la muestra de ácido fúlvico. Por otra parte un mayor valor de la relación  $E_4/E_6$  para la muestra de ácido fúlvico indica un menor grado de condensación y de humificación del ácido fúlvico con respecto al el ácido húmico<sup>39,40</sup>.

### 2.3.3 Espectroscopía Infrarroja

A diferencia de la espectroscopía UV-vis, la espectroscopía infrarroja (IR) aporta una gran variedad de bandas de absorción indicativas de la estructura molecular específica de las SH<sup>38,42,43</sup>. Dependiendo de la bibliografía consultada, las frecuencias a las que aparecen las bandas de absorción en el IR de las SH pueden diferir en algunas unidades, pero a pesar de ello, están perfectamente identificadas con respecto al tipo de enlace o grupo funcional al que corresponden<sup>38,39,44,45</sup>.

Los espectros IR de ambas muestras se realizaron en un espectrofotómetro Midac FTIR-1200, perteneciente a unidad de Espectroscopía IR de los Servicios Generales de la Universidad de Santiago de Compostela. Para ello se prepararon las muestras de ácido fúlvico y húmico en pastillas de KBr a una concentración aproximada del 1 % y se barrió un intervalo de frecuencias entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros obtenidos para ambas fracciones se muestran en la Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Espectros IR de los ácidos húmico y fúlvico.

Se puede observar una banda ancha en torno a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  que se corresponde con el alargamiento del enlace O-H de estructuras fenólicas o alcohólicas. Las bandas entre  $2960\text{-}2930 \text{ cm}^{-1}$  se deben al alargamiento de enlaces C-H de grupos alifáticos. Sobre  $1710 \text{ cm}^{-1}$  aparece una banda típica en este tipo

de sustancias, que se atribuye a un movimiento de tensión de vibración de C=O que pertenece generalmente a grupos carboxílicos aunque también pueden ser carbonilos de cetonas o aldehídos. La banda a  $1650\text{ cm}^{-1}$  es indicativa de grupos aromáticos con enlaces C=C conjugados con C=O y/o COO<sup>-</sup>. Las bandas entre  $1400$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$  son atribuibles a la deformación y alargamiento de O-H y C-O respectivamente, de grupos fenólicos, mientras que las que aparecen entre  $1260$ - $1200\text{ cm}^{-1}$  se asignan a los mismos movimientos de enlace pero de grupos carboxílicos. Las bandas que puedan aparecer entre  $1170$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a impurezas de silicatos.

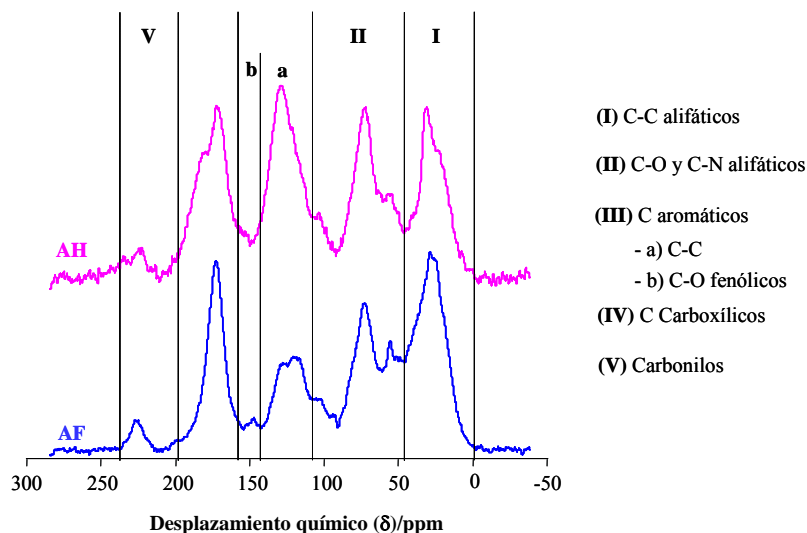
A la hora de analizar las diferencias estructurales existentes entre las dos fracciones de las sustancias húmicas, es necesario analizar fundamentalmente una zona característica del espectro. El ácido fúlvico presenta una banda más intensa en la zona donde absorbe el grupo carboxílico ( $1710$ - $1725\text{ cm}^{-1}$ ) en comparación con la banda de absorción de grupos aromáticos conjugados a grupos carbonilo o carboxilato en la zona de  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo para el ácido húmico esta relación de intensidades de banda se suele invertir o cuando menos la absorción en la zona aromática es mucho más intensa que la que presentan los fúlvicos, lo cual refuerza el hecho de que los ácidos fúlvicos poseen un mayor número de grupos carboxílicos pero contienen menos estructuras aromáticas que los ácidos húmicos.

#### 2.3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

En la actualidad las técnicas de RMN son uno de los métodos disponibles más avanzados para el estudio de la materia orgánica del suelo y en concreto para el conocimiento de la estructura y grupos funcionales presentes en las SH<sup>46</sup>. En este trabajo se utilizó la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) en estado sólido combinada con el experimento de transferencia de polarización cruzada con rotación de ángulo mágico (“cross-polarization magic-angle spinning”, CP-MAS) que soluciona efectos de ensanchamiento de línea no deseados y aumenta la resolución del espectro<sup>47</sup>. Los espectros de las muestras se realizaron en un espectrómetro BRUKER AMX-300 perteneciente a la unidad de RMN de los Servicios Generales de la Universidad de Santiago de Compostela. Para ello se introdujeron las muestras en rotores de zirconio de  $7,5\text{ mm}$  y se trabajó a una frecuencia de resonancia de  $75,5\text{ MHz}$ , con un programa de pulsos cp21ev para la técnica CP-MAS y una velocidad de rotación de  $4,0\text{ MHz}$ . El tiempo de contacto fue de  $1000\text{ }\mu\text{s}$  y el de relajación de  $5\text{ s}$ , con una anchura de banda espectral de  $25\text{ MHz}$ . Los espectros se registraron a temperatura ambiente

con un mínimo de 24000 barridos, de tal forma que el tiempo necesario para la obtención de los espectros varió entre 12 y 48 horas.

En la Figura 2.5 se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de las muestras de ácido húmico y fúlvico en los que se pueden observar la designación de las zonas de desplazamiento químico correspondientes a los distintos tipos de C presentes. La división del espectro en regiones típicas para este tipo de sustancias (referido a un estándar comúnmente utilizado en estos casos, como es el TMS), asigna de la siguiente forma las bandas que aparecen en el espectro<sup>48</sup>: entre 0 y 45 ppm las bandas serían debidas a carbonos alifáticos saturados no sustituidos; entre 45 y 110 ppm aparecen los carbonos alifáticos unidos a átomos de oxígeno o nitrógeno; entre 110 y 160 ppm las bandas presentes se asignan a carbonos insaturados aromáticos, pudiendo hacer una subdivisión en esta zona entre 140 y 160 ppm que se correspondería a carbonos aromáticos de grupos fenólicos; entre 160 y 185 ppm resuenan los carbonos carboxílicos, amidas y ésteres aromáticos y entre 185 y 220 ppm los carbonos carbonílicos de cetonas y aldehídos. Estos intervalos pueden presentar ligeras variaciones en el desplazamiento químico dependiendo de la forma del espectro<sup>49</sup>.

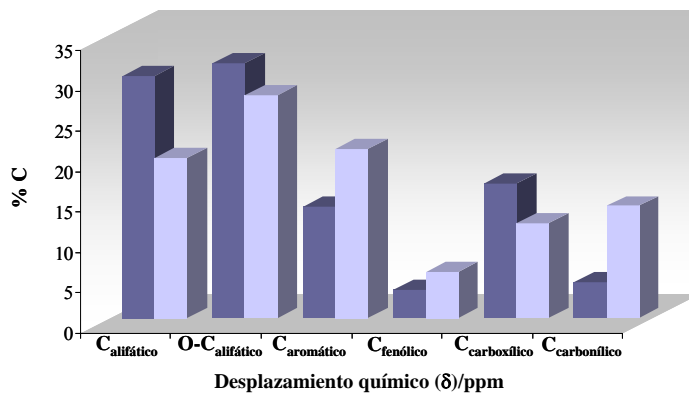


**Figura 2.5.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  en estado sólido de las muestras de ácido húmico y fúlvico.

Los espectros de RMN obtenidos presentan características similares a las de otras sustancias húmicas de suelos publicadas en la bibliografía. Para el ácido fúlvico la intensidad de las bandas

correspondientes a carbono alifático y carboxílico (regiones I, II y IV) es superior a la intensidad de la banda correspondiente al carbono aromático (región III), mientras que para el ácido húmico la intensidad de las bandas de C alifático, aromático y carboxílico es similar. Dentro de las diferencias más significativas entre ácidos húmico y fúlvico, cabe destacar el mayor contenido en C carboxílico (región IV) en el fúlvico con respecto al húmico, lo que es acorde con la mayor relación O/C del fúlvico obtenida a partir del análisis elemental de las muestras (Tabla 2.1).

Para poder analizar los datos obtenidos en referencia a la proporción de los distintos tipos de carbono presente en las muestras y las diferencias encontradas entre ambas sustancias, es necesario calcular el porcentaje de carbono correspondiente a cada una de las regiones consideradas en el espectro. Para ello se integró el área de las bandas presentes en los espectros de ambas sustancias y el resultado se refirió al área total. En la Figura 2.6 se representa dicho porcentaje frente al desplazamiento químico característico de los diferentes tipos de carbono (en el Apéndice I.a se adjuntan los valores correspondientes a la abundancia relativa para cada uno de los tipos de carbono presentes en las muestras).



**Figura 2.6.** Porcentaje en C en las distintas regiones de desplazamiento químico:

(■) ácido fúlvico; (□) ácido húmico.

A la vista de los resultados de la integración de las áreas correspondientes a los distintos tipos de carbono presentes en ambas fracciones, se puede concluir que mientras que el ácido fúlvico presenta un

mayor contenido en C carboxílico y alifático, el ácido húmico posee un mayor porcentaje en C aromático y fenólico.

A partir de los resultados de la integración de las áreas y por tanto de el contenido de cada tipo de carbono se puede estimar el grado de aromaticidad de las muestras<sup>50</sup> y el contenido en grupos fenólicos y carboxílicos<sup>51</sup> tal y como se recoge en la Tabla 2.3. Para el cálculo de la aromaticidad se refiere el contenido en C aromático (región III) a la suma del carbono alifático (región I y II) y del carbono aromático y se expresa como porcentaje. Para calcular el contenido en grupos fenólicos y carboxílicos se refiere la abundancia relativa calculada para cada uno de estos tipos de carbono (regiones IIIb y IV respectivamente) al porcentaje en C obtenido del análisis elemental de las muestras (Figura 2.3).

**Tabla 2.3:** Contenido en grupos ácidos y % de aromaticidad de las muestras de ácido húmico y fúlvico obtenidos a partir de RMN de <sup>13</sup>C.

Muestras	% Aromaticidad	Carboxílicos/mol Kg <sup>-1</sup>	Fenólicos/mol Kg <sup>-1</sup>
AF	22	7,21	1,50
AH	36	5,57	2,69

El porcentaje de aromaticidad determinado por espectroscopía de RMN de <sup>13</sup>C sigue la misma tendencia que el estimado a partir de la espectroscopía UV-vis mediante el coeficiente de absorptividad molar a 280 nm (Tabla 2.2), es decir se obtiene un mayor grado de aromaticidad para la muestra de ácido húmico. Además, los valores obtenidos para este parámetro por ambas técnicas son similares. Por otra parte, y como cabía esperar, el contenido en grupos carboxílicos calculado a partir de esta técnica es superior en el ácido fúlvico. Sin embargo, el contenido en grupos fenólicos es mayor en el caso del ácido húmico. Es necesario tener en cuenta que la estimación de los grupos ácidos mediante esta técnica está sujeta a cierto error, en el caso de los carboxílicos se puede estar sobreestimando su valor ya que en la región que se utiliza para el cálculo del contenido en dichos grupos pueden estar incluidos grupos éster y amida, y en el caso de los fenólicos porque la región a partir de la cual se realiza su cuantificación, presenta una banda poco definida y que puede presentar solapamiento con las bandas adyacentes correspondientes a otros tipos de C. Por tanto los resultados acerca del contenido en grupos

ácidos a partir de la espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  pueden considerarse como una buena estimación, sin embargo una cuantificación más rigurosa implica el análisis de las propiedades ácido base de las sustancias húmicas.

## 2.4 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE

Las sustancias húmicas presentan una gran capacidad para interaccionar compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en suelos y acuíferos influyendo de esta forma en los fenómenos de transporte y en el ciclo biogeoquímico de dichas sustancias, y pueden llevar a cabo además, procesos de adsorción sobre superficies minerales presentes en medios naturales. Es necesario tener en cuenta que las sustancias húmicas son polielectrolitos orgánicos en los que existen gran variedad de grupos funcionales y por tanto es necesario considerar el entorno químico de los grupos funcionales a la hora de estudiar las propiedades ácido-base de dichas sustancias. La elevada reactividad química de las sustancias húmicas viene marcada principalmente por su contenido en grupos ácidos, carboxílicos y fenólicos mayoritariamente, que les confieren propiedades ácidas y capacidad para participar en procesos de complejación e intercambio iónico. Por tanto a la hora de estudiar los procesos en los que pueden tomar parte este tipo de sustancias, es necesario primero analizar sus propiedades ácido-base.

A la hora de estudiar las propiedades ácido-base de las sustancias húmicas es necesario tener en cuenta la naturaleza compleja de estas sustancias. Las SH al ser mezclas heterogéneas de polielectrolitos orgánicos naturales, van a presentar una gran variedad de posiciones ácidas que pueden diferir en el tipo de grupo funcional implicado y/o en el entorno químico que lo rodea. Surge así el denominado *efecto de la heterogeneidad* cuyas connotaciones son puramente químicas.

Por otra parte, la disociación de los grupos ácidos de estas sustancias, va a afectar a los equilibrios de ionización de los grupos situados en sus proximidades, dificultando el cálculo de las constantes, además, esta disociación provoca la aparición de cargas en la superficie de la molécula de manera que surgirán interacciones electrostáticas con los grupos funcionales ionizados próximos, e interacciones atractivas con iones de signo opuesto presentes en la disolución. Surge así el denominado *efecto electrostático* que va a estar fuertemente influenciado por la fuerza iónica del medio.

Para un correcto estudio de los equilibrios ácido-base de las sustancias húmicas es necesario tener en cuenta los dos efectos anteriormente descritos.

Para realizar el estudio ácido-base de las SH se pueden aplicar dos tipos de modelos diferentes, se puede optar por los *modelos no electrostáticos*, que son aquellos que estudian el efecto puramente químico, es decir, el efecto de la heterogeneidad del sistema y se obtienen así parámetros de protonación aparentes que dependen de la fuerza iónica del medio y son válidos únicamente para las condiciones en las que fueron determinados experimentalmente. Los *modelos electrostáticos* son aquellos que además de incluir la heterogeneidad del sistema, tienen en cuenta el efecto de la carga que se crea en la superficie de la macromolécula debida a la disociación de los grupos ácidos. La aplicación de modelos electrostáticos corrige el efecto electrostático que es dependiente de la fuerza iónica del medio, de manera que se obtienen parámetros de protonación intrínsecos, es decir independientes de la fuerza iónica del medio.

En este trabajo se llevaron a cabo valoraciones ácido-base de las muestras de ácido húmico y fúlvico para analizar la heterogeneidad del sistema, además este estudio se realizó a diferentes valores de fuerza iónica para poder analizar el efecto electrostático y obtener así los parámetros de protonación intrínsecos.

#### 2.4.1 Valoraciones Potenciométricas

Para analizar el comportamiento ácido-base de las muestras se realizaron valoraciones potenciométricas de disoluciones de ambas fracciones empleando como agente valorante una disolución de hidróxido potásico (previamente valorada) que se dispone en un recipiente sellado con un tubo de cloruro cálcico relleno de cal sodada para evitar la carbonatación de la disolución. Las valoraciones se realizaron a diferentes concentraciones de sustancia húmica (50, 100 y 150 mg L<sup>-1</sup>), en un intervalo de valores de pH entre 3,5 y 10,5. Se realizaron valoraciones a distintas fuerzas iónicas ( $I = 5 \cdot 10^{-3}$ , 0,01 y 0,1 M), para cada una de las concentraciones estudiadas, empleando para ello KNO<sub>3</sub> como electrolito de fondo. Todas las valoraciones se realizaron al menos por triplicado con el fin de asegurar la reproducibilidad de los experimentos, a temperatura constante ( $25 \pm 0,1$  °C) y en atmósfera libre de CO<sub>2</sub>, para lo cual se burbujeó una corriente constante de N<sub>2</sub> durante la valoración de las muestras y se mantuvo una agitación constante.

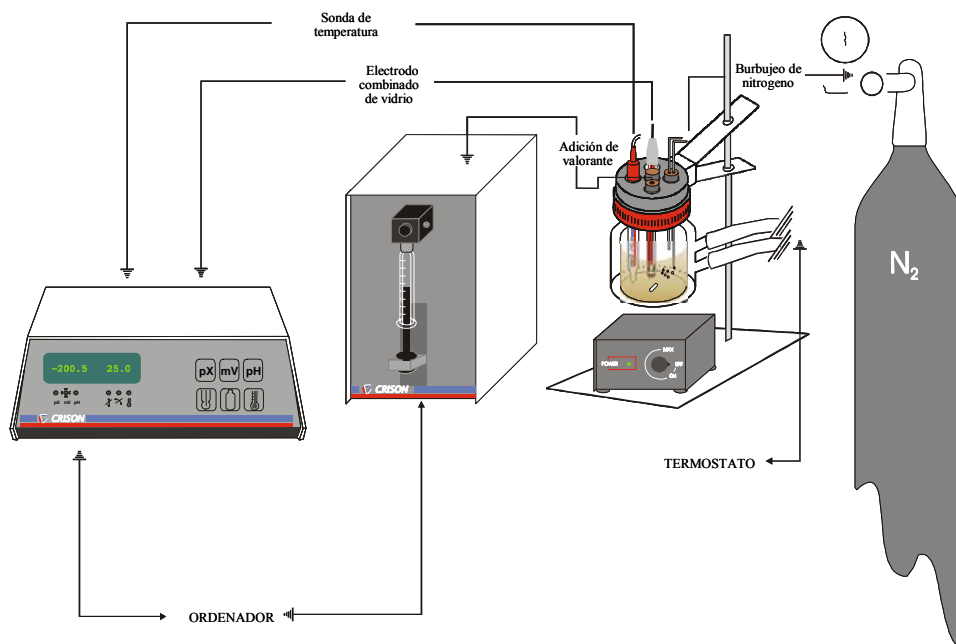
Las disoluciones empleadas en las valoraciones de ambas fracciones se preparan a partir de una disolución madre de 200 mg L<sup>-1</sup>. Para la preparación de esta disolución, el ácido fúlvico se disuelve directamente en agua bidestilada con ayuda de un baño de ultrasonidos, mientras que el ácido húmico es necesario disolverlo en medio alcalino debido a que no es completamente soluble en agua. Por ello la disolución se consigue añadiendo un volumen exactamente medido de KOH 0,1 M de modo que se alcance un pH básico al que se disuelva el ácido húmico. Se deja la disolución entre dos y tres horas con agitación y bajo atmósfera de N<sub>2</sub> para evitar la carbonatación de la muestra. A continuación se añade la cantidad estequiométrica de HCl que neutralice toda la base añadida y se vuelva al pH de la disolución de ácido húmico.

Antes de cada valoración se realiza el calibrado del electrodo a la misma fuerza iónica de trabajo, de forma que se comprueba el correcto funcionamiento del electrodo y que el electrolito de fondo utilizado no interfiere en la medida, es decir que se obtiene una relación lineal entre la medida del potencial y el pH del medio. Para ello se siguió el método propuesto por Linder et al.<sup>52</sup> de modo que se comprueba la respuesta lineal del electrodo en medio ácido y básico. El calibrado se realiza mediante la adición de volúmenes conocidos de ácido fuerte (HCl) y base fuerte (KOH) de concentración exactamente conocida sobre una disolución del electrolito de fondo (KNO<sub>3</sub>), de la concentración deseada, en la que está sumergido el electrodo de vidrio. Durante la realización del calibrado se mantiene una agitación y temperatura constantes y se trabaja en atmósfera libre de CO<sub>2</sub> cuando se está realizando el calibrado en medio básico. De esta forma se obtiene una relación lineal entre el potencial medido por el electrodo y la concentración de protones en el medio. Los parámetros de ordenada en el origen y pendiente, E<sup>o</sup> y s, (Ecuación 2.3) obtenidos mediante el ajuste de los datos obtenidos a una recta, se utilizarán para realizar la transformación del potencial medido (E) a pH en las valoraciones ácido-base de las muestras.

$$E = E^{\circ} + s \log [H^{+}] \quad 2.3$$

En los calibrados y valoraciones potenciométricas realizadas se utilizó el montaje experimental que se presenta en la Figura 2.7 y que consiste en una célula de valoración (CRISON) con cierre hermético, capacidad para 100 mL y una camisa termostatable conectada a un termostato (HAAKE FE2) que permite mantener una temperatura constante de 25,0 ± 0,1 °C. La célula tiene entradas para el

electrodo de vidrio combinado (RADIOMETER, GK2401C), la sonda de temperatura (CRISON), ambos conectados a un pHmetro (CRISON, microPH 2002), el capilar a través del que se realiza la adición del agente valorante y el capilar de entrada de N<sub>2</sub> para evitar la carbonatación del sistema. Para una buena homogenización del sistema se empleó un agitador magnético (HANNA HI 190).



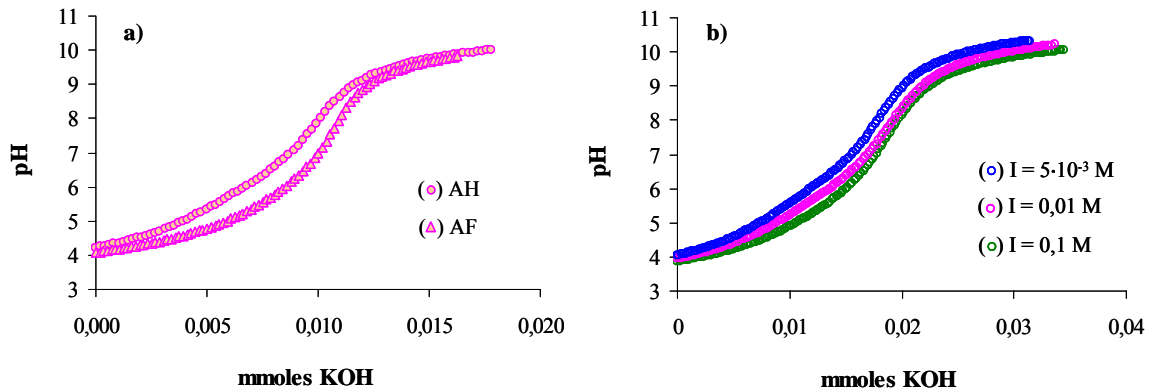
**Figura 2.7.** Esquema del montaje experimental empleado en las valoraciones potenciométricas.

Las adiciones de agente valorante, el registro de los volúmenes añadidos (mL) y el potencial medido en cada punto (mV), se realizan de forma automática mediante un programa informático (Vpalia). Las condiciones que hay que predeterminar para la ejecución del programa son las siguientes:

- Volumen máximo de adición: 0,01-0,02 mL (según valoración).
- Volumen mínimo de adición: 0,01-0,02 mL (según valoración).
- Pausa de estabilización (tiempo necesario para asegurar la homogenización del sistema desde la adición hasta la primera lectura de potencial): 10 segundos.
- Pausa entre medidas (tiempo de espera entre dos medidas consecutivas): 5 segundos.

- Tamaño de bloque (número de medidas de potencial consecutivas para promediar): 6.
- Error límite en el promedio (desviación máxima respecto al valor medio): 0,2 mV.
- Variación máxima antes de promediar (desviación máxima entre medidas): 0,2 mV.
- Número de datos totales estimados: según valoración.

En la Figura 2.8 se comparan una curva de valoración del ácido húmico con otra del ácido fúlvico para las mismas condiciones experimentales y además se muestra el efecto de la fuerza iónica sobre una de las fracciones. Se observa que las sustancias húmicas presentan una curva de valoración típica de un ácido débil.

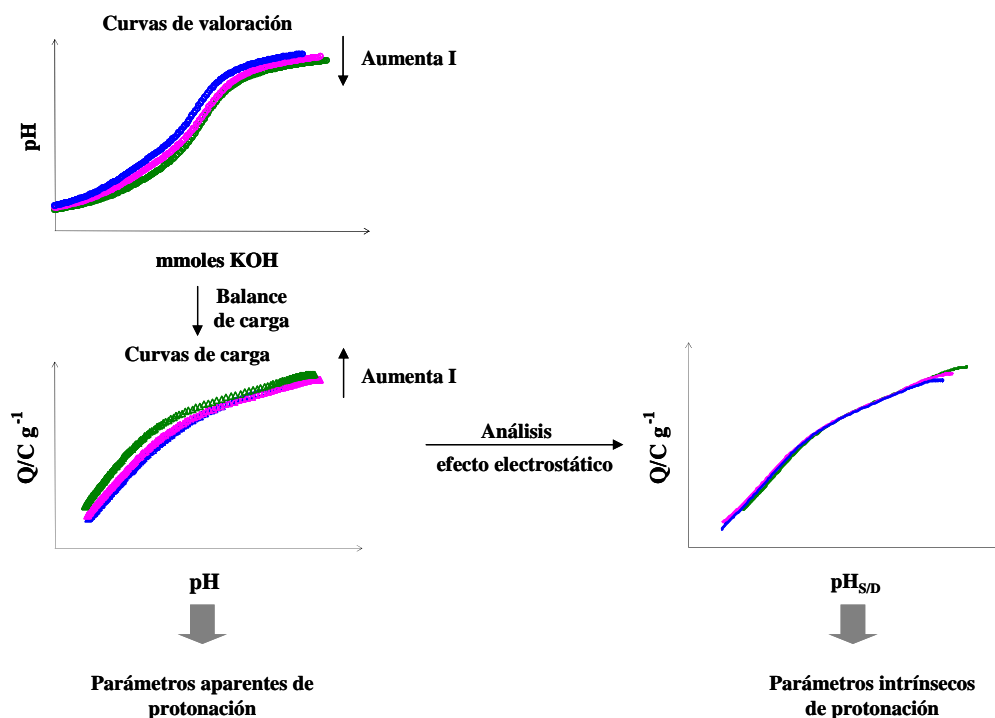


**Figura 2.8.** Curvas de valoración típicas de las SH. a)  $[SH] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $I = 0,01\text{M}$ ; b)  $[AH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

En la Figura 2.9 se muestra un esquema general de las etapas seguidas en el tratamiento de las curvas de valoración potenciométricas experimentales. Para el análisis de los datos obtenidos, es necesario transformar las curvas de valoración obtenidas en curvas de carga. Esta carga es debida a la ionización de los grupos ácidos de las sustancias húmicas, de forma que estos materiales presentan una carga neta negativa que aumenta a medida que aumenta el volumen de valorante añadido debido a la desprotonación de los grupos ácidos. Para su cálculo se hace uso del balance de carga de las especies presentes en la disolución, en el cual no es necesario incluir la concentración del electrolito soporte, de forma que se obtiene la siguiente expresión:

$$Q \text{ (mmoles)} = V_a [\text{KOH}] + (V_i + V_a) [\text{H}^+] - (V_i + V_a) \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad 2.4$$

donde  $V_a$  es el volumen añadido de disolución valorante,  $V_i$  es el volumen inicial de disolución problema,  $[\text{H}^+]$  es la concentración de protón medida en cada punto y  $K_w$  es el valor del producto iónico del agua obtenido a partir del calibrado del electrodo.

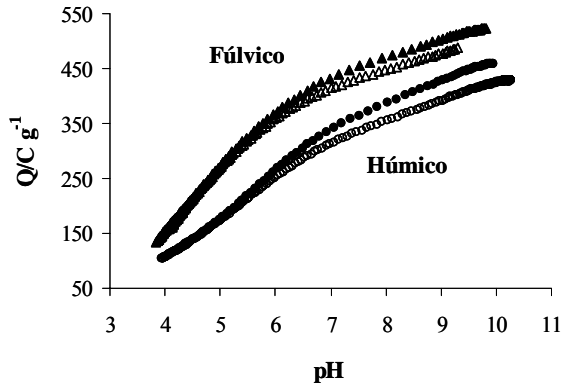


**Figura 2.9.** Esquema seguido en el estudio de los equilibrios de protonación de las SH a partir de las valoraciones ácido-base.

El valor de  $Q$  viene dado por tanto en moles de especies cargadas y se transformará en carga por gramo de muestra ( $\text{C g}^{-1}$ ) mediante la constante de Faraday, la concentración y el volumen de muestra:

$$Q (\text{C g}^{-1}) = \frac{Q (\text{mmoles}) F}{0,001 V_i [\text{SH}]} \quad 2.5$$

Haciendo uso de la Ecuación 2.5 las curvas obtenidas se hacen independientes de la cantidad de muestra considerada. En la Figura 2.10 se muestra un ejemplo de las curvas de carga del ácido húmico y del ácido fúlvico a una de las fuerzas iónicas de trabajo.



**Figura 2.10.** Curvas de carga típicas de las SH.

$I = 0,01 \text{ M.}$

(vacío)  $[\text{SH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;

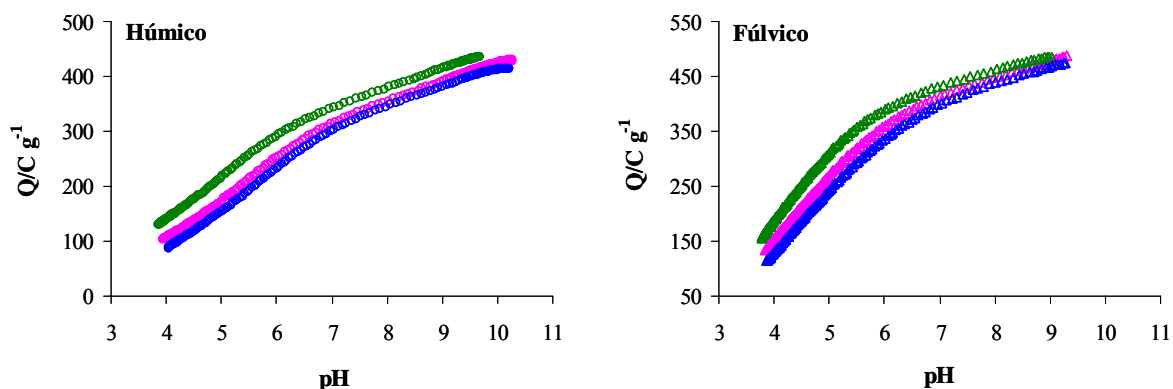
(lleno)  $[\text{SH}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ .

Se puede observar el aumento de la carga de las sustancias húmicas a medida que aumenta el pH. Además a partir de un determinado pH ( $\text{pH} \sim 6$ ), es mayor la carga de ambas fracciones a una concentración de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  que a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Sin embargo, este efecto no se observó cuando se comparan las curvas de carga a  $100$  y  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , pudiéndose considerar que se comportan como una única curva y por tanto no se adjuntan los resultados obtenidos para  $150 \text{ mg L}^{-1}$ . Un efecto análogo de la concentración sobre la carga de las sustancias húmicas se observó a todas las fuerzas iónicas estudiadas y las gráficas correspondientes se recogen en el Apéndice I.b. Este hecho indica que la concentración de los grupos ácidos ionizados no varía proporcionalmente con la concentración de sustancia húmica para todos los valores de pH. En la bibliografía<sup>29,53</sup> se recoge este efecto de la concentración sobre las curvas de carga de las sustancias húmicas, así como la ausencia del mismo a partir de una determinada concentración de SH, lo que se justifica en base a cambios conformacionales de las moléculas en disolución (expansión/plegamiento y/o agregación/desagregación de las moléculas de las sustancias húmicas) producidos al variar la concentración de la muestra.

Por otra parte en la Figura 2.10 se puede observar que las curvas de carga correspondientes al ácido fúlvico presentan un mayor valor de Q en todo el intervalo de pH que las correspondientes al ácido húmico, para todas las fuerzas iónicas de trabajo e independientemente de la concentración de

sustancia húmica (Apéndice I.b). Este resultado es acorde con los datos conocidos para estos materiales que adjudican un mayor número de grupos ionizados en los ácidos fúlvicos y por tanto al disociarse provocarán una carga neta mayor en la superficie de las moléculas<sup>54,55</sup>.

En la Figura 2.11 se muestra el efecto de la fuerza iónica sobre las curvas de carga de ambas fracciones para una de las concentraciones de trabajo ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Se observa también que para una misma fracción y concentración de sustancia húmica, la carga aumenta a medida que se aumenta la fuerza iónica del medio<sup>56</sup>. Esta variación se encontró también para las demás concentraciones estudiadas. En el Apéndice I.c se incluyen los resultados obtenidos para una concentración de sustancia húmica de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figura 2.11.** Efecto de la fuerza iónica sobre las curvas de carga de las SH.  $[\text{SH}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .  
(verde)  $I = 0,1 \text{ M}$ ; (rosa)  $I = 0,01 \text{ M}$ ; (azul)  $I = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

El aumento de la carga al aumentar la fuerza iónica del medio es similar al encontrado por otros autores<sup>57,58</sup> y que permite estudiar el efecto electrostático indicado anteriormente.

## 2.4.2 Parámetros Condicionales de Protonación

A la hora de estudiar la heterogeneidad del sistema, se pueden aplicar fundamentalmente dos tipos de modelos, *el modelo de ligando discreto*, que considera un número finito de posiciones ácidas independientes con concentraciones distintas y que poseen diferentes valores de constante de acidez<sup>59</sup> y *modelos de distribución continua*, que admiten la existencia de un número prácticamente infinito de

posiciones ácidas, es decir, una distribución continua de ligandos cuyas constantes de acidez presentan valores próximos distribuidos en torno a un valor medio<sup>60</sup>.

Si se considera a las SH como una mezcla de polielectrolitos orgánicos con n grupos funcionales diferentes, el equilibrio de protonación para cada tipo i de grupo ácido se puede expresar de la forma:



donde  $L_i^-$  y  $L_iH$  representan las posiciones de tipo i ionizadas y protonadas de la molécula húmica respectivamente.

Mediante la aplicación de modelos no electrostáticos se obtienen constantes aparentes o condicionales de acidez que van a depender de las condiciones bajo las cuales tiene lugar la reacción. Alguno de los factores que afectan a dicha “constante” son la temperatura, fuerza iónica y pH del medio, así como las posibles reacciones colaterales que se puedan producir con otros iones presentes. Por ello, estas constantes aparentes miden la extensión en la que se produce la reacción principal (en este caso la de protonación de las moléculas húmicas) bajo unas condiciones determinadas.

Una forma de determinar cuantitativamente las constantes de acidez de las sustancias húmicas es conocer la isoterma de adsorción, que es una ecuación empírica que describe la adsorción de una especie sobre una superficie en condiciones de temperatura constante. Las diferentes expresiones que existen de isotermas de adsorción relacionan la cantidad de especie adsorbida con la concentración de la misma en equilibrio en el sistema estudiado.

Cuando se supone un modelo de ligando discreto se considera un número finito de posiciones de adsorción con valores de constantes independientes. En este caso la ecuación de la isoterma planteada para el equilibrio de protonación de la sustancia, teniendo en cuenta la constante de dicho equilibrio y la fracción de posiciones protonadas, es la ecuación de Langmuir:

$$\theta_{i,H} = \frac{K_{i,H}^{ap} [H^+]}{1 + K_{i,H}^{ap} [H^+]} \quad 2.7$$

donde  $\theta_{i,H}$  es la fracción de posiciones del tipo i protonadas y  $K_{i,H}^{ap}$  representa la constante de protonación de los diferentes grupos ácidos.

Para sistemas heterogéneos como son las SH la expresión de la isoterma de adsorción vendría dada por el sumatorio de las diferentes isothermas locales:

$$\theta_{t,H} = \sum_i^n f_i \theta_{i,H} \quad 2.8$$

donde  $f_i$  es la fracción de posiciones tipo  $i$  con respecto al número total de posiciones.

Sin embargo, como ya se indicó anteriormente, las sustancias húmicas se ajustan mejor a una descripción en la que se considere una distribución continua de posiciones ácidas con valores de constantes de acidez cuyas diferencias son infinitesimales. Para este tipo de sustancias las expresiones más ampliamente utilizadas son las isothermas de Langmuir-Freundlich<sup>61</sup> (L-F), la ecuación Generalizada de Freundlich<sup>62</sup> (G-F) y la ecuación de Toth<sup>63</sup> (T). Mediante estas ecuaciones se puede ajustar la isoterma considerada a las curvas de carga y calcular los parámetros de acidez. En este trabajo se escogió como isoterma de adsorción, la ecuación de Langmuir-Freundlich cuya expresión viene dada por la ecuación:

$$\theta_{t,H} = \sum_{i=1}^n \frac{(K_{i,H}^{ap} [H^+])^{m_i}}{1 + (K_{i,H}^{ap} [H^+])^{m_i}} \quad 2.9$$

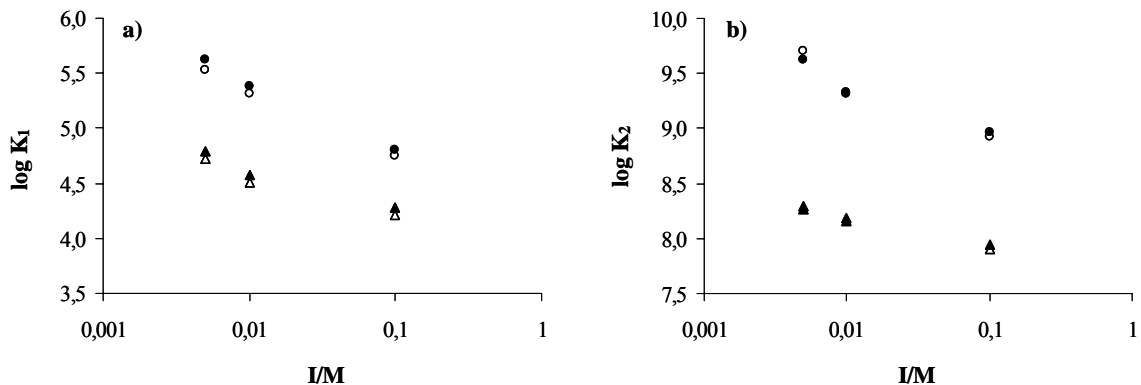
donde el parámetro adicional que se introduce con respecto a la isoterma de Langmuir,  $m_i$ , representa el grado de heterogeneidad de los grupos ácidos y está relacionado con la anchura de la distribución de cada uno de los tipos de grupos ácidos. Cuando  $m_i = 1$  esta expresión se transforma en la ecuación de Langmuir ya que se elimina el parámetro que hace referencia a la anchura de banda, obteniendo posiciones discretas.

La isoterma de Langmuir-Freundlich se puede expresar en función de la carga del sistema, teniendo en cuenta que  $Q = Q_{\max} (1-\theta)$ , de la siguiente forma:

$$Q = \sum_{i=1}^n M_{i,H} \left[ 1 - \left( \frac{(K_{i,H}^{ap} [H^+])^{m_i}}{1 + (K_{i,H}^{ap} [H^+])^{m_i}} \right) \right] \quad 2.10$$

donde  $M_{i,H}$  representa la abundancia de los diferentes tipos de grupos ácidos.

Como se dijo anteriormente las sustancias húmicas contienen dos tipos mayoritarios de grupos ácidos: carboxílicos y fenólicos, por lo que a la hora de realizar el ajuste de las isothermas de adsorción a los datos experimentales, se considerarán dos tipos de posiciones ácidas. Por tanto dos serán los sumandos a considerar en la isoterma L-F (Ecuación 2.10), de modo que habrá 6 parámetros ajustables:  $K_1$  y  $K_2$ , constantes de protonación;  $M_1$  y  $M_2$ , abundancias de los grupos funcionales;  $m_1$  y  $m_2$ , heterogeneidad del tipo de grupos ácidos. El subíndice 1 representa las posiciones carboxílicas, de menor afinidad protónica, y el subíndice 2 las de mayor afinidad protónica, de tipo fenólico. Los procesos de ajuste se realizaron empleando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel, y como criterio de convergencia se minimizó la suma del cuadrado de los residuales más la suma de la varianza ( $RSS+\sigma^2$ ) (Apéndice I.d) en cada uno de los parámetros determinados en el ajuste. La bondad de los ajustes se evalúa mediante los parámetros estadísticos de error, así como con el error asociado a cada uno de los parámetros optimizados (Apéndice I.d). Los ajustes realizados, así como los parámetros estadísticos de error y los parámetros aparentes de acidez obtenidos a cada una de las condiciones de trabajo para ambas fracciones se recogen en los Apéndices I.e y I.f.



**Figura 2.12.** Efecto de la fuerza iónica en las constantes aparentes de acidez obtenidas para las SH.

(○) AH; (△) AF. (llenos)  $[SH] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; (vacíos)  $[SH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

a) Efecto de la fuerza iónica sobre  $\log K_1$  para AH y AF a 50 y 100  $\text{mg L}^{-1}$ .

b) Efecto de la fuerza iónica sobre  $\log K_2$  para AH y AF a 50 y 100  $\text{mg L}^{-1}$ .

En la Figura 2.12 se muestran los logaritmos de las constantes de protonación ( $\log K_1$  y  $\log K_2$ ) obtenidas para las concentraciones de sustancia húmica de 50 y 100  $\text{mg L}^{-1}$ . Se pueden observar valores más altos de ambas constantes en el caso del ácido húmico, es decir un menor valor de la constante de disociación de los grupos carboxílicos y fenólicos para esta fracción, que para la fracción AF, corroborando el mayor carácter ácido del ácido fúlvico.

Por otra parte, para ambas fracciones, se observa una disminución en los valores de  $\log K_1$  y de  $\log K_2$  a medida que aumenta la fuerza iónica del medio. Este resultado puede justificarse, como se comprobará cuantitativamente al aplicar un modelo electrostático, por el efecto pantalla que ejerce el electrolito de fondo sobre la carga negativa de la superficie de las sustancias húmicas.

Analizando el logaritmo de la constante de protonación para una misma fracción en función de la concentración de sustancia húmica, no se observó una diferencia apreciable entre los valores de las constantes, siendo éstas prácticamente idénticas a las dos concentraciones.

**Tabla 2.4:** Abundancia de grupos carboxílicos ( $M_1$ ) y fenólicos ( $M_2$ ) en AH y AF obtenida mediante la isoterma de Langmuir-Freundlich para las fuerzas iónicas y concentraciones de trabajo.

	<b>I = 5·10<sup>-3</sup> M</b>		<b>I = 0,01 M</b>		<b>I = 0,1 M</b>	
	<i>AH</i>	<i>AF</i>	<i>AH</i>	<i>AF</i>	<i>AH</i>	<i>AF</i>
<b>[SH] = 50 mg L<sup>-1</sup></b>						
<b>M<sub>1</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	4,42	4,66	4,36	4,58	4,38	4,70
<b>M<sub>2</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	0,69	0,81	0,67	0,92	0,69	0,92
<b>[SH] = 100 mg L<sup>-1</sup></b>						
<b>M<sub>1</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	4,03	4,36	4,10	4,40	4,08	4,45
<b>M<sub>2</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	0,56	0,74	0,56	0,76	0,62	0,73

En la Tabla 2.4 se muestran los valores obtenidos de la abundancia de grupos carboxílicos ( $M_1$ ) y fenólicos ( $M_2$ ) para ambas muestras. Se puede observar que para una misma concentración de sustancia húmica, la abundancia de los dos tipos de grupos es superior en el caso del ácido fúlvico que en el ácido húmico, para ambas concentraciones. Por otra parte en la Figura 2.10 se podía observar que para una

misma fracción, a partir de un pH determinado, las curvas de carga a la concentración menor presentaban un mayor valor de la carga, de manera que al no variar el valor de la constante de protonación de una misma fracción con la concentración, este aumento de la carga a la concentración menor se atribuye a un mayor contenido en grupos ácidos ionizados para esta concentración. Este hecho se justifica en base a cambios conformacionales de las moléculas en disolución (expansión/plegamiento y/o agregación/desagregación de las moléculas de las sustancias húmicas) producidos al variar la concentración de la muestra. Es necesario indicar además, que no existe una variación significativa de la abundancia de grupos ácidos (carboxílicos y fenólicos) con la fuerza iónica para ambas fracciones a las dos concentraciones estudiadas.

Para finalizar el análisis de los parámetros de protonación obtenidos para ambas fracciones a las condiciones estudiadas, se analiza el parámetro  $m$  que indica la anchura de la distribución de los grupos ácidos de estas sustancias, es decir, está relacionado con la heterogeneidad del sistema (Apéndice I.f). Se puede observar que para ambas fracciones, a las dos concentraciones estudiadas, se obtiene un valor más alto de este parámetro para los grupos fenólicos ( $m_2$ ) en comparación con el obtenido para los grupos carboxílicos ( $m_1$ ). Esto es indicativo de que la distribución de grupos carboxílicos es más heterogénea que la de grupos fenólicos.

### 2.4.3 Modelos de Protonación

Para realizar un estudio ácido-base de las sustancias húmicas es necesario además de considerar el efecto de la heterogeneidad del sistema, analizar el efecto electrostático debido a la carga superficial de las moléculas, ya que su magnitud va a estar afectada por la concentración de electrolito de fondo y por tanto va a afectar a los valores de las constantes de acidez. Cuando se tienen en cuenta ambos efectos se pueden obtener parámetros intrínsecos de acidez que son independientes de la fuerza iónica del medio y por tanto extrapolables a condiciones experimentales diferentes a las cuales fueron obtenidos.

Teniendo en cuenta el equilibrio de protonación de la molécula húmica (Ecuación 2.6), la constante de protonación intrínseca ( $K_{i,H}^{int}$ ) para este equilibrio se puede expresar:

$$K_{i,H}^{int} = \frac{[L_i H]}{[L_i^-][H^+] \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right)} \quad 2.11$$

donde R, T y F son constantes y  $\psi$  es el potencial electrostático creado por la variación de la carga.

Las constantes de protonación aparente e intrínseca están relacionadas mediante la expresión:

$$K_{i,H}^{ap} = K_{i,H}^{int} \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \quad 2.12$$

Para la obtención de los parámetros de acidez intrínsecos, es necesario considerar el efecto electrostático y eliminar así la influencia de la fuerza iónica en la ionización del sistema estudiado, lo que hace necesario la formulación de un modelo que elimine este efecto. Si el modelo elegido es correcto, se consigue eliminar el efecto de la fuerza iónica y las curvas de carga a diferentes fuerzas iónicas convergen en una única curva denominada curva maestra. A partir de la curva maestra se estudia la heterogeneidad del sistema para conocer los parámetros intrínsecos de acidez. Surgen así distintas aproximaciones para analizar y eliminar el efecto electrostático y poder obtener por tanto la curva maestra. Dos de estas aproximaciones frecuentemente utilizadas son:

- Modelo de esfera impenetrable<sup>56,64,65,66</sup>: que considera a las partículas húmicas como esferas impenetrables, asumiendo que la carga está localizada en el exterior de esta esfera.
- Modelo Donnan<sup>57,67,68,69</sup> que considera a las SH como un gel permeable independiente del seno de la disolución al que pueden acceder contraiones para alcanzar la electroneutralidad.

#### 2.4.3.a Modelo de esfera impenetrable

Este modelo hace uso de la teoría de la doble capa para tener en cuenta el efecto electrostático. El modelo de la doble capa relaciona la carga negativa de la superficie de las moléculas húmicas (Q) debida a la disociación de los grupos ácidos, con el potencial superficial ( $\psi_s$ ) que se crea debido a la variación de dicha carga. En esta aproximación se considera que la carga está localizada sobre la superficie de la partícula y ésta es neutralizada por contraiones situados en las proximidades de dicha superficie. Por tanto, si en vez de considerar la concentración de protones en el seno de la disolución,

que se ve afectada por la concentración del electrolito de fondo, se considera la concentración de protones en las proximidades de la superficie, se corrige el efecto que provoca un aumento de la fuerza iónica.

De acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann, la concentración de un ion  $i$  ( $c_i$ ) en una posición determinada en un campo eléctrico viene dada por la expresión:

$$c_i(x) = c_{0,i} \exp\left(\frac{-z_i F \psi_s}{R T}\right) \quad 2.13$$

donde  $c_{0,i}$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) es la concentración de  $i$  en el seno de la disolución y  $z_i$  es la carga de dicho ion.

Teniendo en cuenta la Ecuación 2.13, se puede conocer la concentración de protones en las proximidades de las posiciones ionizadas ( $[H^+]_s$ ) según la expresión:

$$[H^+]_s = [H^+] \exp\left(\frac{-z_i F \psi_s}{R T}\right) \quad 2.14$$

donde  $\psi_s$  es el potencial eléctrico en la superficie de las partículas húmicas y  $[H^+]$  es la concentración de protones en el seno de la disolución y es lo que se conoce a través de las valoraciones potenciométricas realizadas.

El potencial superficial se calcula mediante la ecuación de Poisson-Boltzmann siempre que se conozca la densidad de carga superficial ( $\sigma_s$ ). De forma general, para calcular el potencial a una distancia  $r$  del centro de la partícula, la expresión de Poisson-Boltzmann se puede expresar:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi(r)}{dr} \right) = -\frac{\sigma(r)}{\epsilon_0 \epsilon} \quad 2.15$$

donde  $\sigma(r)$  es la densidad de carga a una distancia  $r$  del centro de la partícula,  $\psi(r)$  es la distribución del potencial,  $\epsilon_0$  es la permeabilidad del vacío y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica relativa.

Por otra parte, se puede relacionar la densidad de carga superficial con la carga por gramo ( $Q$ ) y con el área superficial específica ( $S$ ) de la forma:

$$\sigma_s = \frac{Q}{S} \quad 2.16$$

Por tanto, es necesario conocer o realizar suposiciones sobre la geometría de las partículas de forma que se calcula el potencial superficial para la geometría supuesta mediante la ecuación de Poisson-Boltzmann y de esta forma poder conocer la concentración de protones en la superficie de la molécula. Mediante el análisis de numerosos experimentos, de Wit et al.<sup>56,70</sup> demostraron que considerando una geometría esférica o cilíndrica para el modelo de la doble capa, se describían de forma bastante adecuada las interacciones electrostáticas para las SH. Si no se conoce experimentalmente el valor del área superficial específica es necesario considerarla como un parámetro ajustable (Ecuación 2.17)<sup>71</sup>:

$$S = \frac{a}{\rho r} \quad 2.17$$

donde  $a$  es una constante dependiente de la geometría de la partícula,  $\rho$  es la densidad (masa/volumen) y  $r$  el radio de las partículas.  $S$  y  $r$  son tratados como parámetros ajustables y en el caso de geometría esférica, que fue la considerada en este trabajo,  $a$  toma un valor de tres.

Por otra parte, existe una relación entre la masa molecular (PM), la densidad y el radio. Teniendo en cuenta una geometría esférica para la forma de las partículas, la expresión es de la forma:

$$PM_{\text{esf}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_{\text{av}} \quad 2.18$$

donde  $N_{\text{av}}$  es el número de Avogadro.

De modo que conociendo la masa molecular, tomando  $S$  y  $r$  como parámetros ajustables y resolviendo la ecuación de Poisson-Boltzmann se llega a conocer el potencial superficial, necesario para el cálculo de la concentración de protones en la superficie de las moléculas y poder así eliminar el efecto de la fuerza iónica mediante la obtención de una única curva Q-pH<sub>s</sub>.

#### 2.4.3.b Modelo Donnan

Marinsky et al.<sup>67,68</sup> y posteriormente Bennedetti et al. y Kinniburgh et al. describieron a las sustancias húmicas como un gel de Donnan permeable. Esta aproximación considera que la molécula

húmica en disolución tiene una estructura abierta similar a la de un gel que se comporta como una entidad eléctricamente neutra permeable a los iones del electrolito. Este modelo supone que toda la carga (Q) de las moléculas húmicas está completamente neutralizada por contraiones y coiones en el interior del volumen hidratado de las moléculas o volumen de Donnan ( $V_D$ ). Esta consideración conduce a un balance de carga que en general, para un ion  $i$ , tiene la siguiente expresión:

$$\frac{Q}{V_D} + \sum z_i (c_{Di} - c_i) = 0 \quad 2.19$$

donde  $c_{Di}$  es la concentración del componente  $i$  con carga  $z_i$  (incluyendo el signo) en el volumen de Donnan,  $c_i$  es su concentración en la disolución externa y  $V_D$  está expresado en unidades de volumen/masa.

La relación entre  $c_{Di}$  y  $c_i$  incluye al potencial de Donnan ( $\psi_D$ ) que es el potencial en la fase gel, según la expresión:

$$c_{Di} = c_i \exp\left(\frac{-z_i F \psi_D}{R T}\right) \quad 2.20$$

Existe una relación entre la carga, Q, y la densidad de carga en el volumen de Donnan ( $\rho_D$ ):

$$\rho_D = -\frac{FQ}{V_D} \quad 2.21$$

donde Q es la magnitud medible y  $\rho_D$  viene expresada en unidades de carga/volumen.

Combinando las Ecuaciones 2.19, 2.20 y 2.21 se obtiene una expresión que relaciona la densidad de carga con el potencial de Donnan:

$$\rho_D = F \sum_i z_i c_i \left[ \exp\left(\frac{-z_i F \psi_D}{R T}\right) - 1 \right] \quad 2.22$$

Por tanto es posible, utilizando las Ecuaciones 2.21 y 2.22, calcular el potencial en el volumen de Donnan siempre y cuando se conozca la Q y  $V_D$ .

En el modelo Donnan se supone que hay una distribución uniforme de potenciales en el interior del  $V_D$ , es decir, se considera que el valor del potencial es independiente de la posición en la fase gel y

constante, mientras que fuera del volumen de Donnan es nulo. Esta aproximación lo diferencia del modelo de esfera impenetrable en el que se suponía una variación sistemática del potencial, en las proximidades de la superficie de la molécula, con la distancia desde el seno de la disolución y por tanto el valor del potencial dependía de la geometría considerada para la partícula. Además en el modelo de esfera impenetrable se considera a las moléculas de las sustancias húmicas como una esfera rígida que no permite la penetración de iones al interior de su volumen y supone que toda la carga permanece en el exterior de dicho volumen y por tanto el potencial en el interior es nulo.

En consecuencia, el modelo Donnan no necesita realizar suposiciones en cuanto a la geometría de las partículas, pero si requiere conocer el volumen del gel para cada valor de fuerza iónica. No es posible una medida directa de  $V_D$  pero se pueden realizar aproximaciones mediante medidas de viscosidad<sup>72</sup> que demuestran la importancia de la fuerza iónica y el pH en la determinación del volumen de Donnan. Bennedetti et al. encontraron que el  $V_D$  disminuía con el aumento de la fuerza iónica y que esta tendencia conducía a una relación lineal entre los logaritmos de ambos parámetros ( $V_D$  e  $I$ ). Esta relación puede expresarse en términos generales, de la forma:

$$\log V_D = b(1 - \log I) - 1 \quad 2.23$$

donde  $b$  es un parámetro ajustable.

Por tanto, conociendo el volumen de Donnan (Ecuación 2.23) que se relaciona con la densidad de carga en la fase gel (Ecuación 2.21), se puede conocer el potencial de Donnan (Ecuación 2.22) y con ello conocer la concentración de protones en el volumen de Donnan (Ecuación 2.20) que aplicada al protón es de la forma:

$$[H^+]_D = [H^+] \exp\left(\frac{-F \psi_D}{R T}\right) \quad 2.24$$

De acuerdo con el modelo Donnan, el efecto de la fuerza iónica debería desaparecer cuando las curvas Q-pH a diferentes fuerzas iónicas se representan en función del  $pH_D$ . Si esto es así todas las curvas a las diferentes fuerzas iónicas convergen en una única curva y en este caso el modelo Donnan sería apropiado para eliminar el efecto electrostático originado por la variación de la fuerza iónica del medio.

#### 2.4.3.c Curvas de carga maestras

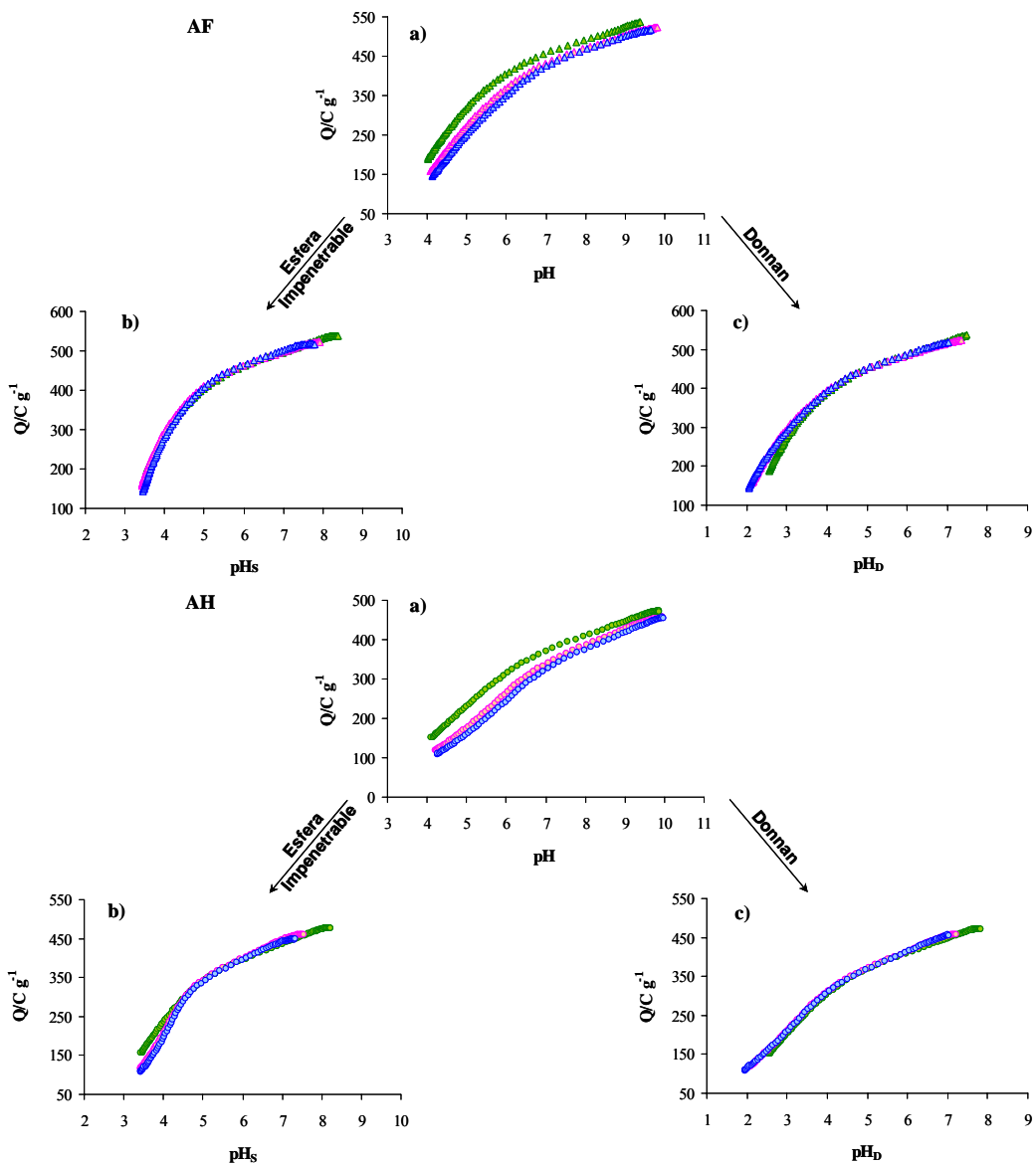
En este trabajo se aplicaron ambos modelos para corregir el efecto electrostático sobre las curvas de carga de las muestras.

En primer lugar, siguiendo con los métodos empleados en el estudio de ácidos fúlvicos en anteriores trabajos<sup>53,73</sup> que conducían a buenos resultados, se empleó el modelo de esfera impenetrable. A la hora de aplicar este modelo es necesario conocer el área superficial específica y el radio (S y r) además del peso molecular de la sustancia para cálculo del pH superficial. Se realizó una estimación del peso molecular (apartado 2.3.2) que se toma como valor de referencia para obtener S y r. Para calcular S y r se utilizó un programa informático<sup>74</sup> que busca las combinaciones de radio y área superficial específica y que permite obtener las curvas maestras para geometría esférica en un intervalo de valores de radio comprendidos entre 0,1 y 4 nm. Los valores de S y r que se utilizan en la obtención de las curvas maestras mediante el modelo de esfera impenetrable para ambas fracciones en las condiciones de trabajo se adjuntan en el Apéndice I.g.

En la Figura 2.13 se muestran como ejemplo las curvas maestras obtenidas para una de las concentraciones estudiadas. La convergencia es similar para la otra concentración (Apéndice I.h). Se observó que para el ácido fúlvico se obtenía una buena convergencia de las curvas Q-pH al representarlas en función del pH superficial para ambas concentraciones. Sin embargo, en el caso del ácido húmico no se consigue una buena convergencia a valores de pH bajos y además se observó que al representar las curvas de carga del ácido húmico en función del pH superficial, las curvas maestras obtenidas para ambas concentraciones presentaban una deformación en la forma de la curva comparándolas con las curvas Q-pH.

El hecho de no obtener una buena convergencia de las curvas de carga a las diferentes fuerzas iónicas para la muestra de ácido húmico mediante la aplicación del modelo de esfera impenetrable coincide con algunas afirmaciones encontradas en la bibliografía que postulan que este método no es del todo satisfactorio para los ácidos húmicos.

Debido a la deformación que se produce en la curva maestra del húmico al aplicar el modelo de esfera impenetrable, se optó por aplicar el modelo Donnan, para poder obtener las curvas maestras y posteriormente los parámetros intrínsecos de acidez, aplicando un mismo modelo electrostático.



**Figura 2.13.** Curvas maestras obtenidas a partir de las curvas de carga experimentales mediante el modelo de esfera impenetrable y el modelo Donnan. a) curvas experimentales; b) curvas maestras del modelo de esfera impenetrable; c) curvas maestras del modelo Donnan.

$[\text{SH}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; (azul)  $I = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; (rosa)  $I = 0,01 \text{ M}$ ; (verde)  $I = 0,1 \text{ M}$ .

La obtención de la curva maestra aplicando el modelo Donnan se realiza empleando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel, de modo que se optimiza el valor del parámetro  $b$ , a partir del cual se calcula el volumen de Donnan para las diferentes fuerzas iónicas en cada uno de los casos, de manera que la diferencia en la concentración de protón calculada en la fase Donnan sea mínima a las diferentes fuerzas iónicas de trabajo para una misma fracción y concentración de sustancia húmica. De este modo, al representar las diferentes curvas de una misma fracción y concentración de sustancia húmica en función del pH en la fase Donnan, se obtendrá una única curva.

Con el modelo Donnan se obtiene una buena convergencia de las curvas de carga a las distintas fuerzas iónicas para ambas fracciones al representarlas en función del  $\text{pH}_D$  (Figura 2.13 y Apéndice I.h). Además no se produce deformación apreciable en las curvas Q- $\text{pH}_D$ . Por tanto, el hecho de poder aplicar con éxito el mismo modelo electrostático para ambas fracciones permite comparar los parámetros intrínsecos de ambas muestras.

Es necesario indicar que al aplicar el modelo Donnan, tanto en el caso del fúlvico como del húmico, no sólo se busca la mejor convergencia de las curvas de carga a las diferentes fuerzas iónicas, si no que se optimizó el parámetro  $b$  de modo se obtenga una buena convergencia de dichas curvas y que además justifique tanto el proceso de ionización de las sustancias húmicas como el proceso de interacción de éstas con pesticidas orgánicos (Capítulo 3). De este modo se obtendrá un único valor del parámetro  $b$ , y por tanto un volumen de Donnan para cada fuerza iónica, que justifique ambos procesos.

**Tabla 2.5:** Valores del parámetro  $b$  y de  $V_D$  obtenidos mediante la aplicación del modelo Donnan.

<b>Modelo Donnan</b>				
		<b><math>V_D</math> (L Kg<sup>-1</sup>)</b>		
<b>Muestras</b>	<b>b</b>	<b>I = 5·10<sup>-3</sup> M</b>	<b>I = 0,01 M</b>	<b>I = 0,1 M</b>
<b>AF (50 y 100 mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,43	2,53	1,88	0,71
<b>AH (50 y 100 mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,31	1,09	0,88	0,43

En cuanto a los resultados obtenidos mediante la aplicación del modelo Donnan se puede decir que los valores de  $b$  y  $V_D$  obtenidos (Tabla 2.5) están de acuerdo con los intervalos presentados por

Milne et al. para una recopilación de ácidos húmicos y fúlvicos de distintas fuentes. Además se observa la tendencia encontrada por Bennedetti et al. referente a la disminución del volumen de Donnan con el aumento de la fuerza iónica del medio.

Por otra parte el efecto de la concentración observado para las curvas de carga de ambas fracciones en las condiciones de trabajo, se sigue manteniendo en las curvas maestras a pesar de haber eliminado el efecto electrostático. Asimismo las curvas maestras de ácido fúlvico para cada concentración, presentan un mayor valor de carga (al igual que sucedía en las curvas de carga para cada una de las fuerzas iónicas de trabajo) que las correspondientes al ácido húmico.

La mayor controversia de la aplicación del modelo Donnan a este tipo de sustancias es la obtención de volúmenes de Donnan mayores para la muestra de ácido fúlvico que para el ácido húmico a pesar del menor tamaño del primero. Este comportamiento se atribuye a que el ácido fúlvico al tener menor tamaño y mayor densidad de carga que el ácido húmico, provoca que el volumen de la molécula no sea suficiente para neutralizar la carga y por tanto en el volumen de Donnan se está incluyendo una contribución de la doble capa difusa de la partícula.

#### 2.4.3.d Parámetros intrínsecos de protonación

Una vez obtenida la curva maestra, es decir, eliminado el efecto electrostático, el siguiente paso es obtener los parámetros intrínsecos de protonación. Para ello se hace el mismo tratamiento que el descrito en el Apartado 2.4.2 pero aplicado a las curvas Q-pH<sub>D</sub>.

En la Tabla 2.6 se recogen los parámetros intrínsecos de acidez obtenidos para ambas fracciones a las dos concentraciones de trabajo, así como los parámetros estadísticos de error. De la comparación de los parámetros aparentes e intrínsecos de protonación se observa que, como era de esperar, la aplicación del modelo electrostático provoca una disminución del logaritmo de las constantes de protonación, sin embargo no afecta a la abundancia de los grupos ácidos (Tabla 2.6 y Apéndice I.f).

Por otra parte se observa, que del mismo modo que en el caso de los parámetros condicionales, el logaritmo de la constante de protonación intrínseca no varía con la concentración de sustancia húmica, y además su valor es más alto en el caso del ácido húmico en comparación con el ácido fúlvico, lo que

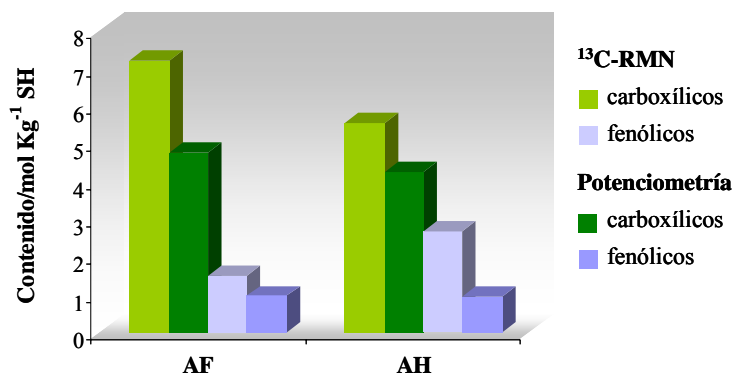
implica un mayor carácter ácido de este último (Tabla 2.6 y Apéndice I.f). En el Apéndice I.i se recogen los ajustes realizados para las curvas maestras del modelo Donnan de ambas fracciones.

**Tabla 2.6:** Parámetros intrínsecos de protonación para las SH de trabajo obtenidos del ajuste de las curvas maestras de Donnan a la isoterma de Langmuir-Freundlich.

AF, 50 mg L <sup>-1</sup>	AH, 50 mg L <sup>-1</sup>	AH, 100 mg L <sup>-1</sup>	AF, 50 mg L <sup>-1</sup>	AF, 100 mg L <sup>-1</sup>
<b>log K<sub>1,H</sub><sup>int</sup></b>	3,06 ± 0,01	2,98 ± 0,01	2,63 ± 0,01	2,55 ± 0,01
<b>M<sub>1</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	4,40 ± 0,02	4,01 ± 0,01	4,77 ± 0,03	4,58 ± 0,02
<b>m<sub>1</sub></b>	0,44 ± 2,56·10 <sup>-3</sup>	0,42 ± 2,46·10 <sup>-3</sup>	0,54 ± 3,17·10 <sup>-3</sup>	0,56 ± 4,35·10 <sup>-3</sup>
<b>log K<sub>2,H</sub><sup>int</sup></b>	6,94 ± 0,03	7,05 ± 0,02	6,56 ± 0,04	6,43 ± 0,03
<b>M<sub>2</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	0,69 ± 0,04	0,68 ± 0,03	0,96 ± 0,05	0,80 ± 0,04
<b>m<sub>2</sub></b>	0,80 ± 0,05	0,82 ± 0,04	0,53 ± 0,03	0,73 ± 0,04
<b>RSS</b>	7,35·10 <sup>-2</sup>	5,71·10 <sup>-2</sup>	3,80·10 <sup>-2</sup>	1,89·10 <sup>-1</sup>
<b>r<sup>2</sup></b>	1,00	1,00	1,00	1,00

En la Figura 2.14 se compara el contenido en grupos carboxílicos y fenólicos obtenidos a partir de la isoterma de Langmuir-Freundlich, ([SH] = 50 mg L<sup>-1</sup>), con los resultados obtenidos a partir de la espectroscopia RMN de <sup>13</sup>C en estado sólido (Apartado 2.3.4). A pesar de que la tendencia general en la abundancia de grupos ácidos, es la misma para ambas técnicas, esto es, una mayor abundancia de grupos carboxílicos para el ácido fúlvico, y en general una abundancia total de grupos ácidos mayor para esta fracción, es necesario recalcar que se observan, en general, diferencias entre los resultados de ácido-base y los de RMN. Esto puede ser debido a que en la región del espectro de RMN de <sup>13</sup>C en la que se estima el contenido en grupos carboxílicos, pueden estar también incluidos grupos éster y amida, como se comentó en el Apartado 2.4.4. Además es necesario indicar que los límites entre las regiones asignadas a cada tipo de C en el espectro de RMN no son rígidos, ya que existe solapamiento entre regiones adyacentes que corresponden a grupos similares. En el caso de la estimación del contenido en grupos fenólicos a partir de de espectroscopía de RMN de <sup>13</sup>C, cuya banda es menos definida e intensa que las asignadas a otros tipos de carbono, se puede estar incluyendo parte del contenido de las bandas

adyacentes correspondientes a los C aromáticos y/o carboxílicos. Como consecuencia, la abundancia de grupos carboxílicos y fenólicos obtenida mediante esta técnica es mayor a la resultante del análisis ácido-base y por tanto los parámetros de abundancia más fiables serán los obtenidos a partir de las valoraciones potenciométricas de las muestras.



**Figura 2.14.** Comparación del contenido en grupos carboxílicos y fenólicos a partir de valoraciones potenciométricas y espectroscopía de RMN de <sup>13</sup>C en estado sólido.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> W. Ziechmann, *Humic Substances*, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1994.
- <sup>2</sup> M. Schnitzer, *Soil Sci.*, **151**, 41-58, 1991.
- <sup>3</sup> F.J. Stevenson, *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, J. Wiley & Sons, New York, 1994.
- <sup>4</sup> G. Sposito, *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, **16**, 193-229, 1986.
- <sup>5</sup> J. Buffle, *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1988.
- <sup>6</sup> G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy, “An introduction to humic substances in soil, sediment, and water”, en *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*, G.R. Aiken, P. MacCarthy, R.L. Malcolm, R.S. Swift (eds.), J. Wiley & Sons, New York, 1985.
- <sup>7</sup> S.A. Waksman, *Humus: Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature*, Williams y Wilkins, Baltimore, 1936.
- <sup>8</sup> P.G. Hatcher, E.C. Spiker, “Selective degradation of plant biomolecules”, en *Humic Substances and their Role in the Environment*, F.H. Frimmel, R.F. Christman (eds.), J. Wiley & Sons, New York, 1988.
- <sup>9</sup> D.S. Orlov, *Humus Acids of Soils*, A.A. Balkema (ed.), Rotterdam, 1985.
- <sup>10</sup> P. MacCarthy, “The principles of humic substances: An introduction to the first principle”, en *Humic Substances: Structures, Models and Functions*, E.A. Ghabbour, G. Davies (eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- <sup>11</sup> M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm, R.S. Swift (eds.), *Humic Substances II: In Search of Structure*, Wiley, Chichester, 1989.
- <sup>12</sup> P.M. Huang (ed.), *Future Prospects for Soil Chemistry*, Soil Sci. Soc. Am., Wisconsin, 1998.
- <sup>13</sup> P. Dubah, N. Mehta, *Soils Fert.*, **26**, 293-300, 1963.
- <sup>14</sup> E.J. Gjessing, *Characterization of Aquatic Humus*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 1976.
- <sup>15</sup> R.S. Cameron, B.K. Thornton, R.S. Swift, A.M. Posner, *J. Soil Sci.*, **23**, 394-408, 1972.
- <sup>16</sup> K. Ghosh, M. Schnitzer, *Soil Sci.*, **129**, 266-276, 1980.
- <sup>17</sup> A. Piccolo, S. Nardi, G. Concheri, *Chemosphere*, **33**, 595-602, 1996.
- <sup>18</sup> A. Piccolo, S. Nardi, G. Concheri, *Eur. J. Soil Sci.*, **47**, 319-328, 1996.
- <sup>19</sup> A. Piccolo, P. Conte, *Adv. Environ. Res.*, **3**, 508-521, 2000.
- <sup>20</sup> N.L. Wolfe, D.L. Macaladay, *J. Contam. Hydrol.*, **9**, 17-34, 1992.
- <sup>21</sup> D.R. Lovley, J.D. Coates, E.L. Blunt-Harris, E.J.P. Phillips, J.C. Woodward, *Nature*, **382**, 445-448, 1996.

- <sup>22</sup> R.J. Swaby, J.N. Ladd, *Transactions of Joint Meeting Comms.*, IV & V, Inter. Soc. Soil Sci., Palmerston North, New Zeland, 1962.
- <sup>23</sup> F.J. Sowden, H. Deuel, *Soils Sci.*, **91**, 44-48, 1961.
- <sup>24</sup> E.M. Thurman, "Isolation of soil and aquatic humic substances", en *Humic Substances and their Role in the Environment*, F.H. Frimmel, R.F. Christman (eds.), Wiley-Interscience, Chichester, 1988.
- <sup>25</sup> R.S. Swift, "Organic matter characterization", en *Methods of Soil Analysis. Part 3-Chemical Methods*, D.L. Sparks (ed.), SSSA Book Series; 5, Soil Sci. Soc. Am., Madison, 1996.
- <sup>26</sup> J. A. Leenheer, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 578-587, 1981.
- <sup>27</sup> M. Camps Arbestain, M.E. Barreal, F. Macías, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 464-473, 2002.
- <sup>28</sup> D Gondar, *Estudio de la Protonación y de la Complejación Metálica en Sustancias Húmicas Extraídas de una Turbera*. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 2003.
- <sup>29</sup> D. Gondar, R. López, S. Fiol, J.M. Antelo, F. Arce, *Geoderma*, **126**, 367-374, 2005.
- <sup>30</sup> J. Antelo, *Efecto de las Sustancias Húmicas en la Adsorción de Fosfato sobre Goetita*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 2004.
- <sup>31</sup> J.C. Lobartini, K.H. Tan, L.E. Asmussen, R.A. Leonard, D. Himmelsbach, A.R. Gingle, *Geoderma*, **49**, 241-254, 1991.
- <sup>32</sup> C. Steelink, "Implications of elemental characteristics of humic substances", en *Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Geochemistry, Isolation and Characterization*, G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy (eds.), Wiley-Interscience, New York, 1985.
- <sup>33</sup> J.A. Rice, P. MacCarthy, *Org. Geochim. Acta*, **48**, 2045-2051, 1984.
- <sup>34</sup> K. Kumada, *Chemistry of Soil Organic Matter*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- <sup>35</sup> M. Schnitzer, "Humic substances: chemistry and reactions", en *Soil Organic Matter*, M. Schnitzer, S.U. Khan (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1978.
- <sup>36</sup> D.W. van Krevelen, *Fuel*, **29**, 269, 1961.
- <sup>37</sup> A.J. Simpson, B.E. Watt, C.L. Graham, M.H.B. Hayes, "Humic substances from Podzols under oak forest and a cleared forest site I. Isolation and characterization", en *Humic Substances, Peats and Sludges: Health and Environmental Aspects*, M.H.B. Hayes, W.S. Wilson (eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997.
- <sup>38</sup> M. Schnitzer, "Characterization of humic constituents by spectroscopy", en *Soil Biochemistry*, A.D. McLaren, J. Skujins (eds.), Marcel Dekker, New York, 1971.
- <sup>39</sup> Y. Chen, N. Senesi, M. Schnitzer, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, **41**, 352-358, 1977.

- <sup>40</sup> M.M. Kononova, *Soil Organic Matter*, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- <sup>41</sup> Y-P. Chin, G. Aiken, E. O'Loughlin, *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 1853-1858, 1994.
- <sup>42</sup> F.J. Stevenson, J.H.A. Butler, "Chemistry of humic acids and related pigments", en *Organic Geochemistry*, G. Eglinton, M.T.J. Murphy (eds.), Springer-Verlag, New York, 1969.
- <sup>43</sup> F.J. Stevenson, K.M. Goh, *Soil Sci.*, **113**, 334-345, 1972.
- <sup>44</sup> F.J. Stevenson, *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, J. Wiley & Sons, New York, 1982.
- <sup>45</sup> N. Cardellicchio, A. Palma, N. Montemurro, P. Ragone, "Humic and fulvic acids in marine sediments in the Ionian sea (Italy)", en *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*, N. Senesi, T. M. Miano (eds.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.
- <sup>46</sup> C. Preston, *Soil Sci.*, **161**, 144-166, 1996.
- <sup>47</sup> R.L. Malcolm, "Application of solid-state <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy to geochemical studies of humic substances", en *Humic Substances II: in Search of Structure*, M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm, R.S. Swift (eds.), J. Wiley & Sons, New York, 1989.
- <sup>48</sup> I. Christl, H. Knicker, I. Kögel-Knabner, R. Kretschmar, *Eur. J. Soil Sci.*, **51**, 617-625, 2000.
- <sup>49</sup> P. Conte, A. Piccolo, B. Van Lagen, P. Buurman, P.A. Jager, *Geoderma*, **80**, 327-338, 1997.
- <sup>50</sup> P.G. Hatcher, M. Schnitzer, L.W. Dennis, G.E. Maciel, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 1089-1094, 1981.
- <sup>51</sup> M.S. Mills, E.M. Thurman, J. Ertel, K.A. Thorn, "Organic geochemistry and sources of natural aquatic foams", en *Humic and Fulvic Acids. Isolation, Structure and Environmental Role*, J. S. Gaffney, N.A. Marley, S.B. Clark (eds.), ACS Symposium series N° 651, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1996.
- <sup>52</sup> P.W. Linder, R.G. Torrington, D.R. Williams, *Analysis Using Glass Electrodes*, Open University Press, New York, 1984.
- <sup>53</sup> R. López, S. Fiol, J.M. Antelo, F. Arce, *Anal. Chim. Acta*, **434**, 105-112, 2001.
- <sup>54</sup> C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, E. Tipping, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2049-2059, 2001.
- <sup>55</sup> I. Christl, R. Kretschmar, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2505-2511, 2001.
- <sup>56</sup> J.C.M. de Wit, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2005-2014, 1993.
- <sup>57</sup> M.F. Benedetti, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1805-1813, 1996.
- <sup>58</sup> M.J. Avena, L.K. Koopal, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **217**, 37-48, 1999.
- <sup>59</sup> E.M. Perdue, C.R. Lytle, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 654-660, 1983.
- <sup>60</sup> D.A. Dzombak, W. Fish, F.M.M. Morel, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 669-675, 1986.
- <sup>61</sup> R. Sips, *J. Chem. Phys.*, **16**, 490-495, 1948.
- <sup>62</sup> R. Sips, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1024-1026, 1950.

- <sup>63</sup> J. Tóth, W. Rudzinski, A. Waksmundzki, M. Jaroniec, S. Sokolowski, *Acta Chim. Hung.*, **82**, 11-21, 1974.
- <sup>64</sup> E. Tipping, M.A. Hurley, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3627-3641, 1992.
- <sup>65</sup> B.M. Bartschat, S.E. Cabaniss, F.M.M. Morel, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 284-294, 1992.
- <sup>66</sup> J.C.M. de Wit, W.H. van Riemsdijk, M.M. Nederlof, D.G. Kinniburgh, L.K. Koopal, *Anal. Chim. Acta*, **232**, 189-207, 1990.
- <sup>67</sup> J.A. Marinsky, S. Gupta, P. Schindler, *J. Colloid Interface Sci.*, **89**, 401-411, 1982.
- <sup>68</sup> J.A. Marinsky, J.H. Ephraim, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 349-354, 1986.
- <sup>69</sup> D.G. Kinniburgh, C.J. Milne, M.F. Benedetti, J.P. Pinheiro, J. Filius, L.K. Koopal, W.H. van Riemsdijk, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1687-1698, 1996.
- <sup>70</sup> J.C.M. de Wit, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2015-2022, 1993.
- <sup>71</sup> J.C.M. de Wit, *Proton and Metal Ion Binding to Humic Substances*, Ph. D. Thesis, Wageningen University, 1992.
- <sup>72</sup> D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, M. Borkovec, M.F. Benedetti, M.J. Avena, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **151**, 147-166, 1999.
- <sup>73</sup> S. Fiol, R. López, A. Ramos, J.M. Antelo, F. Arce, *Anal. Chim. Acta*, **385**, 443-449, 1999.
- <sup>74</sup> J.L. Carballeira, *Desarrollo de un Modelo de Complejación de Cationes Metálicos por Sustancias Húmicas*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 1997.

# Capítulo 3 : Interacción de Pesticidas Orgánicos con Sustancias Húmicas

El interés científico acerca del destino de los pesticidas orgánicos sintéticos se remonta a los comienzos de su utilización. El extendido uso de pesticidas orgánicos en agricultura, ha llevado a la necesidad de realizar estudios sobre la interacción y retención de los mismos por los componentes del suelo. La retención es uno de los procesos clave que va a afectar al destino de estos compuestos orgánicos en medios naturales, y se refiere principalmente a procesos de adsorción, pero también incluye la absorción por parte de la matriz del suelo, así como en plantas y microorganismos presentes en él. Los procesos de retención van a influir en gran medida sobre los fenómenos de transporte a la atmósfera y a aguas superficiales y subterráneas y por tanto es uno de los principales factores que afectan en gran medida a la eficacia de la aplicación de pesticidas en suelos. Los contaminantes orgánicos, como son los pesticidas orgánicos, pueden estar tanto en disolución, como adsorbidos sobre los diferentes componentes del suelo, o formando asociaciones con coloides de dicho medio, influyendo en la actividad, biodisponibilidad y degradación de dichos contaminantes<sup>1,2,3</sup>.

La adsorción de pesticidas sobre los coloides presentes en el suelo va a estar generalmente gobernada por el contenido en materia orgánica de dicho medio<sup>4,5</sup>. Se ha observado que existe una buena correlación entre el contenido en carbono orgánico de un suelo y la adsorción de un elevado número de pesticidas. Debido a la complejidad química y estructural de la materia orgánica del suelo, es muy difícil asegurar qué mecanismos son responsables de la interacción de un determinado pesticida en suelos ricos en materia orgánica. Sin embargo, se pueden hacer generalizaciones teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas y estructurales de dichos pesticidas. Los mecanismos responsables de su adsorción por la materia orgánica, pueden incluir interacciones electrostáticas, enlace de hidrógeno, mecanismos de transferencia de carga, interacciones de van der Waals, etc. Estos mecanismos suelen producirse simultáneamente y su competencia determinará el destino de los pesticidas en el medio<sup>6,7</sup>. El tipo de interacción que tenga lugar entre las sustancias húmicas y los pesticidas va a depender de las propiedades moleculares del contaminante, como son su polaridad, su posible ionización y/o sus características hidrófobas, y también de las características de las sustancias húmicas, como son su estructura molecular, accesibilidad de los diferentes grupos funcionales que poseen, etc.<sup>6,8</sup>. Las sustancias húmicas contienen estructuras polares con grupos carboxílicos y fenólicos, y por otra parte poseen estructuras hidrófobas, con cadenas alquílicas y aromáticas y ambos tipos de estructuras son propicias para la adsorción de moléculas orgánicas<sup>9</sup>. Este tipo de posiciones pueden estar orientadas de

diferente manera en la superficie o en el interior de la macromolécula dependiendo de las condiciones del medio, como son por ejemplo el pH y la fuerza iónica<sup>6,10</sup>. Si bien se han realizado diversos estudios para dilucidar los mecanismos de interacción el hecho de que la materia orgánica del suelo no sea un sistema homogéneo, hace que un estudio riguroso de su interacción con pesticidas orgánicos requiera utilizar una fracción definida de las sustancias húmicas. Existen en la bibliografía trabajos sobre la adsorción de sustancias húmicas y pesticidas<sup>11,12,13,14</sup>, pero hay escasos estudios acerca de la influencia que tienen las diferentes fracciones de un mismo suelo<sup>15,16,17</sup>. Un mejor entendimiento de la interacción entre dichos contaminantes y las diferentes fracciones de las sustancias húmicas puede aportar información útil sobre el comportamiento de los pesticidas en medios naturales.

En lo que concierne a los pesticidas, dependiendo de su estructura molecular, van a diferir en gran medida en cuanto a su afinidad por la materia orgánica del suelo. Los pesticidas catiónicos podrían en principio ser los más fuertemente complejados por las sustancias húmicas a través de una reacción de intercambio catiónico con los grupos ácidos de dichas sustancias. Este hecho es muy importante desde el punto de vista de la contaminación del suelo, ya que la molécula adsorbida no será fácilmente desorbida, degradada o atacada por microorganismos<sup>18</sup>. En el caso de los pesticidas aniónicos, cuando el pH del medio tiene un valor cercano al  $pK_a$  de dicho contaminante, éste va a estar en una fracción significativa bajo forma molecular. De esta manera se reducen las repulsiones entre el pesticida y los grupos ácidos ionizados de las sustancias húmicas<sup>19</sup> y se favorecen las interacciones hidrófobas entre la forma molecular del pesticida y la fracción húmica.

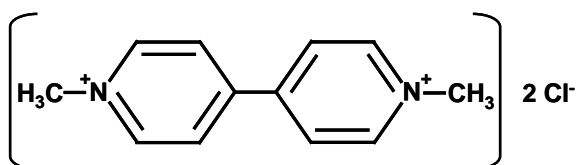
En el presente trabajo se llevaron a cabo experimentos de adsorción empleando dos tipos distintos de pesticidas orgánicos: un herbicida catiónico, paraquat y un herbicida aniónico, MCPA, y las dos fracciones de las sustancias húmicas: ácido fúlvico y ácido húmico. De este modo se pretende estudiar las diferencias en las interacciones, dependiendo del tipo de pesticida utilizado y por tanto del tipo de interacción que primará en cada caso, y comparar además dicha interacción con estas dos fracciones de la materia orgánica del suelo. Por otra parte para comprobar como afectan las condiciones del medio a dicho proceso de adsorción, los experimentos se realizaron a diferentes valores de pH y fuerza iónica. Para finalizar este análisis de la interacción entre pesticidas orgánicos y sustancias húmicas, se realizaron experimentos de adsorción en presencia de un catión mayoritario en medios naturales, como es el ion  $Ca^{2+}$ , para comprobar como afecta su presencia a dichos procesos de

adsorción, con lo que se tendrá a una visión más realista de la disponibilidad de contaminantes orgánicos en medios naturales.

### 3.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS PESTICIDAS

#### 3.1.1 Paraquat

El herbicida paraquat (PQ) o dicloruro de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio hidratado ( $C_{12}H_{14}N_2Cl_2 \cdot H_2O$ ), PESTANAL (Pesticide Analytical Solution Model), también conocido como metil viológeno, fue suministrado por Aldrich con un porcentaje de pureza del 98%. Se presenta como un sólido cristalino, incoloro y es incompatible con agentes extremadamente oxidantes. En la Figura 3.1 se muestra la estructura molecular de este herbicida catiónico.



**Figura 3.1.** Estructura molecular del paraquat.

El paraquat es un herbicida no selectivo, es decir, ataca y mata las partes verdes de la planta con las que entra en contacto; no sistémico, es decir, no ataca las raíces ni se desplaza libremente dentro de la planta y además es un herbicida de contacto, necesita tener contacto con el follaje que destruye. Por todo ello el paraquat, que es uno de los herbicidas bipiridínicos más activos, se ha utilizado ampliamente para una gran diversidad de cultivos en diferentes países, como en cultivos de plantación (plátano, palma de coco, café, palma de aceite, caucho, etc.), cítricos, manzanas, ciruelas, vid y te, como desecante en cultivos de patata, piña, caña de azúcar, girasol y como defoliante del algodón. Además, se utiliza para eliminar malas hierbas en terrenos sin cultivar (zonas industriales, vías de ferrocarril, laterales de carreteras) y para controlar el crecimiento de malas hierbas en sistemas acuáticos<sup>20,21</sup>.

Este pesticida amónico cuaternario se utiliza frecuentemente como herbicida debido a su excelente acción en el interior de las células de las vegetales<sup>22</sup>, interfiriendo con el proceso de fotosíntesis, y por que es un herbicida de acción rápida. Sin embargo, está considerado como uno de las

sustancias más tóxicas si se ingiere<sup>23</sup>. Por ello y dado que existen numerosos casos de detección de paraquat en sistemas acuáticos<sup>22,24</sup>, su determinación y control son de la mayor relevancia.

El paraquat se ioniza y disuelve rápidamente en agua bajo la forma de catión orgánico divalente. Es un compuesto no volátil<sup>25</sup>, estable en disoluciones ácidas y neutras pero se descompone a valores de pH superiores a 12.

El dicloruro de paraquat se comporta como un electrolito fuerte en disolución, por tanto no es relevante hacer consideraciones de constantes de disociación. Además, debido a su gran solubilidad en agua, las interacciones hidrófobas no serán de gran importancia. En cuanto a su estabilidad, es importante tenerla en cuenta cuando se habla de especies adsorbidas, debido a que cualquier proceso de descomposición puede llevar a una sobreestimación de la adsorción. Sin embargo, este herbicida tiene una marcada estabilidad química tanto en disolución acuosa como adsorbido<sup>26,27</sup>.

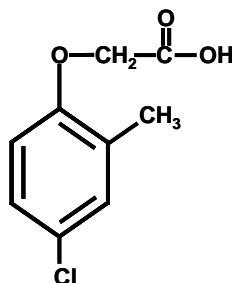
Debido a su carácter catiónico, el paraquat puede interactuar con los grupos ácidos de las sustancias húmicas a través de un mecanismo de intercambio catiónico<sup>28,29</sup> y de ahí la relevancia del estudio de la interacción entre ambas sustancias.

### 3.1.2 MCPA

El herbicida MCPA o ácido (2-metil-4-clorofenoxi)acético, se presenta generalmente en forma de sal inorgánica, amina o éster. En este trabajo se empleó una sal de sodio ( $C_9H_8ClO_3Na$ ), PESTANAL, suministrado por Riedel-de Haën con un grado de pureza del 98,7 %. Se presenta como un sólido de color blanco, la solubilidad en agua a temperatura ambiente es de 825 mg L<sup>-1</sup> y tiene un valor de pK<sub>a</sub> de su grupo carboxílico entre 3,07-3,14. En la Figura 3.2 se muestra la estructura molecular de este herbicida aniónico.

Los herbicidas de la familia de los ácidos fenoxiacéticos, como es el caso del MCPA, son herbicidas hormonales, es decir actúan en la planta simulando hormonas del crecimiento. Se translocan con facilidad y actúan de forma sistémica en las plantas y por ello alteran el desarrollo y crecimiento de las mismas. Se emplean principalmente para controlar las malas hierbas dicotiledóneas en cultivos de gramíneas y también en cultivos leñosos. Este tipo de herbicida se utiliza frecuentemente en España debido a su bajo coste y a su alta selectividad<sup>30,31</sup>. A pesar de que su toxicidad es moderada comparada

con pesticidas organofosforados u organoclorados, es crucial monitorizar sus residuos, especialmente en aguas y suelos, ya que pueden afectar irreversiblemente al sistema nervioso cuando se adsorbe a través de la piel y una inhalación prolongada del producto puede causar mareos y problemas respiratorios<sup>32</sup>.



**Figura 3.2.** Estructura molecular del MCPA.

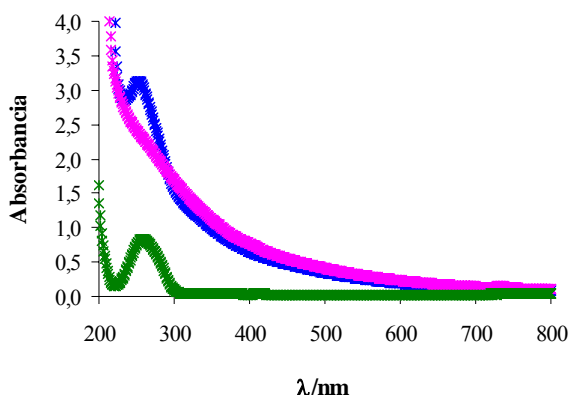
El MCPA se degrada fácilmente por la acción de microorganismos del suelo, especialmente en ambientes húmedos y cálidos, dando lugar a metabolitos de tipo fenólico (2-metil-4-clorofenol), que son compuestos más dañinos que los fenoxiácidos. Por tanto estos compuestos fenólicos están incluidos en la lista de contaminantes prioritarios de la Comunidad Europea y en la U.S. Environmental Protection Agency (EPA)<sup>33</sup>.

A pesar de que este tipo de herbicida se utiliza en forma de sal o éster, sufre procesos de hidrólisis y en suelos se va a encontrar en su forma ácida, por lo que su comportamiento en suelos (solubilidad, adsorción-desorción, resistencia química y biodegradación) va a estar determinado por dicha estructura química. El MCPA contiene un grupo carboxílico que será el principal responsable de su relativamente alta actividad<sup>34</sup>. Por otra parte, contiene una estructura lipofílica fenólica (Figura 3.2), y por tanto el MCPA se convierte en una sustancia modelo para estudiar procesos de adsorción-desorción en suelos pudiendo experimentar tanto interacciones polares como hidrófobas<sup>35,36,37</sup>.

### 3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El primer problema que se plantea al estudiar la interacción entre pesticidas orgánicos y sustancias húmicas es la medida de la concentración del pesticida. Tanto el paraquat como el MCPA adsorben en la región ultravioleta, el paraquat presenta un máximo de absorción a 257 nm y el MCPA

tiene un máximo a 279 nm y otro más intenso a 228 nm (en el Apéndice II.a se muestran los espectros de ambas sustancias). El hecho de que las sustancias húmicas presenten una elevada absorbancia tanto en la región visible como en la ultravioleta, impide que se pueda utilizar directamente una técnica espectrofotométrica para la medida de la concentración del pesticida adsorbido debido a problemas de solapamiento de las bandas de ambas sustancias como se muestra en la Figura 3.3. Por tanto, se hace necesaria una extracción o separación previa para determinar el pesticida libre en disolución.



**Figura 3.3.** Espectros UV-vis de los reactivos.

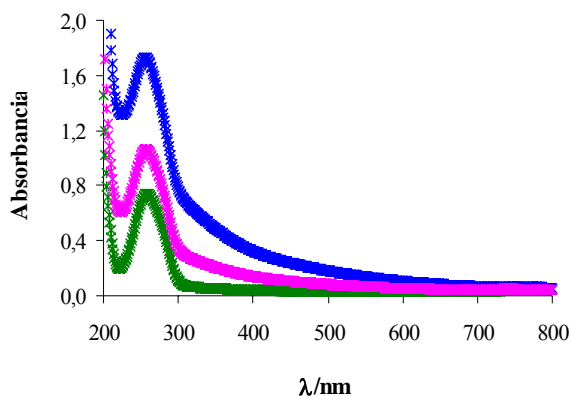
(\*) Complejo AH-Paraquat; (\*) Ácido Húmico; (\*) Paraquat.

Si bien la extracción es un proceso fundamental cuando se habla de análisis de residuos de pesticidas, pudiendo hacerse uso de la extracción en fase sólida (SPE)<sup>38</sup>, microextracción en fase sólida (SPME)<sup>39</sup>, extracción acuosa<sup>40</sup>, etc. En estudios de interacción de pesticidas con sustancias húmicas, o materia orgánica en general, se han utilizado con resultado satisfactorio diversas técnicas de separación, como son la centrifugación<sup>18,41,42,43</sup> y ultracentrifugación<sup>44,45,46</sup>, cromatografía en capa fina<sup>47</sup> y diálisis<sup>13,16,46,48,49</sup>, entre otras.

El problema que plantea la utilización de la cromatografía en capa fina para el estudio de la adsorción de pesticidas orgánicos sobre sustancias húmicas es la utilización de disolventes orgánicos, por lo que los resultados obtenidos no se pueden relacionar directamente con las interacciones que tienen lugar en medios naturales, y por ello hoy día se intenta aplicar esta técnica con disolventes acuosos para acercarse más a condiciones naturales<sup>50</sup>. Por otra parte la centrifugación como técnica de separación de sustancias húmicas y pesticidas orgánicos, es aplicable cuando se trabaja con suspensiones sólidas de sustancia húmica, es decir en el caso de utilizar altas concentraciones de materia orgánica<sup>18,41</sup> (1000-2500 mg L<sup>-1</sup>). Por el contrario mediante esta técnica no se puede separar el ácido

húmico en disolución del pesticida, por tanto, cuando se pretende trabajar a bajas concentraciones de sustancia húmica la centrifugación es ineficaz.

En un principio en este trabajo se intentó utilizar la filtración como técnica de separación del pesticida elegido, empleando para ello membranas de celulosa Millipore de tamaño de poro de 0,1  $\mu\text{m}$ . En la Figura 3.4 se muestran los espectros del complejo PQ-AH sin filtrar y filtrando a través de la membrana de celulosa y se comparan con el espectro del paraquat para tener una referencia del espectro del pesticida sin influencia del húmico.



**Figura 3.4.** Efecto de la filtración sobre los espectros UV-vis de las especies reaccionantes. (\*) Complejo PQ-AH sin filtrar; (\*) Complejo PQ-AH filtrado con membrana de 0,1  $\mu\text{m}$ ; (\*) Paraquat.

Se puede observar que a pesar de que la membrana de 0,1  $\mu\text{m}$  retiene gran cantidad de sustancia húmica, no elimina totalmente su interferencia. Por tanto se optó por hacer pruebas de separación entre ambas sustancias aplicando como técnica de separación la diálisis.

### 3.2.1 Experimentos de Diálisis

La diálisis es un proceso de separación de sustancias en disolución basado en un gradiente de concentración y en las diferentes velocidades de difusión de las sustancias presentes a través de una membrana semipermeable. Esta técnica se emplea para retener moléculas de gran tamaño mientras que las de menor tamaño difundirán libremente a través de la membrana, fluirán desde la zona de concentración más alta hacia la de menor concentración, con lo que al cabo de cierto tiempo se habrán igualado las concentraciones en ambos lados de la membrana.

En este trabajo se utilizaron membranas de celulosa regenerada (Spectra/Por) con un tamaño de poro de 1000 Da y un diámetro de membrana de 18 mm. Las membranas se conservan en una

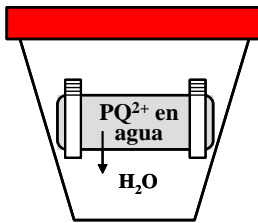
disolución de azida sódica al 0,1% que actúa como bactericida. Para cerrar las membranas es necesario utilizar cierres de tamaño superior al menos en 4 mm al diámetro de la membrana para asegurar su correcto sellado, por ello se utilizaron pinzas de diálisis de polipropileno de 23 mm (Spectra/Por).

Debido a las diferencias existentes en los pesos moleculares de las especies a separar (Ácido húmico =  $3261 \text{ g mol}^{-1}$ , Ácido fúlvico =  $2148 \text{ g mol}^{-1}$ , PQ =  $257,17 \text{ g mol}^{-1}$ , MCPA =  $222,6 \text{ g mol}^{-1}$ ) es de suponer que los pesticidas orgánicos pasen libremente a través de la membrana, al contrario que las sustancias húmicas que quedarán retenidas. Para comprobar la efectividad de la membrana se realizaron una serie de pruebas de diálisis con las sustancias húmicas y con los pesticidas orgánicos por separado para así analizar si hay una correcta difusión de los pesticidas a través de la membrana y una buena retención de las sustancias húmicas.

### 3.2.1.a Diálisis de paraquat

Para realizar los experimentos de diálisis del paraquat se hicieron una serie de pruebas para optimizar la difusión de dicho pesticida a través de la membrana.

Primero se introdujo un volumen de 4 mL de una disolución acuosa de una determinada concentración del pesticida en el interior de la membrana de diálisis, la cual se introdujo en un recipiente de polietileno que contenía 60 mL de agua bidestilada (Prueba I). Los volúmenes fueron



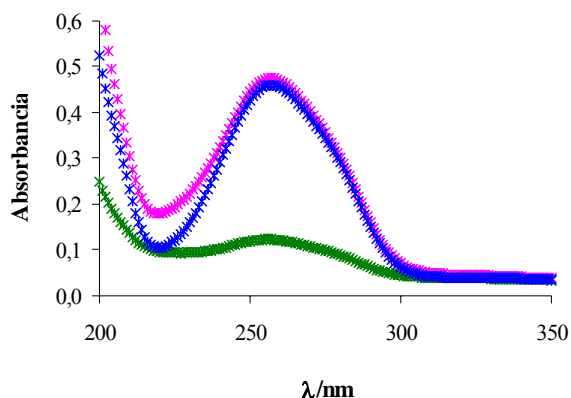
escogidos de manera que la disolución del interior de la membrana sea suficiente para poder realizar la medida espectrofotométrica y el volumen del recipiente de forma que cubra totalmente a la membrana de diálisis. Para favorecer la difusión del paraquat a través de la membrana, se introduce en el recipiente una barra agitadora y se coloca este sistema sobre un agitador magnético (Poly 15, Variomag) manteniendo una

agitación constante.

Se realizaron varios experimentos en estas condiciones para comprobar la efectividad de la difusión a diferentes tiempos. Una vez que se retira la membrana de diálisis del recipiente se mide la absorbancia del pesticida en el interior y en el exterior de la membrana con un espectrofotómetro

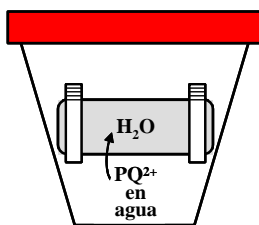
Ultravioleta-visible JASCO V-530, para comprobar si finalizó el proceso de diálisis a los tiempos considerados.

Siguiendo este método de diálisis, el tiempo de equilibrio necesario para igualar las absorbancias de pesticida a ambos lados de la membrana sería muy elevado ya que a las tres horas de diálisis casi todo el paraquat permanece dentro de la membrana, como se muestra en la Figura 3.5, quizás debido al hecho de que el volumen del interior de la membrana (en el que se encuentra el paraquat) es muy pequeño con respecto al volumen de fuera (al que tiene que pasar el pesticida) y por tanto es necesario más tiempo para que se igualen las concentraciones de pesticida a ambos lados de la membrana.

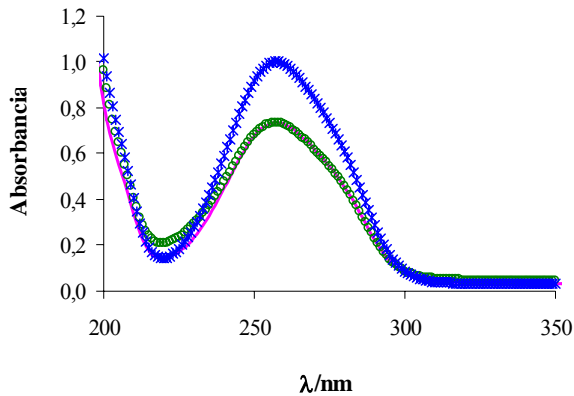


**Figura 3.5.** Espectros UV-vis de PQ después de realizar las pruebas de diálisis (Prueba I):  
 (\* PQ sin dializar; (\*) PQ dentro de la membrana; (\*) PQ fuera de la membrana de diálisis.

Por tanto se optó por modificar el método de separación en cuanto a la ubicación de las disoluciones. Se introdujeron 60 mL de la disolución acuosa de pesticida en el recipiente (fuera de la membrana) de forma que tenga que pasar al interior de la membrana (4 mL de agua bidestilada) hasta igualarse las concentraciones en ambos lados (Prueba II). Se realizaron varios experimentos para medir la cantidad de paraquat que se difunde a diferentes tiempos. De esta manera a partir de las cuatro horas y media se alcanza el equilibrio, tal como se muestra en la Figura 3.6. Sin embargo, con este método no se obtiene una recuperación completa del pesticida, la concentración de paraquat medida dentro y fuera de la membrana no supera el 70 % del pesticida inicial añadido, quizás debido a problemas de adsorción en las paredes de la membrana.



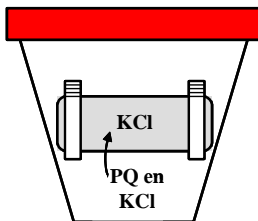
Por tanto se optó por modificar el método de separación en cuanto a la ubicación de las disoluciones. Se introdujeron 60 mL de la disolución acuosa de pesticida en el recipiente (fuera de la membrana) de forma que tenga que pasar al interior de la membrana (4 mL de agua bidestilada) hasta igualarse las concentraciones en ambos lados (Prueba II). Se realizaron varios experimentos para medir la cantidad de paraquat que se difunde a diferentes tiempos. De esta manera a partir de las cuatro horas y media se alcanza el equilibrio, tal como se muestra en la Figura 3.6. Sin embargo, con este método no se obtiene una recuperación completa del pesticida, la concentración de paraquat medida dentro y fuera de la membrana no supera el 70 % del pesticida inicial añadido, quizás debido a problemas de adsorción en las paredes de la membrana.



**Figura 3.6.** Espectros UV-vis de PQ después de realizar las pruebas de diálisis (Prueba II): (\*) PQ sin dializar; (—) PQ dentro de la membrana; (○) PQ fuera de la membrana de diálisis.

La última prueba consistió en realizar el experimento manteniendo la fuerza iónica constante en ambos lados de la membrana ya que los experimentos de adsorción se realizarán en presencia de electrolito inerte. Además se comprobará si de esta manera se obtiene una buena recuperación del pesticida.

Se introdujeron 60 mL de la disolución de pesticida ( $4,3 \cdot 10^{-5}$  mM) en cloruro potásico (0,02 M)

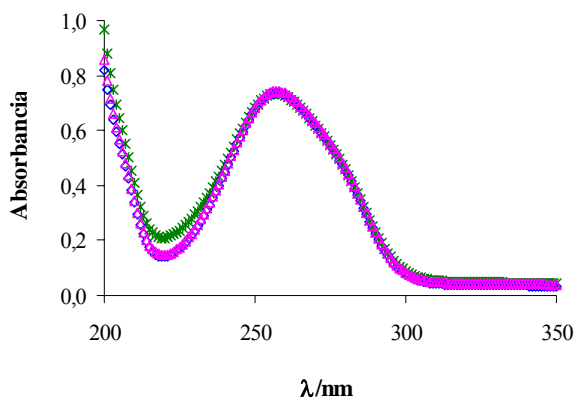


en el recipiente (fuera de la membrana) y 4 mL de KCl de la misma concentración en el interior de la membrana para tener la misma fuerza iónica en todo el sistema (Prueba III). Se eligió como electrolito KCl ya que no presenta absorción en el ultravioleta, a diferencia del  $\text{KNO}_3$ , para evitar interferencias con los pesticidas estudiados. Debido al cambio de electrolito con respecto al empleado en las valoraciones ácido-base de

las sustancias húmicas, se comprobó que no hay variación en dichas valoraciones al realizarlas con KCl (Apéndice I.j), es decir, que el cambio de electrolito no afecta a las propiedades ácido-base de las sustancias húmicas.

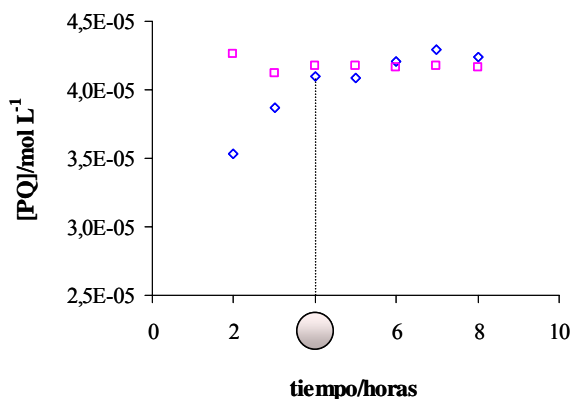
Se realizaron varios experimentos en estas condiciones para poder cuantificar el estado del proceso de diálisis a diferentes tiempos. De esta manera se consiguió optimizar el proceso de diálisis para el paraquat, de forma que a partir de las cuatro horas se igualan las concentraciones a ambos lados de la membrana y además las concentraciones de pesticida coinciden con la concentración inicial añadida.

En la Figura 3.7 se muestran los espectros de las medidas de paraquat realizadas dentro y fuera de la membrana para un tiempo de diálisis de cuatro horas siguiendo este procedimiento, así como el espectro del pesticida sin dializar a la concentración en la que fue realizado el experimento de diálisis. Se puede observar que los tres espectros son idénticos, es decir que las concentraciones dentro y fuera de la membrana se igualaron y que la recuperación del pesticida es del 100 %.



**Figura 3.7.** Espectros UV-vis de PQ después de realizar las pruebas de diálisis (Prueba III):  
 (◇) PQ sin dializar; (△) PQ dentro de la membrana; (\*) PQ fuera de la membrana de diálisis.

Se realizaron distintos calibrados empleando para ello disoluciones de paraquat a distintos valores de fuerza iónica y pH del medio y se comprobó que los parámetros del calibrado no varían con las condiciones experimentales (Apéndice II.b) y por tanto a lo largo del trabajo los calibrados se realizarán con disoluciones acuosas de paraquat, en ausencia de electrolito, independientemente de las condiciones en las que se esté trabajando.



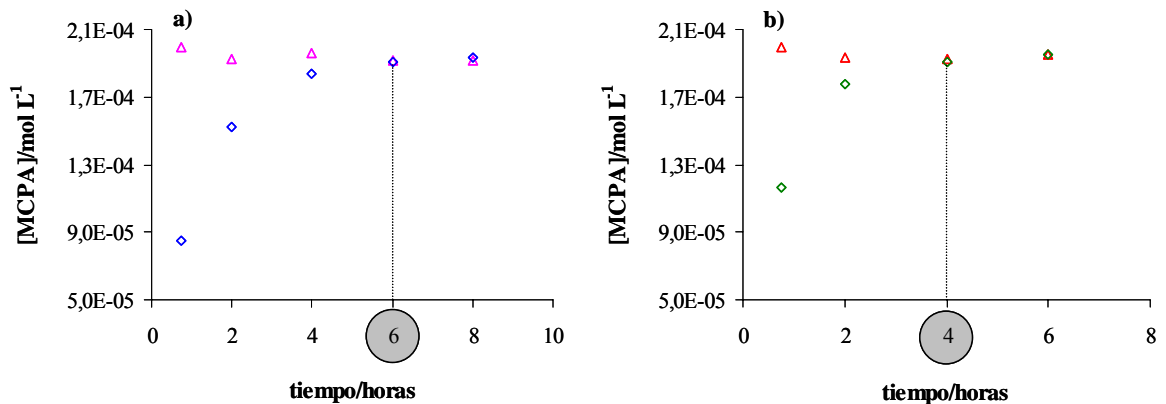
**Figura 3.8.** Determinación del tiempo de diálisis para el paraquat.  
 $I = 0,02 \text{ M}$ ,  $[PQ] = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .  
 (□) [PQ] fuera de la membrana de diálisis;  
 (◇) [PQ] dentro de la membrana de diálisis.

Para poder visualizar la evolución del proceso de diálisis con el tiempo, en la Figura 3.8 se representa la concentración de paraquat en ambos lados de la membrana a diferentes tiempos. Se puede observar que inicialmente la concentración en el exterior de la membrana es mayor que en el interior, hasta que a las cuatro horas de diálisis se igualan las concentraciones a ambos lados de la membrana.

### 3.2.1.b Diálisis de MCPA

Una vez optimizado el experimento de diálisis del paraquat, se siguió el mismo procedimiento con el MCPA para determinar el tiempo necesario para la difusión de este pesticida. Además, para comprobar como afecta la fuerza iónica a este proceso, se realizó el experimento a las dos fuerzas iónicas a las que se realizarán los experimentos de adsorción de las sustancias húmicas con los pesticidas orgánicos ( $0,02$  y  $8 \cdot 10^{-3}$  M). Para transformar las absorbancias medidas en concentraciones se utiliza el calibrado previamente realizado, y de la misma forma que en el caso del paraquat se realizaron calibrados con MCPA en ausencia y presencia de electrolito y a diferentes fuerzas iónicas y valores de pH, en los que se comprobó que las condiciones experimentales no afectan a los parámetros de calibrado del pesticida en disolución (Apéndice II.b).

En la Figura 3.9 se muestra la evolución del proceso de diálisis de MCPA con el tiempo a las dos fuerzas iónicas de trabajo y para una concentración de pesticida  $1,93 \cdot 10^{-4}$  M.



**Figura 3.9.** Determinación del tiempo de diálisis para el MCPA: a) Fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-3}$  M; b) Fuerza iónica  $0,02$  M. (◇) MCPA dentro de la membrana de diálisis; (Δ) MCPA fuera de la membrana de diálisis.

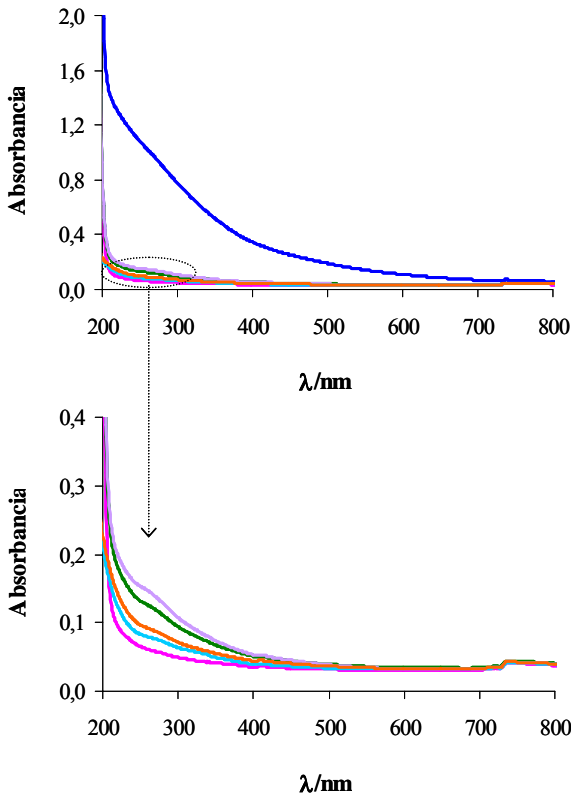
Se observa que a la fuerza iónica más alta (0,02 M), a las cuatro horas de diálisis, se igualan las concentraciones de MCPA en el interior y exterior de la membrana. Sin embargo para la fuerza iónica más baja ( $8 \cdot 10^{-3}$  M) a las cuatro horas de diálisis no se completó totalmente el proceso, siendo más seguro en este caso considerar seis horas como tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de diálisis de este pesticida.

### 3.2.1.c Diálisis del ácido húmico

Una vez encontradas las condiciones para una completa difusión de los pesticidas orgánicos a las diferentes fuerzas iónicas de trabajo, es necesario comprobar la eficacia de la membrana de diálisis en cuanto a la retención de la materia orgánica natural. La dinámica del experimento es la misma que la seguida en los experimentos de diálisis de paraquat y MCPA.

Se realizaron experimentos de diálisis para una concentración de ácido húmico de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  y diferentes condiciones experimentales (tiempo de diálisis, concentración de electrolito) para comprobar como afectan al proceso de diálisis. La concentración de ácido húmico que difundió hacia el interior de la membrana se mide espectrofotométricamente a 257 nm, longitud de onda a la que absorbe el paraquat.

En la Figura 3.10 se muestran los espectros de la disolución contenida en el interior de la membrana de diálisis y el espectro de la disolución de húmico sin dializar a la misma concentración. Se incluye el espectro de la disolución de KCl (0,02 M), para comparar las medidas realizadas en las disoluciones del interior de la membrana (el ácido húmico difundido) con lo que se obtendría si la membrana retuviese totalmente al ácido húmico. Se puede observar que parte de ácido húmico difunde a través de la membrana y que la cantidad, aunque es inferior en todos los casos al 10 % de su concentración (calculada mediante la ley de Lambert-Beer a la longitud de onda deseada), depende del tiempo de diálisis y de la presencia de electrolito en el medio de reacción. Por lo tanto cuando se realicen los experimentos de adsorción de los pesticidas orgánicos, si las medidas de pesticida libre se realizan mediante una técnica espectrofotométrica, será necesario cuantificar la cantidad de ácido húmico que difunde a través de la membrana para cada una de las condiciones de trabajo (pH, I, tiempo de diálisis y [AH]) y tener en cuenta su contribución a la absorbancia en las medidas realizadas. De esta forma se podrá obtener la absorbancia debida únicamente al pesticida libre en disolución.



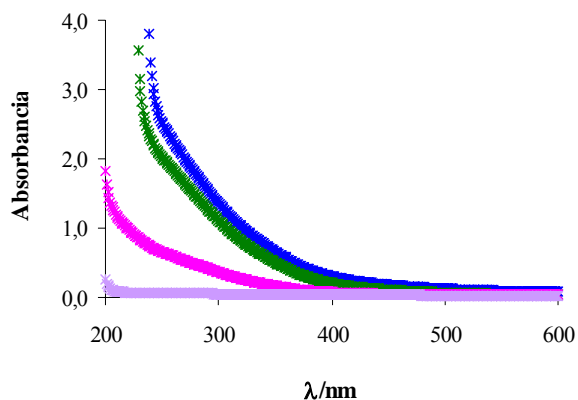
**Figura 3.10.** Espectros UV-vis del experimento de diálisis del AH.

- (—) AH 25 mg L<sup>-1</sup> sin dializar;
- (—) AH dentro, I = 0,02 M, 22 h de diálisis;
- (—) AH dentro, I = 0,02 M, 8 h de diálisis;
- (—) AH dentro, sin electrolito, 21 h de diálisis;
- (—) AH dentro, sin electrolito, 7 h de diálisis;
- (—) KCl 0,02 M.

### 3.2.1.d Diálisis del ácido fúlvico

Siguiendo la sistemática anterior, se realizaron experimentos de diálisis empleando la membrana de 1000 Da con una muestra de ácido fúlvico de concentración 100 mg L<sup>-1</sup>, fuerza iónica 8·10<sup>-3</sup> M (KCl), y a diferentes tiempos, para cuantificar la difusión del ácido fúlvico se difunde a través de la membrana. Para determinar la concentración de ácido fúlvico se realiza un calibrado previo. En este caso la membrana es menos eficaz que con el ácido húmico, ya que en las condiciones indicadas y para un tiempo de agitación de seis horas, aproximadamente un 20 % del ácido fúlvico se difunde a través de la membrana. A pesar de ello, es un método más eficaz que filtrar a través de membranas de celulosa de tamaño de poro de 0,1 μm que únicamente retienen un 10 % del fúlvico filtrado. En la Figura 3.11 se muestran los espectros de una disolución de ácido fúlvico de 100 mg L<sup>-1</sup>, filtrada con una membrana de celulosa de tamaño de poro de 0,1 μm y dializada mediante una membrana de 1000 Da durante seis horas. Se compara también con el espectro de la disolución de cloruro potásico con la que se mantiene

la fuerza iónica de trabajo para tener como referencia lo que se obtendría si no se difundiese ácido fúlvico.



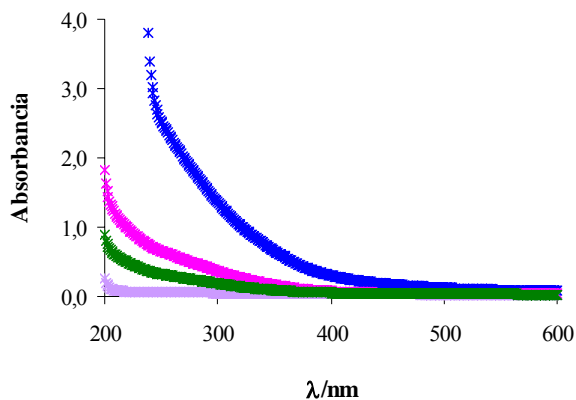
**Figura 3.11.** Comparación de la eficacia de los experimentos de filtración y diálisis del AF.

$$I = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

- (\*) AF 100 mg L<sup>-1</sup>; (\*) AF 100 mg L<sup>-1</sup> filtrado con membrana de 0,1 μm;
- (\*) AF dentro de la membrana, 6 horas de diálisis; (\*) KCl 8·10<sup>-3</sup> M.

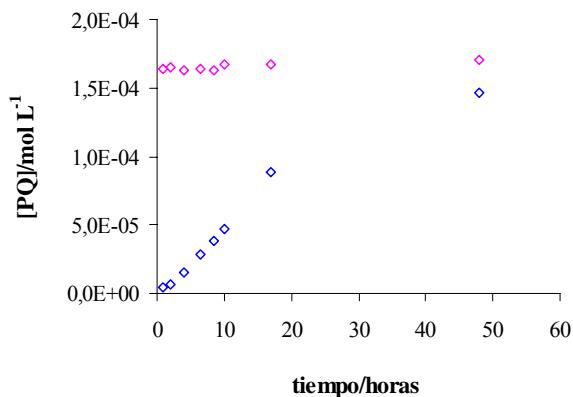
El hecho de que difunda una fracción mayor de ácido fúlvico que de ácido húmico, puede ser debido a las diferencias existentes en el peso molecular de ambas sustancias. El concepto de peso molecular en las sustancias húmicas se entiende como una distribución de pesos moleculares de forma que en su determinación se obtiene el valor del máximo de dicha distribución. Los ácidos fúlvicos poseen un menor peso molecular que los ácidos húmicos y por tanto será mayor la fracción de moléculas que poseen un peso molecular inferior a 1000 Da.

Se intentó mejorar la separación mediante diálisis en el caso del ácido fúlvico utilizando una membrana de éster de celulosa de tamaño de poro más pequeño (500 Da, 15 mm de diámetro, Spectra/Por), a través de la cual, teóricamente será menor la difusión de ácido fúlvico. En la Figura 3.12 se muestra el espectro de una disolución de ácido fúlvico de 100 mg L<sup>-1</sup> sin dializar, los espectros de las disoluciones del interior de las membranas de 1000 Da y 500 Da después de haber dializado una disolución de 100 mg L<sup>-1</sup> del ácido fúlvico durante seis horas y el espectro de cloruro potásico a la fuerza iónica de trabajo (8·10<sup>-3</sup> M). Se puede observar que a través de la membrana de 500 Da la difusión de ácido fúlvico es menor que con la de 1000 Da, ya que aproximadamente pasa a través de la membrana un 10 % del fúlvico. Teniendo en cuenta que en el caso de la membrana de diálisis de tamaño de poro de 1000 Da se difundía aproximadamente un 20 % del ácido fúlvico presente, la membrana de menor tamaño sería una buena opción para utilizar en la separación del pesticida libre del resto de las especies presentes en la disolución (complejo PQ-AF y ácido fúlvico libre en disolución).



**Figura 3.12.** Comparación de los experimentos de diálisis del AF con distintos tipos de membrana.  
 (\*) AF 100 mg L<sup>-1</sup>; (\*) AF dentro de la membrana (1000 daltons), 6 horas de diálisis;  
 (\*) AF dentro de la membrana (500 daltons), 6 horas de diálisis; (\*) KCl 8·10<sup>-3</sup> M.

El problema surgió cuando al comprobar la diálisis del paraquat empleando la membrana de 500 Da. En la Figura 3.13 se muestra la evolución del proceso de diálisis con el tiempo, para una disolución de paraquat 1,56·10<sup>-4</sup> M a fuerza iónica 8·10<sup>-3</sup> M. Se puede observar que a las 48 horas de diálisis aún no se igualaron las concentraciones de pesticida a ambos lados de la membrana. Por tanto, la mejora en el proceso de diálisis del ácido fúlvico con la membrana de de 500 Da se ve contrarrestada por el elevado tiempo necesario para que se igualen las concentraciones de paraquat utilizando este tipo de membrana, ya que la cantidad de materia orgánica que difunde a través de la membrana aumenta con el tiempo de diálisis (Figura 3.10).



**Figura 3.13.** Determinación del tiempo de diálisis para el PQ con la membrana de 500 Da.  
 $I = 8 \cdot 10^{-3} M$ .  
 (◇) [PQ] dentro de la membrana de diálisis;  
 (◇) [PQ] fuera de la membrana de diálisis.

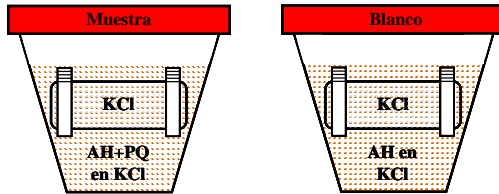
Por tanto, debido al tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de diálisis de paraquat a través de la membrana de 500 Da, se consideró que la mejor opción era utilizar para los experimentos de adsorción de pesticidas orgánicos con la muestra de ácido fúlvico, la membrana de 1000 Da.

### 3.2.2 Experimentos de Adsorción

Una vez optimizado el procedimiento de diálisis de las sustancias con las que se va a trabajar, el siguiente paso fue realizar un ensayo de adsorción paraquat-ácido húmico con el fin de establecer las condiciones experimentales más adecuadas para poder obtener las isotermas de adsorción. En primer lugar es necesario determinar el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción entre ambas sustancias. En la bibliografía se pueden encontrar diferencias significativas con respecto al tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio. Narine y Guy comprobaron que a las 3 horas de reacción entre paraquat y una muestra de ácido húmico, se alcanzaba el equilibrio de adsorción. Otros autores postulan que 24 horas es un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio entre herbicidas bipyridínicos y sustancias húmicas<sup>29,51,52</sup>. Sin embargo Damanakis et al.<sup>53</sup> observaron que se necesitaban 48 horas de agitación para alcanzar el equilibrio de adsorción entre paraquat y ácido húmico. Estas diferencias pueden ser debidas a que el tiempo de equilibrio de adsorción depende del grado de entrecruzamiento del material adsorbente. Cuando el grado de entrecruzamiento de las sustancias húmicas de suelos es bajo, el equilibrio se alcanza rápidamente, pero en condiciones en las que los adsorbentes presentan estructuras menos lineales el equilibrio se alcanza más lentamente ya que el adsorbato se difundirá con más dificultad a través de la matriz<sup>54</sup>. Debido a las diferencias estructurales que presentan las diferentes fracciones húmicas y en especial al efecto de las condiciones del medio sobre sus estructuras, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción pesticidas-SH variará con las condiciones en las que se realice el experimento, por lo que no se puede tomar como referencia ningún dato bibliográfico en cuanto al tiempo de adsorción entre estas sustancias y es necesario determinarlo. En el presente trabajo el problema de estudiar la evolución de la adsorción con el tiempo se complica como consecuencia de la utilización de la diálisis como método de separación, ya que como mínimo se tendrá que dejar un tiempo de adsorción superior al requerido por el paraquat para equilibrarse a ambos lados de la membrana. Por ello las medidas de adsorción se realizaron a partir de las cuatro horas (tiempo de diálisis necesario para que se igualen las concentraciones de paraquat en ambos lados de la membrana cuando se trabaja a fuerza iónica 0,02 M).

Para determinar el tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción entre el paraquat y la muestra de ácido húmico, se realizaron varios experimentos en los que se midió la concentración de paraquat adsorbido a diferentes tiempos. En el exterior de la membrana de diálisis se

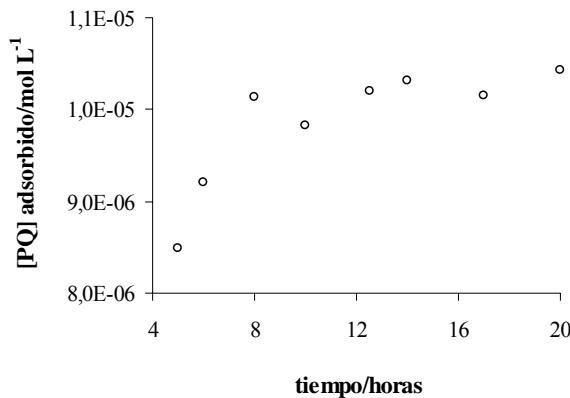
dispone una disolución de ácido húmico ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ), paraquat ( $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ), y KCl a la concentración



requerida para que la fuerza iónica del medio sea  $0,02 \text{ M}$ . En el interior se introduce una disolución de cloruro potásico de modo que la fuerza iónica sea igual a ambos lados de la membrana. Estos experimentos se realizaron al pH de mezcla ( $\text{pH} \sim 4,1$ ), con agitación constante y a temperatura ambiente.

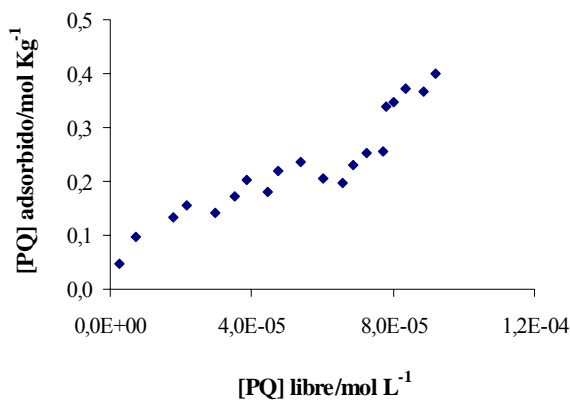
Siempre que se realicen medidas espectrofotométricas es necesario medir un blanco de ácido húmico para cada uno de los experimentos de adsorción ya que el número de moles de dicho ácido que se difunden a través de la membrana aumenta con el tiempo. Este blanco consiste en una disolución de ácido húmico en las mismas condiciones en las que se va a realizar la adsorción, en ausencia de pesticida. De esta forma se podrá restar la contribución del ácido húmico que se difunde a través de la membrana y obtener así la absorbancia debida únicamente al pesticida libre.

Una vez medida la absorbancia del pesticida libre, se transforma en concentración mediante el calibrado previamente realizado con disoluciones patrón del pesticida. De esta manera, la concentración de pesticida adsorbido sobre la sustancia húmica se calcula como la diferencia entre el pesticida total añadido y el pesticida libre en disolución. En la Figura 3.14 se representa la concentración de paraquat adsorbido por el ácido húmico en función al tiempo de reacción, observándose que a partir de 12 horas dicha concentración se mantiene constante.



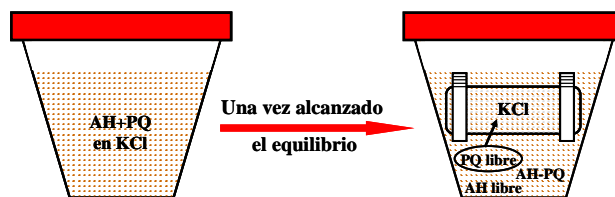
**Figura 3.14.** Estudio cinético de la adsorción de paraquat sobre el ácido húmico.

Debido a que en estas condiciones el paraquat adsorbido no supera el 25 % del pesticida total añadido, se decidió aumentar la concentración de ácido húmico a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , y de esta forma minimizar errores en las medidas. Por tanto una vez determinado el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción entre ambas sustancias, se obtuvo la isoterma de adsorción al pH de disolución del ácido húmico ( $\text{pH} \sim 4,1$ ), para una concentración de ácido húmico de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , a fuerza iónica  $0,02 \text{ M}$  en KCl, temperatura ambiente y con agitación constante. Se estudió la adsorción para un intervalo de concentraciones de paraquat entre  $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  y  $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  realizando un experimento independiente para cada una de las concentraciones (experimentos en batch). En una primera serie de experimentos los procesos de adsorción y diálisis del pesticida fueron simultáneos, por tanto el tiempo que marca el final del experimento es el de equilibrio de adsorción. Además se preparó un blanco de AH que se dejó el mismo tiempo de agitación que las muestras. En la Figura 3.15 se muestran los resultados obtenidos con este tipo de experimento, representando la concentración de paraquat libre en disolución ( $\text{moles L}^{-1}$ ) frente a la concentración de paraquat adsorbido sobre la sustancia húmica ( $\text{mol Kg}^{-1}$ ), y como se puede observar no se alcanza la saturación del sistema. Este resultado puede ser debido a que al realizar los dos procesos simultáneamente la diálisis afecte a la adsorción, ya que la diálisis de paraquat es un proceso más rápido que su adsorción sobre el ácido húmico. De este modo, antes de que el pesticida pueda ser adsorbido, ha tenido lugar una difusión significativa, de modo que un número representativo de moles de paraquat ha pasado al interior de la membrana, donde ya no están en contacto con el húmico.



**Figura 3.15.** Isotherma de adsorción de PQ sobre AH;  $[\text{AH}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $I = 0,02 \text{ M}$  y  $\text{pH} \sim 4,1$ , obtenida realizando la adsorción y la diálisis simultáneamente.

Por este motivo fue necesario realizar el experimento separando los dos procesos. Primero se permite que se establezca el equilibrio de adsorción entre paraquat y ácido húmico, y a continuación se introduce la membrana de diálisis en el sistema, hasta que la concentración de pesticida libre en disolución se iguale en ambos lados de la membrana.



El último paso en la optimización del método propuesto para estudiar la adsorción de pesticidas orgánicos sobre sustancias húmicas fue realizar las medidas del pesticida libre mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Esta técnica permite barrer un intervalo de concentraciones más amplio con un error menor en la medida espectrofotométrica. La técnica utilizada en este trabajo se denomina cromatografía de par iónico en la cual se combinan la cromatografía en fase reversa (el recubrimiento de la columna tiene carácter no polar) y la cromatografía de intercambio iónico (basada en la atracción entre los iones del analito y posiciones cargados existentes en la fase estacionaria). En el caso de la cromatografía de par iónico la fase estacionaria tiene carácter no polar (columna de grupos de C-18) y la fase móvil es una disolución tampón acuosa que contiene un disolvente orgánico (metanol) y un compuesto iónico (octanosulfonato sódico) que aporta un contraión ( $C_8H_{17}SO_3^{-1}$ ) de carga opuesta al analito ( $PQ^{2+}$ ) y por tanto se combinarán para formar una especie neutra que es lo que se denomina par iónico que será retenida por el relleno de la columna. La mayoría de estos compuestos contienen grupos alquilo (como es el caso del octanosulfonato sódico) que mejoran las características de la retención. La elución de los pares iónicos se consigue mediante un disolvente orgánico (metanol) soluble en agua. Las aplicaciones de este tipo de cromatografía con frecuencia se superponen con las de la cromatografía de intercambio iónico. Para la separación de pequeños iones inorgánicos se prefiere la cromatografía iónica, sin embargo con iones grandes, como es el caso del paraquat, el intercambio es peor dado que las resinas de intercambio iónico tienen redes internas estrechas que ralentizan los procesos de transferencia de masa, lo que implica pérdida de eficacia.

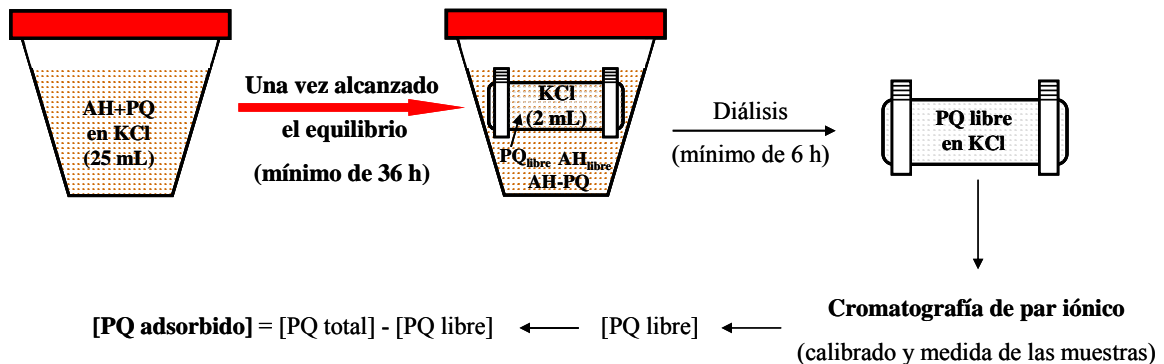
En este caso, para medir el paraquat libre en disolución se siguió aproximadamente el método propuesto por Waters<sup>55</sup> para la determinación de herbicidas bipyridínicos en agua de consumo. El equipo utilizado consiste en un módulo de separación modelo 2695 (Waters) y un detector PDA (Photodiode Array Detector) modelo 2996 (Waters). La fase estacionaria está compuesta por grupos de C-18 unidos a una matriz de sílice (Symetry<sup>®</sup> C<sub>18</sub>, 3,9 mm de diámetro interno, 150 mm de largo y con un relleno de un tamaño de partícula de 5 µm, Waters). Como fase móvil se utiliza una mezcla de metanol-octanosulfonato sódico (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na) 25 mM a pH 3,0 (60 % - 40 %), calidad HPLC. Antes de realizar las medidas es necesario acondicionar la columna con la fase móvil de trabajo durante un mínimo de 10 minutos. Se trabajó en modo isocrático con un flujo de fase móvil de 1 mL min<sup>-1</sup>, se inyecta un volumen de muestra de 40 µL (previamente filtradas con membrana de celulosa de tamaño de poro de 0,45 µm para eliminar cualquier partícula en suspensión que pueda dañar la columna) y la temperatura de la columna y de las muestras se fijó a 25 ± 5 °C para asegurar la reproducibilidad del tiempo de retención del pico cromatográfico. En el cromatograma obtenido con estas condiciones, el paraquat aparece un tiempo de retención de 4,5 minutos, como se puede ver en el cromatograma de PQ que se adjunta a modo de ejemplo en el Apéndice II.c.

Al utilizar como técnica de medida la cromatografía líquida de alta resolución, se necesita menos volumen de muestra a la hora de realizar las medidas. Por tanto se optimizaron los volúmenes del experimento de modo que dentro de la membrana de diálisis se disponen 2 mL de electrolito en las condiciones requeridas y fuera de la membrana 25 mL de disolución de forma que la membrana queda totalmente recubierta. Se realizó una nueva comprobación del tiempo necesario para el proceso de diálisis del pesticida con los nuevos volúmenes de trabajo y se comprobó que a las cuatro horas de agitación la diálisis del pesticida es completa para cualquiera de las fuerzas iónicas de trabajo.

En cuanto el tiempo necesario para alcanzar equilibrio de adsorción, debido a que al aumentar la concentración de paraquat en el medio de reacción puede aumentar el tiempo necesario para alcanzar dicho equilibrio, se dejó un tiempo de contacto de 36 horas que garantiza el establecimiento del equilibrio de adsorción, y se comprobó en diferentes réplicas realizadas a las concentraciones de paraquat más elevadas que hasta 72 horas no existe diferencia en la adsorción.

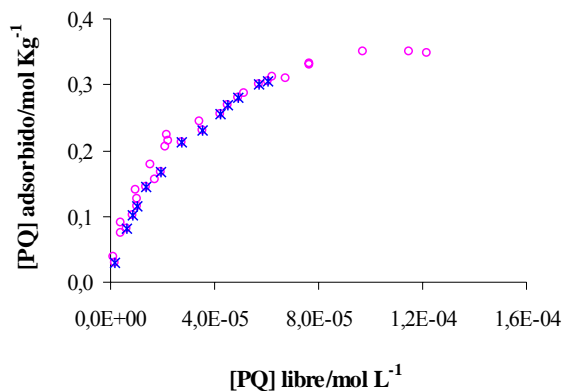
Por otra parte, con esta técnica no es necesario realizar el blanco de la sustancia húmica ya que el pico cromatográfico tiene una buena resolución y no hay interferencia de la pequeña cantidad de húmico que pueda pasar a través de la membrana. Se hicieron pruebas de adsorción sin dializar para comprobar si con este método se podía medir el pesticida sin necesidad de hacer una separación previa de la materia orgánica, es decir comprobar si la columna empleada separaba adecuadamente al pesticida de la materia orgánica. Sin embargo, al intentar medir el paraquat libre sin utilizar una técnica de separación previa, se produce una interferencia del ácido húmico que causa una importante desviación de la línea de base del cromatograma y que puede impedir la cuantificación real del analito, sobre todo a bajas concentraciones del mismo<sup>56</sup>. Por tanto se hace necesario seguir empleando una técnica de separación para poder medir el pesticida libre en disolución.

En resumen y como se muestra en el esquema de la Figura 3.16, para el estudio de la adsorción de pesticidas orgánicos con sustancias húmicas, una vez transcurrida la adsorción, se separa el pesticida libre en disolución de la materia orgánica y del complejo formado mediante un proceso de diálisis. Previamente a las medidas de paraquat libre mediante cromatografía líquida de alta resolución, se realizará un calibrado con disoluciones patrón del pesticida estudiado. Por diferencia entre el pesticida añadido y el libre en disolución se obtiene el paraquat complejoado por el ácido húmico en las condiciones estudiadas. Para el cálculo del paraquat adsorbido es necesario realizar una corrección de volumen ya que la reacción transcurre en un volumen de 25 mL pero el volumen final son 27 mL al introducir la membrana de diálisis (el paraquat se encuentra tanto dentro como fuera de la membrana y las concentraciones son iguales en ambos lados una vez alcanzado el equilibrio de diálisis).



**Figura 3.16.** Esquema del protocolo seguido para el estudio de la interacción pesticidas orgánicos-SH.

Siguiendo este protocolo de análisis se realizaron diferentes experimentos de adsorción de paraquat con ácido húmico ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), a fuerza iónica  $0,02 \text{ M}$  y  $\text{pH } 4,1$  en los que varía la cantidad de pesticida añadido en cada caso y se obtiene la isoterma de adsorción que se muestra en la Figura 3.17.



**Figura 3.17.** Isoterma de adsorción de PQ con ácido húmico ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ). I  $0,02 \text{ M}$  y  $\text{pH } \sim 4,1$ .  
( $\circ$ ) HPLC; ( $*$ ) espectrofotómetro.

En esta figura se comparan los resultados obtenidos para la adsorción de paraquat sobre ácido húmico a dichas condiciones, utilizando el espectrofotómetro UV-vis, de manera que se puede observar la adecuada reproducibilidad de los datos de adsorción, hasta una determinada concentración de pesticida, por ambos métodos (cromatográfico y espectrofotométrico). Por ello, las medidas de la concentración de paraquat libre en los experimentos de adsorción se realizarán para todo el intervalo de concentraciones de pesticida mediante la técnica cromatográfica.

Una vez optimizado el protocolo utilizado para medir la adsorción de pesticidas orgánicos con sustancias húmicas, el siguiente paso fue realizar un estudio de dicha adsorción variando el pH y fuerza iónica del medio para poder estudiar el comportamiento del pesticida dependiendo de las condiciones experimentales y comparar la adsorción dependiendo de la fracción húmica (ácido fúlvico o ácido húmico). Además se realizó el estudio con dos pesticidas orgánicos con diferentes características fisicoquímicas, para comprobar como afectan éstas a su adsorción sobre las sustancias húmicas. Para finalizar este estudio se realizaron experimentos de adsorción de pesticidas orgánicos con sustancias húmicas, añadiendo un catión mayoritario en medios naturales ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y que puede competir con los pesticidas en el proceso de adsorción sobre las sustancias húmicas y por tanto dará una idea más acertada de la disponibilidad de los pesticidas orgánicos en medios naturales.

### 3.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE PARAQUAT SOBRE SUSTANCIAS HÚMICAS

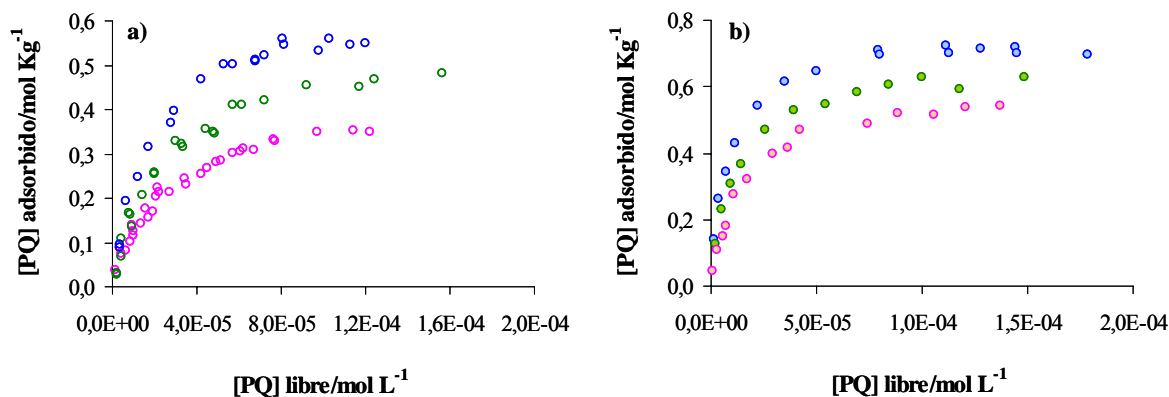
En principio, debido a su carácter catiónico, el paraquat podría interaccionar con los grupos ácidos de las sustancias húmicas a través de un mecanismo de intercambio catiónico<sup>28,29</sup>. Por lo tanto y si se supone que la interacción entre ambas sustancias es a través de los grupos ácidos de las SH, la magnitud de la adsorción será dependiente de la ionización de los grupos ácidos de dichas sustancias. Por tanto un factor importante a tener en cuenta será el pH del medio, que va a determinar el grado de protonación de las sustancias húmicas. Además es necesario tener en cuenta la fuerza iónica del medio, que ejerce un efecto de apantallamiento de la carga generada como resultado de la ionización de los grupos ácidos de dichas sustancias.

#### 3.3.1 Adsorción de Paraquat sobre Ácido Húmico

Se realizaron experimentos de adsorción de paraquat con una disolución de la muestra de ácido húmico de concentración de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , a tres valores de pH, 4,1 (pH de disolución del ácido húmico a esa concentración), 5,0 y 6,0 y a dos fuerzas iónicas,  $I = 8 \cdot 10^{-3}$  y 0,02 M. La elección de las condiciones experimentales se realizó de forma que se intentó analizar la adsorción a valores de pH característicos de medios naturales, un valor de fuerza iónica,  $8 \cdot 10^{-3}$  M, que es congruente con la concentración de iones habitual en aguas continentales<sup>57</sup>, y con el fin de analizar el efecto de la concentración de electrolito en la interacción de paraquat con sustancias húmicas y poder obtener así parámetros intrínsecos, se estudio una fuerza iónica más alta,  $I = 0,02\text{M}$ .

Para el control del pH se añadió KOH  $\sim 0,1$  M mediante una bureta automática (CRISON, microBU 2031), y el pH se midió por medio de un electrodo de vidrio combinado (RADIOMETER GK2401C), y un pHmetro (CRISON micropH 2002). Para evitar la carbonatación del sistema, se burbujea una corriente de  $\text{N}_2$  durante el ajuste del pH. Una vez transcurrido el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción, se introduce la membrana de diálisis que contiene una disolución de KCl a la misma fuerza iónica y pH a los que se realizó el proceso de adsorción. El tiempo de diálisis del pesticida fue entre 6 y 7 horas, lo que asegura que incluso a alta concentración de pesticida se igualan las concentraciones de paraquat en ambos lados de la membrana para todas las condiciones de trabajo.

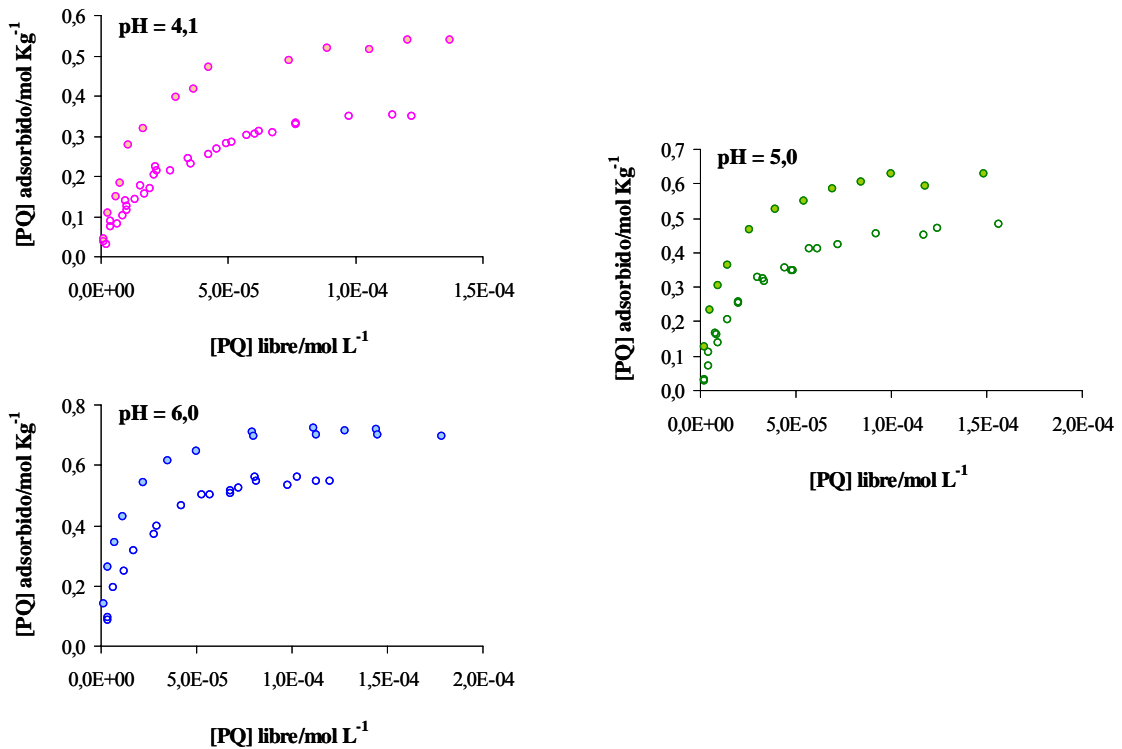
En la Figura 3.18 se muestran las isotermas de adsorción de paraquat sobre la muestra de ácido húmico para las dos fuerzas iónicas y los tres valores de pH de trabajo.



**Figura 3.18.** Efecto del pH sobre las isotermas de adsorción de paraquat sobre ácido húmico. [AH] = 50 mg L<sup>-1</sup>. a) I = 0,02 M; b) I = 8·10<sup>-3</sup> M. (rosa) pH = 4,1; (verde) pH = 5,0; (azul) pH = 6,0.

Como era de esperar, se observa que a medida que aumenta el pH del medio, aumenta la adsorción de paraquat sobre el ácido húmico. El hecho de que al aumentar el pH del medio incrementa la adsorción de paraquat sobre la muestra de ácido húmico apoya la afirmación de que la adsorción de pesticidas catiónicos con las sustancias húmicas tiene lugar a través de una interacción con las posiciones ácidas ionizadas de estas sustancias. A medida que aumenta el pH del sistema, se van desprotonando más grupos ácidos en el material húmico, lo que aumenta el número de posiciones aptas para ser ocupadas por el paraquat. Este efecto está de acuerdo con resultados recogidos en la bibliografía para la adsorción de herbicidas bipyridínicos con este tipo de sustancias<sup>16,58,59</sup>.

Se observó además una influencia de la fuerza iónica del medio en la adsorción del pesticida sobre el ácido húmico. En la Figura 3.19 se muestra la influencia de la fuerza iónica para pH de trabajo, y se observa que al aumentar la concentración de electrolito disminuye la adsorción de paraquat. Como era de esperar, al aumentar la concentración de electrolito inerte se produce un mayor apantallamiento de la carga negativa de la superficie orgánica, disminuyendo la interacción electrostática que determina la adsorción de paraquat sobre las sustancias húmicas, lo que origina una menor adsorción del catión PQ<sup>2+</sup>.



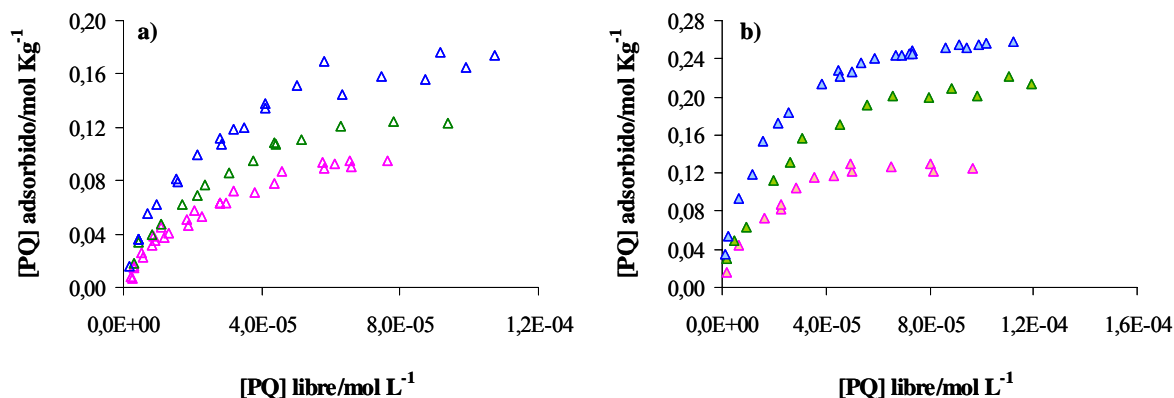
**Figura 3.19.** Efecto de la fuerza iónica sobre las isothermas de adsorción de paraquat sobre ácido húmico. [AH] = 50 mg L<sup>-1</sup>. (vacíos) I = 0,02 M, (llenos) I = 8·10<sup>-3</sup> M.

### 3.3.2 Adsorción de Paraquat sobre Ácido Fúlvico

Para comparar la adsorción del pesticida sobre las diferentes fracciones de las sustancias húmicas, se estudió también la adsorción de paraquat sobre el ácido fúlvico. Los experimentos se realizaron a las mismas fuerzas iónicas empleadas con el ácido húmico (0,02 y 8·10<sup>-3</sup> M), y a tres valores de pH, el de disolución del ácido fúlvico, pH ~ 3,8, y a valores de pH 5,0 y 6,0. Excepto al pH de disolución de la sustancia húmica, las demás condiciones son comunes a las empleadas en el estudio de la adsorción sobre ácido húmico. Se intentó realizar los experimentos de adsorción con una concentración de ácido fúlvico igual a la empleada para el ácido húmico (50 mg L<sup>-1</sup>), pero los resultados mostraron una adsorción muy baja de paraquat, por lo que se empleó una concentración mayor de ácido fúlvico (100 mg L<sup>-1</sup>) para aumentar la adsorción y minimizar posibles errores en la medida. El tiempo

de adsorción fue el mismo que en el estudio de la adsorción de paraquat sobre ácido húmico, un mínimo de 36 horas, comprobándose para las concentraciones de paraquat más elevadas que la adsorción no varía en tiempos de hasta 72 horas.

En la Figura 3.20 se muestran las isotermas de adsorción de paraquat sobre el ácido fúlvico para los tres valores de pH y las dos fuerzas iónicas de trabajo, observándose que a medida que aumenta el pH aumenta la adsorción de paraquat sobre el ácido fúlvico. Como se comentó en el caso del ácido húmico, este efecto del pH indica que la adsorción de paraquat sobre el ácido fúlvico tiene lugar a través de las posiciones ácidas de la sustancia húmica.

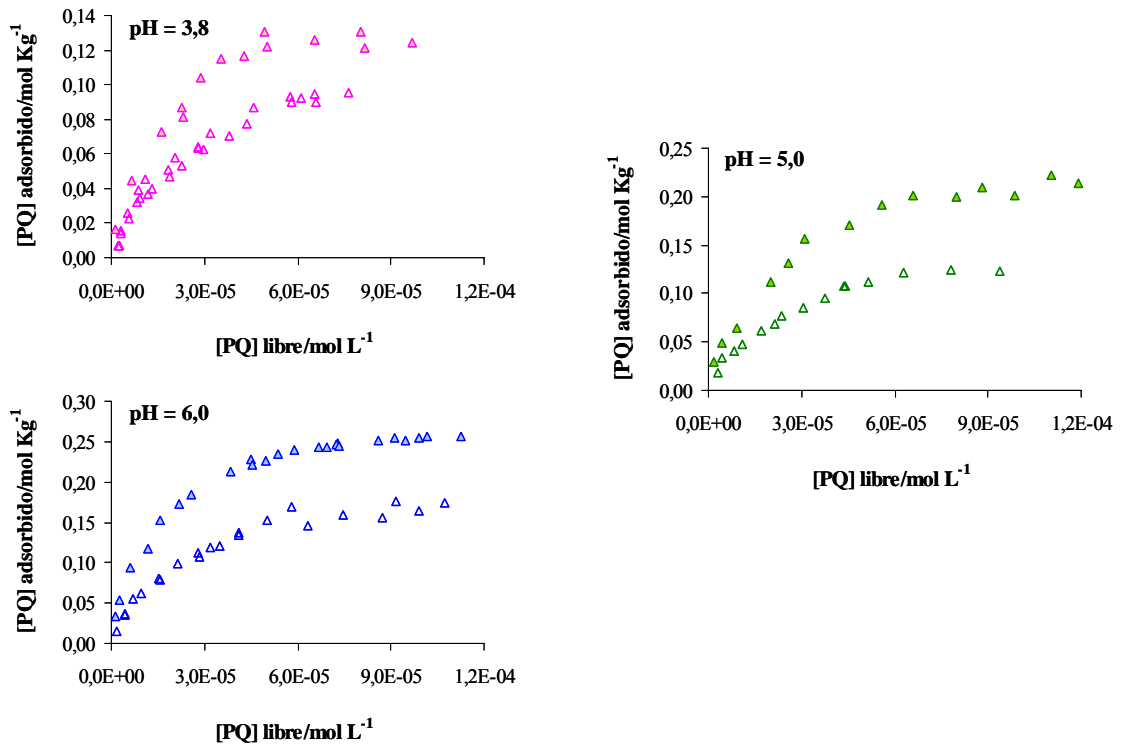


**Figura 3.20.** Efecto del pH sobre las isotermas de adsorción de paraquat sobre ácido fúlvico.

[AF] = 100 mg L<sup>-1</sup>. a) I = 0,02 M; b) I = 8·10<sup>-3</sup> M. (rosa) pH = 3,8; (verde) pH = 5,0; (azul) pH = 6,0.

Por otra parte en la Figura 3.21 se muestra la influencia de la fuerza iónica en la adsorción de paraquat sobre el ácido fúlvico a los tres valores de pH de trabajo. Se observa que igual que en el caso del ácido húmico, al aumentar la concentración de electrolito en el medio de reacción disminuye la adsorción de paraquat sobre el ácido fúlvico.

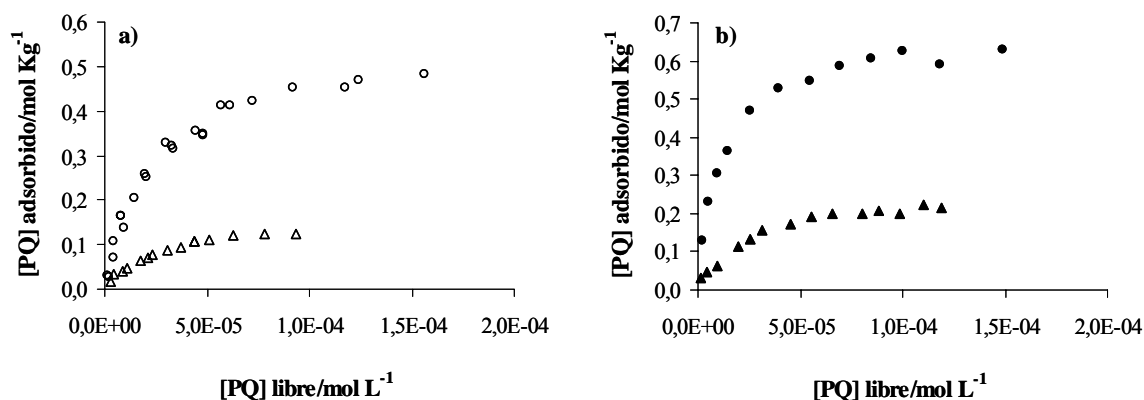
El efecto de la fuerza iónica y del pH encontrados para el ácido fúlvico, y que siguen la misma tendencia que en el caso del húmico, refuerza la hipótesis de que la interacción entre herbicidas catiónicos, como es el caso del paraquat, y sustancias húmicas es fundamentalmente de naturaleza electrostática.



**Figura 3.21.** Efecto de la fuerza iónica sobre las isothermas de adsorción de paraquat sobre ácido fúlvico.

[AF] = 100 mg L<sup>-1</sup>. (vacíos) I = 0,02 M; (llenos) I = 8 · 10<sup>-3</sup> M.

En la Figura 3.22 se compara la adsorción de paraquat sobre las dos fracciones de la materia orgánica del suelo para las mismas condiciones experimentales (pH = 5,0). Como se puede observar la adsorción de paraquat es muy superior para el ácido húmico que para el fúlvico. Análogo resultado se encontró para todas las condiciones de fuerza iónica y pH a las que se estudió la adsorción de paraquat sobre los ácidos fúlvico y húmico (Apéndice II.d). Es necesario indicar que en el Apéndice II.d se comparan también las isothermas de adsorción de ambas fracciones al pH de disolución de las mismas, ya que a pesar de que el pH no es exactamente el mismo, la diferencia no es significativa, pudiéndose comprobar que la diferencia en la adsorción entre ambas fracciones es de la misma magnitud que para los otros valores de pH.



**Figura 3.22.** Comparación de las isothermas de adsorción del AH y AF. pH = 5.

a)  $I = 0,02 \text{ M}$ ; b)  $I = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . ( $\circ$  y  $\bullet$ ) AH-PQ; ( $\Delta$  y  $\blacktriangle$ ) AF-PQ.

En cuanto a la diferencia encontrada en la adsorción de paraquat sobre ambas fracciones de la materia orgánica natural, hay diversidad de resultados en la bibliografía. Algunos autores encontraron una mayor adsorción de paraquat sobre el ácido fúlvico que sobre ácido húmico<sup>60</sup>. Sin embargo Maqueda et al. encuentran una mayor adsorción del pesticida catiónico clordimeform sobre una muestra de ácido húmico de un suelo podsólico que sobre el ácido fúlvico del mismo suelo. Khan también encontró una mayor adsorción para el ácido húmico en procesos de adsorción de diquat y paraquat sobre ambas sustancias. Los resultados obtenidos en cuanto a la diferencia en la adsorción de paraquat sobre ambas fracciones serán comentados en el apartado de análisis de los resultados en el que se analizan además los parámetros de interacción obtenidos para ambos procesos.

### 3.3.3 Análisis de Resultados

Como se indicó en el capítulo anterior, para interpretar los procesos de complejación entre iones y sustancias húmicas en un amplio intervalo de pH, composición del medio y fuerza iónica, es necesario aplicar modelos que tengan en cuenta la complejidad química y estructural de las sustancias húmicas.

Se ha visto que las propiedades ácido-base de las sustancias húmicas se estudian mediante la aplicación de un modelo electrostático que corrige el efecto de la carga que presentan dichas moléculas en disolución, que se manifiesta al variar la fuerza iónica del medio, y analiza la heterogeneidad del sistema obteniendo parámetros intrínsecos de protonación. Por analogía, en el caso de la adsorción de

paraquat sobre sustancias húmicas se hizo uso de un modelo electrostático que permite la determinación de los parámetros de complejación intrínsecos para dicho proceso, análogo al descrito en el Apartado 2.5.3.b. Por ello, no se incluye la descripción matemática del modelo ya que las ecuaciones son las mismas que las que se muestran en el capítulo anterior.

### 3.3.3.a Parámetros intrínsecos de adsorción de paraquat sobre ácido húmico

Para interpretar la adsorción de paraquat sobre el ácido húmico se empleó el modelo Donnan, mediante el cual se calculó la concentración de paraquat en la fase Donnan a las diferentes condiciones en que se realizaron los procesos de adsorción.

$$[\text{PQ}]_D = [\text{PQ}] \exp\left(\frac{-z_{\text{PQ}} F \Psi_D}{R T}\right) \quad 3.1$$

donde  $[\text{PQ}]_D$  representa la concentración paraquat con carga  $z_{\text{PQ}}$  (incluyendo el signo = +2) en la fase Donnan,  $[\text{PQ}]$  es su concentración en el seno de la disolución,  $\Psi_D$  es el potencial electrostático en la fase Donnan,  $F$  es la constante de Faraday,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura.

Para calcular la concentración de paraquat en la fase Donnan es necesario el potencial electrostático de acuerdo con la Ecuación 3.1 y por tanto la carga de la partícula a la fuerza iónica de trabajo. Debido a que las fuerzas iónicas analizadas en el estudio de la adsorción de paraquat sobre sustancias húmicas ( $I = 0,02$  y  $8 \cdot 10^{-3}$  M) no coinciden con las empleadas en las valoraciones ácido-base ( $I = 0,1; 0,01$  y  $5 \cdot 10^{-3}$  M) (Capítulo 2), se generaron las curvas de carga del ácido húmico a las fuerzas iónicas deseadas a partir de la curva maestra de dicho ácido y se calculó la carga de la partícula en cada una de las condiciones.

Igual que en la obtención de los parámetros ácido-base de las sustancias húmicas, para obtener los parámetros de complejación intrínsecos se empleó la isoterma de Langmuir-Freundlich, que en el caso de la complejación de paraquat, se puede expresar de la siguiente manera:

$$\theta_t = \sum_{i=1}^n \frac{(K_i^{int} [PQ])^{m_i}}{1 + (K_i^{int} [PQ])^{m_i}} \quad 3.2$$

donde  $\theta_t$  es la fracción de posiciones complejadas, es decir, la relación entre la concentración de posiciones complejantes ocupadas (M) y la concentración total de posiciones complejantes ( $M_t$ ),  $K_i^{int}$  es la constante de complejación intrínseca para cada tipo de posición  $i$ , [PQ] es la concentración de paraquat en la fase Donnan y  $m_i$  representa la anchura de la distribución de cada una de las posiciones de complejación consideradas.

Debido al intervalo de valores de pH estudiados en la adsorción de paraquat con ácido húmico, pH = 4,1-6,0, se considera la participación de un único tipo de grupo funcional, grupos carboxílicos, ya que los grupos de tipo fenólico tienen un menor carácter ácido y se ionizarán a valores de pH más elevados (pH > 10).

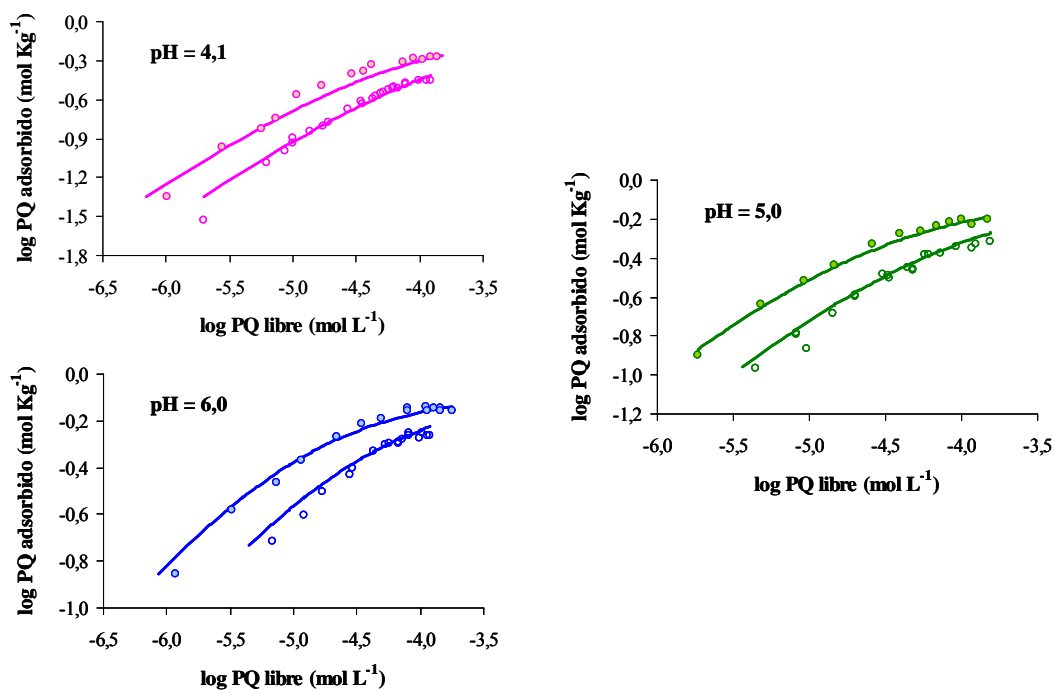
Los parámetros que definen el proceso de adsorción del catión  $PQ^{2+}$  sobre las posiciones presentes en las sustancias húmicas, es decir, el logaritmo de la constante de complejación ( $\log K^{int}$ ), la concentración máxima de posiciones complejantes ocupadas (M), y la heterogeneidad del sistema (m), se optimizarán en base a la calidad del ajuste de los datos experimentales. Los procesos de ajuste se realizaron empleando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel, y como criterio de convergencia se minimizó la suma del cuadrado de los residuales más la suma de la varianza ( $RSS + \sigma^2$ ). La bondad del ajuste se evalúa mediante los parámetros estadísticos de error, así como con el error asociado a cada uno de los parámetros optimizados. Los resultados se recogen en la Tabla 3.1.

En la Figura 3.23 se muestran las isotermas experimentales de adsorción de paraquat sobre ácido húmico para cada una de las condiciones de trabajo (3 valores de pH y 2 fuerzas iónicas), junto con lo que predice la aplicación combinada del Modelo Donnan y la isoterma de Langmuir-Freundlich.

Se puede observar que los valores calculados reproducen adecuadamente los valores experimentales, lo que implica que el modelo es capaz de predecir correctamente la adsorción del paraquat sobre la muestra de ácido húmico para todos los valores de fuerza iónica y pH.

**Tabla 3.1:** Parámetros intrínsecos y estadísticos para el proceso de adsorción PQ-AH obtenidos mediante el ajuste de la isoterma de Langmuir-Freundlich a las curvas calculadas por el modelo Donnan.

	<b>PQ-AH</b>
<b>Log K<sup>int</sup></b>	$-0,10 \pm 8,12 \cdot 10^{-3}$
<b>M (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	$0,84 \pm 4,34 \cdot 10^{-3}$
<b>m</b>	$0,66 \pm 4,51 \cdot 10^{-3}$
<b>RSS</b>	$1,82 \cdot 10^{-3}$
<b>r<sup>2</sup></b>	1,00



**Figura 3.23.** Isothermas de adsorción del paraquat sobre el ácido húmico.

(llenos)  $I = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; (vacíos)  $I = 0,02 \text{ M}$ . (círculos) resultado experimental; (líneas) curvas teóricas.

### 3.3.3.b Parámetros intrínsecos de adsorción de paraquat sobre ácido fúlvico

A la hora de aplicar un modelo electrostático para corregir el efecto de la fuerza iónica en la reacción de adsorción paraquat-ácido fúlvico e interpretar los resultados experimentales, se eligió el modelo Donnan ya que igual que en el caso del ácido húmico, permite justificar adecuadamente el comportamiento ácido-base del ácido fúlvico (Capítulo 2). Además, la aplicación de un mismo modelo electrostático permite obtener parámetros intrínsecos de complejación de paraquat con ambas fracciones que son comparables. El procedimiento seguido para el cálculo es el indicado para el ácido húmico. Asimismo, para la obtención de los parámetros intrínsecos para el proceso de adsorción de paraquat sobre ácido fúlvico, una vez corregido el efecto electrostático se emplea la isoterma de Langmuir-Freundlich, y de la misma forma que en el caso del ácido húmico se considera que participa un único tipo de grupos (carboxílicos) en la interacción de paraquat con ácido fúlvico debido al intervalo de valores de pH estudiados para este proceso (pH 3,8-6,0).

En la Figura 3.24 se muestran las isotermas experimentales de adsorción de paraquat sobre ácido fúlvico para cada una de las condiciones de trabajo (3 valores de pH y 2 fuerzas iónicas), junto con los ajustes realizados mediante la aplicación de la isoterma de Langmuir-Freundlich a las curvas calculadas a partir del modelo Donnan. A diferencia del caso de la adsorción de paraquat con ácido húmico, en el caso del fúlvico los valores calculados reproducen adecuadamente los valores experimentales para los valores de pH más altos (pH 5,0 y 6,0) a las dos fuerzas iónicas, mientras que a pH 3,8 el modelo aplicado predice una adsorción mucho menor que la obtenida experimentalmente en estas condiciones.

El hecho de que no se pueda reproducir adecuadamente la interacción de paraquat con ácido fúlvico para todas las condiciones experimentales puede ser debido a la conjunción de varios factores. Por una parte, se conoce que el paraquat interacciona con las sustancias húmicas a través de otros mecanismos diferentes a la interacción electrostática, como pueden ser interacciones de van der Waals, enlace de hidrogeno, mecanismos de transferencia de carga<sup>28,61</sup>, etc, aunque generalmente son de menor importancia que las interacciones electrostáticas. Sin embargo, en el caso de la adsorción de paraquat sobre ácido fúlvico a pH bajo, al que se produce la menor ionización de los grupos ácidos de la sustancia húmica, es posible que la contribución de estas interacciones sea significativa en comparación

con la interacción electrostática, de modo que no sea posible interpretar el comportamiento de adsorción únicamente con un modelo electrostático. Por otra parte, debido a que a  $\text{pH} \sim 3,8$ , se produce la menor adsorción de paraquat en comparación con las demás condiciones experimentales estudiadas, es más probable que exista cierto error de medida.

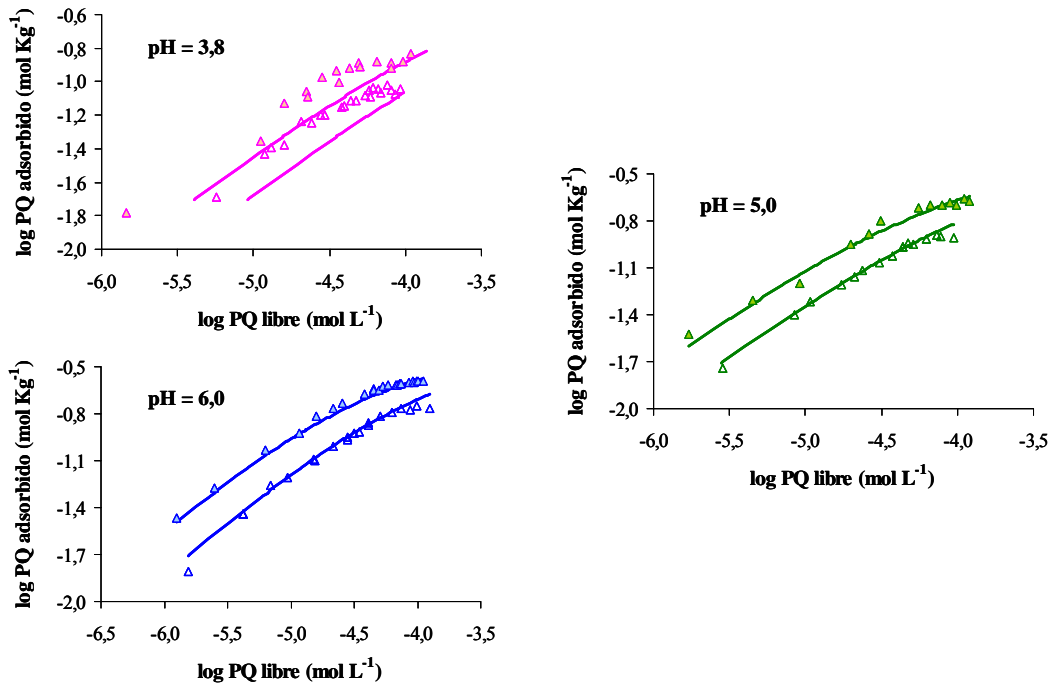


Figura 3.24. Isothermas de adsorción del paraquat sobre el ácido fúlvico.

(llenos)  $I = 8 \cdot 10^{-3}$  M; (vacíos)  $I = 0,02$  M. (triángulos) resultado experimental; (líneas) curvas teóricas.

A la vista de los resultados y para comprobar que el hecho de que no se reproduzca el comportamiento experimental a valores de pH bajos no es debido al empleo de un modelo electrostático inadecuado, se probó el modelo de esfera impenetrable, que es un modelo que ha sido aplicado con éxito para justificar el comportamiento ácido-base de ácidos fúlvicos en numerosos trabajos de la bibliografía<sup>62,63,64,65</sup>. De hecho, este modelo electrostático se aplicó en el Capítulo 2 para corregir el efecto de la fuerza iónica en las curvas de carga de dicho ácido obteniendo una buena convergencia para todas las fuerzas iónicas de trabajo.

Tal como se indicó anteriormente el modelo de esfera impenetrable se apoya en la teoría de la doble capa para tener en cuenta el efecto electrostático. El modelo de la doble capa relaciona la carga negativa de la superficie de las moléculas húmicas (Q), debida a la disociación de los grupos ácidos, con el potencial superficial ( $\psi_s$ ) que crea dicha carga. En esta aproximación se considera que la carga está localizada sobre la superficie de la partícula y ésta es neutralizada por contraiones situados en sus proximidades. Por tanto, si en vez de considerar la concentración de paraquat en el seno de la disolución, se calcula la concentración de paraquat en las proximidades de la superficie, se elimina el efecto de la fuerza iónica. De acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann, la concentración de paraquat en la superficie cargada de la molécula se podrá calcular mediante una expresión análoga a la Ecuación 3.1 aunque en este caso la concentración calculada es superficial, así como el potencial electrostático. El procedimiento seguido para el cálculo es el desarrollado en el Apartado 2.4.3.a, Ecuaciones 2.14-2.18, para el estudio de las propiedades ácido-base del ácido fúlvico. Para el cálculo del potencial superficial y con el la concentración de paraquat en la superficie de las moléculas de fúlvico se utilizaron los parámetros de radio y área superficial empleados en la obtención de la curva maestra de la muestra de ácido fúlvico mediante el modelo de esfera impenetrable (Apéndice I.g).

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del modelo de esfera impenetrable a las isothermas de adsorción de paraquat sobre ácido fúlvico a pH 3,8 no predicen tampoco de forma adecuada los datos experimentales ya que al igual que en el modelo Donnan los valores predichos son menores que los experimentales. Dado que la aplicación de dos modelos experimentales diferentes no produce mejora alguna en la predicción de la interacción paraquat-ácido fúlvico a pH bajo, se refuerza la teoría de que en esta fracción, cuando hay pocos grupos ionizados es necesario tener en cuenta otro tipo de interacción además de la electrostática.

A pesar de que para los ácidos fúlvicos es más frecuente suponer una forma esférica debido a su menor tamaño, a la vista de que este modelo no mejora los resultados obtenidos con el modelo Donnan en el proceso de adsorción de paraquat sobre dicha fracción, la mejor opción es interpretar el comportamiento de ambas fracciones con paraquat de manera que se puedan comparar los parámetros intrínsecos obtenidos. Para ello es necesaria la aplicación de un mismo modelo electrostático.

Los parámetros intrínsecos de adsorción de paraquat sobre ácido fúlvico se obtuvieron de igual forma que en el caso del ácido húmico, ajustando la isoterma de Langmuir-Freundlich a las curvas calculadas mediante el modelo de Donnan. En la Tabla 3.2 se muestran los parámetros intrínsecos obtenidos para la interacción de paraquat con ácido fúlvico, junto con los parámetros estadísticos de error que indican la bondad del ajuste.

**Tabla 3.2:** Parámetros intrínsecos y estadísticos para el proceso de adsorción PQ-AF obtenidos mediante la aplicación de la isoterma de Langmuir-Freundlich a las curvas calculadas por el modelo Donnan.

	<b>PQ-AF</b>
<b>Log K<sup>int</sup></b>	$-0,28 \pm 7,19 \cdot 10^{-3}$
<b>M (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	$0,39 \pm 2,16 \cdot 10^{-3}$
<b>m</b>	$0,70 \pm 2,49 \cdot 10^{-3}$
<b>RSS</b>	$3,07 \cdot 10^{-5}$
<b>r<sup>2</sup></b>	1,00

### 3.3.3.c Comparación de resultados

Es necesario analizar las diferencias encontradas en la adsorción de paraquat sobre ambas fracciones de la materia orgánica natural. En este caso confluyen una serie de factores que permiten justificar la mayor adsorción de paraquat sobre la fracción húmica. Para ello será necesario tener en cuenta las constantes de adsorción y la abundancia de grupos ácidos para cada una de estas fracciones, la posibilidad de la participación de otro tipo de interacción además de la electrostática y las características estructurales del ion paraquat.

Teniendo en cuenta el tipo de interacción que parecen presentar los pesticidas bipiridínicos con las sustancias húmicas, a través de las posiciones ácidas de estas sustancias, y que el contenido en grupos ácidos para la fracción AF es mayor que para la fracción AH (Apéndice I.f y Apartado 2.4.3.d), se podría esperar una mayor adsorción de paraquat sobre el ácido fúlvico, resultado que se encuentra en algún trabajo bibliográfico<sup>66</sup>. Sin embargo, el contenido en grupos ácidos de las sustancias húmicas no es el único factor a tener en cuenta ya que los resultados obtenidos también pueden ser justificados en

función de las diferencias estructurales y químicas entre ambas fracciones, de hecho en diversos trabajos de la bibliografía se obtiene una mayor adsorción de paraquat sobre ácido húmico que sobre el ácido fúlvico del mismo suelo<sup>29,41</sup>. Los ácidos húmicos presentan para los dos tipos de grupos funcionales ácidos (carboxílicos y fenólicos) unas constantes de protonación mayores que los ácidos fúlvicos (Apéndice I.f y Apartado 2.4.3.d), lo que implica que los grupos ácidos de la fracción AH, presenten valores más altos para las constantes de complejación de cationes. Esto hace que el ácido húmico a pesar de presentar un menor número de posiciones ácidas, muestre un mayor carácter complejante que el ácido fúlvico, tal y como se deduce de los parámetros de interacción calculados en este estudio (Tabla 3.1 y Tabla 3.2), en los que se puede observar que la constante de interacción del ácido húmico con paraquat es mayor a la correspondiente constante obtenida para el ácido fúlvico, lo cual puede explicar en parte las diferencias encontradas.

El hecho de que los ácidos húmicos sean capaces de adsorber más cantidad de pesticida que los ácidos fúlvicos del mismo suelo, también puede ser debido a la presencia de grupos funcionales más inaccesibles en los ácidos fúlvicos para este tipo de pesticidas. El gran tamaño del catión  $PQ^{2+}$  puede ser un factor restrictivo para la adsorción de paraquat sobre ácido fúlvico, ya que en la interacción de paraquat con dicho ácido es mayor el impedimento estérico como consecuencia del menor tamaño de las moléculas de ácido fúlvico.

En el capítulo anterior se calculó la abundancia de grupos ácidos (carboxílicos y fenólicos) en las muestras de ácido fúlvico y húmico, por lo que se puede estimar el grado de ocupación de las posiciones ácidas de ambas sustancias por las moléculas de paraquat adsorbidas. Para ello se hizo uso de la abundancia de grupos carboxílicos obtenidas en el ajuste de las curvas maestras a la isoterma de Langmuir-Freundlich, para una concentración de 50 mg L<sup>-1</sup> de ácido húmico y de 100 mg L<sup>-1</sup> de ácido fúlvico, (Capítulo 2, Tabla 2.6). Se obtiene que el pesticida ocupa aproximadamente un 19 % de los grupos ácidos en el caso del húmico y un 8,5 % en el caso de del fúlvico. A pesar de que el contenido en grupos ácidos de las sustancias húmicas se considera equiparable a la capacidad complejante de dichas sustancias, los resultados obtenidos indican que para el proceso de adsorción de paraquat con las sustancias húmicas, únicamente se ocupa una pequeña fracción de las posiciones ácidas de estas sustancias. En diferentes trabajos bibliográficos<sup>41,60</sup> se han encontrado resultados similares en cuanto al

bajo porcentaje de ocupación de los grupos ácidos de las sustancias húmicas en procesos de adsorción con pesticidas orgánicos.

### 3.3.4 Efecto del Ion $\text{Ca}^{2+}$ en la Adsorción Paraquat sobre Ácido Húmico

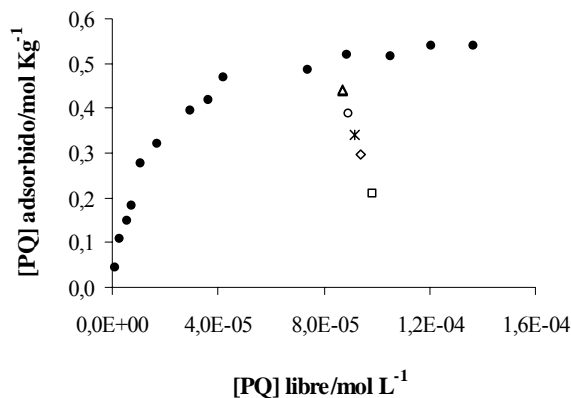
En el estudio del efecto de los iones inorgánicos presentes en el medio de reacción sobre la interacción entre moléculas orgánicas y sustancias húmicas, no sólo es importante la concentración de sales disueltas, ya que las características fisicoquímicas del catión presente en el medio pueden influir en el efecto inhibitorio que ejercen sobre la adsorción, de forma que los cationes divalentes afectan a la adsorción en mayor medida que los cationes monovalentes.

El objetivo del estudio experimental de los procesos químicos que tienen lugar en el medio natural, es intentar reproducir en el laboratorio dichos procesos en condiciones lo más parecidas posibles a las ambientales. Para entender los procesos que tienen lugar en medios naturales, es necesario empezar estudiando sistemas sencillos, como sería en este caso la adsorción de pesticidas sobre una fracción de la materia orgánica, de forma que una vez analizado y comprendido este proceso, se pueda pasar a estudiar sistemas más complejos. El ion  $\text{Ca}^{2+}$  es un catión abundante en medios naturales y su interacción con la materia orgánica implica un intercambio iónico con las posiciones ácidas de las sustancias húmicas<sup>67,68,69</sup>, por lo que podrá competir con el paraquat en los procesos de adsorción sobre este tipo de sustancias. Por ello en este trabajo se realizó un estudio cualitativo del efecto de la presencia de ion calcio en el proceso de adsorción de paraquat sobre sustancias húmicas.

Para realizar este estudio, los pasos a seguir son los mismos que en ausencia de calcio, es decir, primero se permite que el proceso de adsorción alcance el equilibrio y después se dializa la muestra y se analiza el pesticida libre en disolución. Se comprobó el tiempo de diálisis de paraquat en presencia de  $\text{CaCl}_2$ , para verificar si es diferente en función del electrolito utilizado, y se observó que no existe una variación significativa con respecto a los experimentos realizados en  $\text{KCl}$  (Apéndice II.e). Por otra parte se comprobó que la presencia de calcio tampoco influye en el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción de paraquat sobre ácido húmico, por lo que al igual que en los experimentos anteriores, se estableció un mínimo de 36 horas de tiempo de contacto en la etapa de adsorción.

Para este estudio se eligió la fracción ácido húmico y la fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-3}$  M, ya que dentro de las condiciones estudiadas en ausencia de calcio, son a las que se observó una mayor adsorción del pesticida, y por tanto ya que se le va a añadir una sustancia que se espera que disminuya la adsorción de paraquat, serán las condiciones óptimas de medida.

En primer lugar se realizó una serie de experimentos para analizar como afecta la concentración del ion  $\text{Ca}^{2+}$  a la adsorción de pesticida y elegir las condiciones óptimas para la obtención de las isothermas. En la Figura 3.25 se muestran los resultados obtenidos, observándose que a medida que aumenta la concentración de ion calcio en el medio de reacción, disminuye la adsorción de paraquat sobre el ácido húmico.



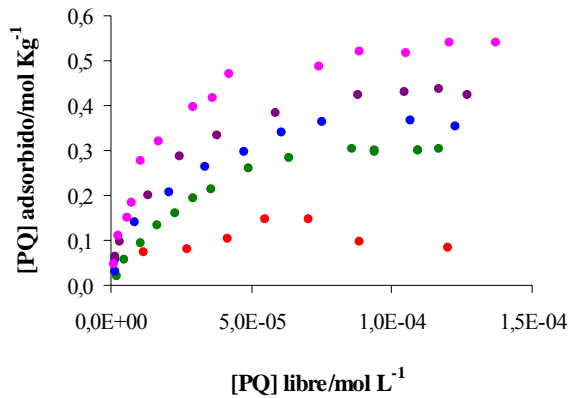
**Figura 3.25.** Efecto de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  sobre la adsorción de PQ sobre AH.

$[\text{AH}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $I = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $\text{pH} = 4,1$ .

(●) sin calcio; ( $\Delta$ )  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+} = 40$ ; ( $\circ$ )  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+} = 25$ ;

(\*)  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+} = 8$ ; ( $\diamond$ )  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+} = 4$ ; ( $\square$ )  $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+} = 0,25$ .

En la Figura 3.26 se muestran las isothermas de adsorción obtenidas para cuatro concentraciones diferentes de ion  $\text{Ca}^{2+}$  en el medio de reacción:  $[\text{Ca}^{2+}] = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ( $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+} = 0$ ),  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ( $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+} = 4$ );  $[\text{Ca}^{2+}] = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ( $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+} = 25$ ),  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ( $\text{K}^+/\text{Ca}^{2+} = 40$ ), concentración de ácido húmico de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 4,1$ , y fuerza iónica =  $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  añadiendo para ello la cantidad necesaria de KCl. Se observa, igual que en los experimentos de la Figura 3.25, que la adsorción de paraquat disminuye a medida que aumenta la concentración de calcio en el medio. No fue posible definir la isoterma de adsorción al utilizar como electrolito de fondo únicamente la sal de calcio, ya que la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en el medio disminuye la adsorción de pesticida hasta el límite del error experimental de la medida.

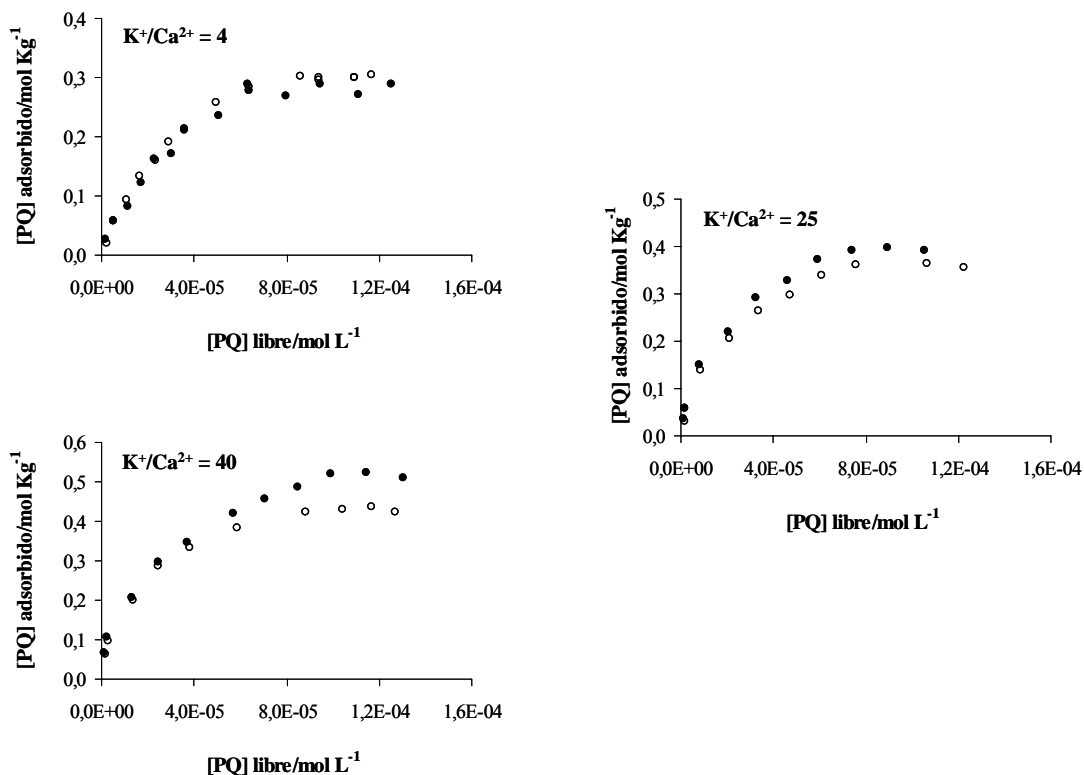


**Figura 3.26.** Isotermas de adsorción de PQ sobre AH en presencia y ausencia de calcio.

- (●) AH-PQ en KCl;
- (●) AH-PQ,  $K^+/Ca^{2+} = 40$ ;
- (●) AH-PQ,  $K^+/Ca^{2+} = 25$ ; (●) AH-PQ,  $K^+/Ca^{2+} = 4$ ,
- (●) AH-PQ en  $CaCl_2$

Para analizar como afecta la variación de el pH a la competencia entre calcio y paraquat se realizaron experimentos de adsorción en las mismas condiciones (excepto en ausencia de potasio) a pH 6,0. Se observó el mismo efecto que a pH 4,1, es decir, a medida que aumenta la concentración de calcio en el medio disminuye la adsorción del pesticida bipyridínico, y también fue posible definir las isotermas de adsorción para todas las concentraciones estudiadas (Apéndice II.f). El principal mecanismo de interacción, tanto del calcio como del paraquat, con las sustancias húmicas es a través de las posiciones ácidas, los resultados obtenidos además ponen de manifiesto que ambos cationes compiten por las mismas posiciones, ya que la complejación del paraquat disminuye en presencia de ion calcio.

En la Figura 3.27 se comparan las isotermas de adsorción de paraquat sobre ácido húmico en presencia de ion calcio para los dos valores de pH. Para la concentración de  $Ca^{2+}$  más alta de las estudiadas ( $K^+/Ca^{2+} = 4$ ), no se aprecia efecto del pH en la adsorción de paraquat, mientras que para las concentraciones más bajas ( $K^+/Ca^{2+} = 25$  y  $K^+/Ca^{2+} = 40$ ) parece que se observa un ligero efecto del pH, pero en cualquier caso este efecto es mucho menor que el observado al estudiar la adsorción de paraquat en ausencia de ion calcio. Dado que la interacción de ambos cationes es principalmente electrostática<sup>26,27,68,69,70</sup>, la mayor velocidad de difusión del ion  $Ca^{2+}$  hace que, como se comprobó experimentalmente, su complejación sea prácticamente instantánea, mientras que para el caso del  $PQ^{2+}$  hay que esperar varias horas hasta que se alcance el equilibrio. Por ello el comportamiento observado se puede justificar suponiendo que el aumento del pH afecta fundamentalmente a la complejación del  $Ca^{2+}$  y que la adsorción del  $PQ^{2+}$  no se ve tan afectada por la variación del pH del medio.



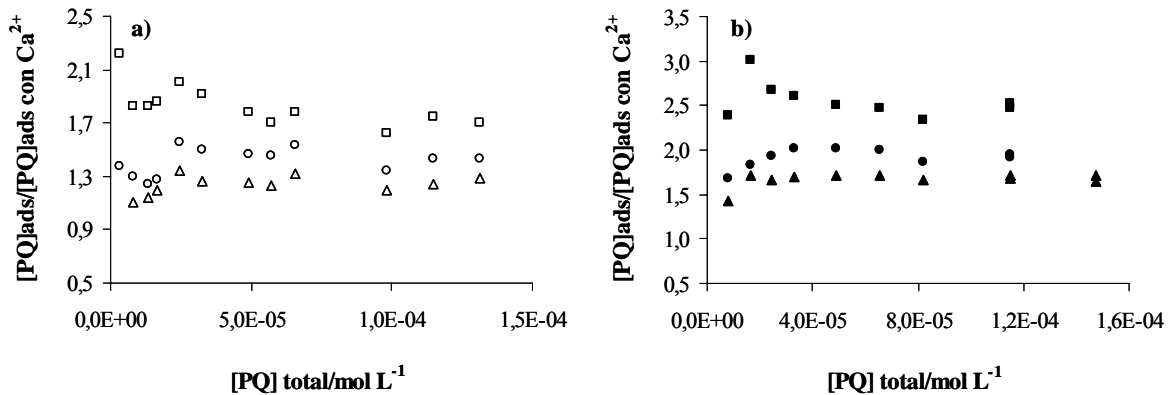
**Figura 3.27.** Efecto del pH en la adsorción de PQ-AH en presencia de calcio:  
(vacíos) pH = 4,1; (llenos) pH = 6.

Hay que tener en cuenta, por otra parte, que los experimentos de adsorción de paraquat se realizaron a una concentración constante de ion calcio, de manera que la relación  $[Ca^{2+}]/[PQ^{2+}]$  aumenta a lo largo de la isoterma de adsorción tal como se muestra en la Tabla 3.3, en la que se recoge esta relación de concentraciones en los puntos inicial, i, y final, f, de la isoterma para las tres concentraciones de calcio y los dos valores de pH estudiados. A pesar del aumento de la concentración de paraquat a lo largo de la isoterma de adsorción, la relación entre la concentración de paraquat adsorbido en ausencia de calcio y en presencia de calcio (Figura 3.26) se mantiene constante, para cada una de las condiciones experimentales estudiadas, como muestra la Figura 3.28. Este comportamiento indica que para una concentración de calcio, la adsorción de paraquat prácticamente no aumenta al

aumentar su concentración en la disolución, lo que se puede atribuir a que la complejación de  $\text{Ca}^{2+}$  es más rápida y su desorción al añadir paraquat no es significativa.

**Tabla 3.3:** Variación de la relación de las concentraciones de calcio y paraquat en los experimentos de adsorción PQ-SH en presencia de calcio.

	pH = 4,1		pH = 6	
$[\text{Ca}^{2+}]/\text{mol L}^{-1}$	$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PQ}^{2+}]_i$	$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PQ}^{2+}]_f$	$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PQ}^{2+}]_i$	$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PQ}^{2+}]_f$
$1,86 \cdot 10^{-4}$	22,7	1,4	22,7	1,3
$2,86 \cdot 10^{-4}$	87,2	2,2	34,9	2,5
$1,14 \cdot 10^{-3}$	347,7	8,7	139,1	9,9

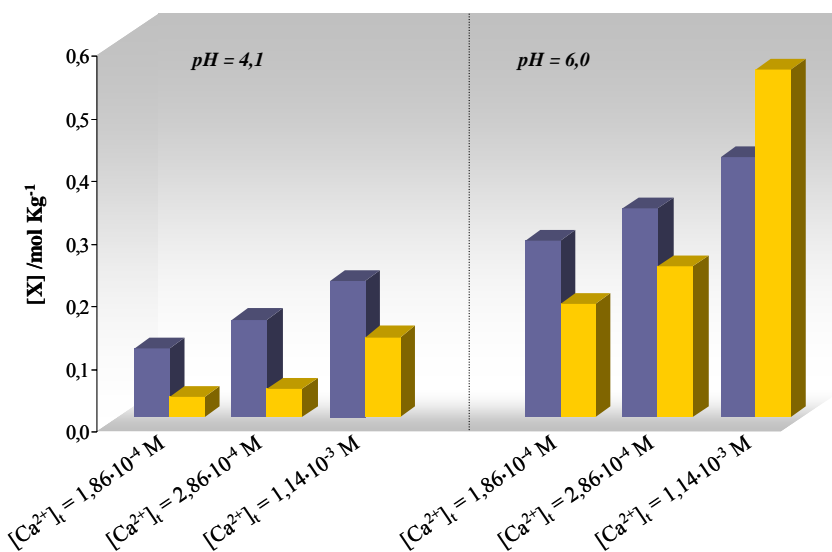


**Figura 3.28.** Variación de la relación de paraquat adsorbido en ausencia y presencia de calcio con la concentración de paraquat en el medio. a) pH = 4,1; b) pH = 6. ( $\square$  y  $\blacksquare$ )  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,14 \cdot 10^{-3}$  M; ( $\circ$  y  $\bullet$ )  $[\text{Ca}^{2+}] = 2,86 \cdot 10^{-4}$  M; ( $\triangle$  y  $\blacktriangle$ )  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,86 \cdot 10^{-4}$  M.

Haciendo uso de los parámetros intrínsecos genéricos recogidos en la bibliografía para la complejación de calcio con ácidos húmicos<sup>70</sup>, se pueden estimar los parámetros condicionales de complejación para las condiciones del presente trabajo. Esto permitirá por una parte comparar las constantes de interacción de ambos cationes, y por otra parte estimar la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  complejado con el ácido húmico y compararla con la disminución que provoca en la concentración de paraquat adsorbido sobre la sustancia húmica.

De este modo se obtiene que en las condiciones en que se realiza el experimento de adsorción la constante de interacción del paraquat con los grupos carboxílicos del ácido húmico tiene un valor mucho más alto que la correspondiente al catión calcio (pH 4,1:  $\log K_{Ca^{2+}} = 1,22$ ,  $\log K_{PQ^{2+}} = 4,84$ ; pH = 6,0:  $\log K_{Ca^{2+}} = 2,64$ ,  $\log K_{PQ^{2+}} = 5,12$ ). Por ello, para justificar el descenso de la adsorción de paraquat que provoca la presencia del  $Ca^{2+}$  habrá que tener en cuenta otros factores como la relación de concentraciones  $Ca^{2+}$ /pesticida, o los efectos cinéticos indicados anteriormente.

En la Figura 3.29 se compara la concentración de  $Ca^{2+}$  complejoado con el ácido húmico, estimada haciendo uso de los parámetros condicionales, con el descenso que provoca la presencia de  $Ca^{2+}$  en la concentración máxima de paraquat adsorbido sobre el ácido húmico ( $\Delta [PQ]_{adsorbido}$ ) determinada experimentalmente para las distintas condiciones de trabajo. Si se supone que el efecto que produce el ion calcio sobre la adsorción de paraquat es debido exclusivamente a las posiciones que ocupa el calcio, ambas magnitudes,  $[Ca^{2+}]_{complejado}$  y  $\Delta [PQ]_{adsorbido}$  deberían ser muy similares.



**Figura 3.29.** Comparación de la adsorción  $Ca^{2+}$ -AH con el descenso en la adsorción de PQ sobre AH en presencia de  $Ca^{2+}$ . (■)  $[X] = \Delta [PQ]_{adsorbido}$ ; (■)  $[X] = [Ca^{2+}]_{complejado}$ .

En todas las condiciones experimentales a excepción de pH = 6 para la concentración más alta de  $Ca^{2+}$ , el descenso en la concentración de  $PQ^{2+}$  adsorbido es mayor que el estimado a partir de la

concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  complejoado. Esto hace pensar que el efecto del ion  $\text{Ca}^{2+}$  se debe no solo a la ocupación de posiciones carboxílicas del ácido húmico, si no también a un efecto de pantalla que provoca una disminución de la carga negativa eficaz de la superficie, que dificulta la adsorción del  $\text{PQ}^{2+}$  sobre el ácido húmico. La importancia relativa de ambas contribuciones dependerá de las condiciones experimentales, tales como pH o concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ .

De forma general se puede concluir que el paraquat compite por las posiciones de adsorción en la materia orgánica del suelo con cationes inorgánicos, como es el caso del calcio. Por ello, los factores que habrá que tener en cuenta para determinar qué especie se adsorberá preferentemente serán, las constantes de complejación de ambos cationes, el pH del medio, el tamaño de los iones, que puede conducir a impedimentos estéricos, efectos cinéticos y posibles efectos de apantallamiento condicionados por el tamaño y las concentraciones de los cationes considerados.

En medios naturales, los procesos de competencia que puedan tener lugar en la adsorción sobre las sustancias húmicas son comparables a los experimentos realizados en este estudio. El calcio es un catión mayoritario en aguas continentales y por tanto va a competir con el paraquat en la adsorción sobre la materia orgánica presente en dichos medios. Este hecho puede tener diferentes repercusiones. Por una parte, el paraquat se utiliza como herbicida no selectivo en determinados cultivos y para el control de malas hierbas en acuíferos, cuanto menos paraquat se adsorba, menos cantidad de paraquat será necesaria añadir en dichos medios para que lleve a cabo su acción pesticida. Por otra parte, el abuso que se hace hoy día con la aplicación en exceso de todo tipo de pesticidas para el control de plagas, favorece la contaminación de medios naturales. Los procesos de competencia que se puedan producir entre iones presentes y los pesticidas orgánicos considerados favorecen los procesos de transporte de dichas sustancias, pudiendo provocar contaminación en medios naturales lejanos al punto de aplicación de dichos pesticidas.

Para finalizar es necesario indicar que para poder analizar mejor el efecto del calcio en la adsorción de pesticidas orgánicos sería necesario realizar medidas del calcio libre en disolución para poder entender mejor este proceso de competencia, y reforzar la teoría de que el calcio no se resorbe en presencia de paraquat.

## 3.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE MCPA SOBRE SUSTANCIAS HÚMICAS

### 3.4.1 Procedimiento Experimental

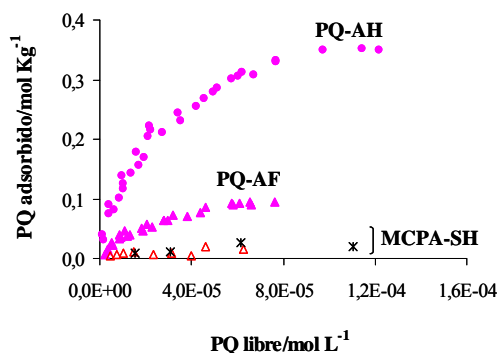
Se estudió la adsorción de un herbicida aniónico como es el MCPA sobre las sustancias húmicas para comprobar como afectan el diferente carácter iónico de los pesticidas a su afinidad por la materia orgánica del suelo. Para ello se realizaron diferentes experimentos de adsorción sobre ácido fúlvico y húmico empleando la sal de sodio del MCPA. Se trabajó a valores de pH bajos, donde los ácidos están poco ionizados, para evitar repulsiones entre la molécula de sustancia húmica y la forma aniónica del MCPA (4,1 y 3,0), fuerza iónica (0,02 y  $8 \cdot 10^{-3}$  M) y concentración de sustancia húmica (100 y 200 mg L<sup>-1</sup>). Se siguió el mismo protocolo de análisis que el llevado a cabo en el caso de la adsorción de paraquat sobre las sustancias húmicas. Se realiza el experimento de adsorción (se agitan las muestras un de 36 horas), y una vez alcanzado el equilibrio de adsorción se dializa la muestra para separar el MCPA libre en disolución del complejo formado y del ácido húmico que permanece en disolución sin interaccionar, durante un tiempo de 6–7 horas. Una vez terminada la diálisis, se mide la concentración de MCPA en el volumen del interior de la membrana de diálisis mediante cromatografía líquida de alta resolución. Previamente a las medidas se realiza un calibrado con disoluciones patrón del pesticida.

En este caso la técnica cromatográfica no fue la utilizada para medir paraquat (cromatografía de par iónico) ya que la carga del MCPA es negativa. Con el MCPA se utiliza la cromatografía en fase reversa, empleando el mismo tipo de columna que en el caso del paraquat: Symetry<sup>®</sup> C<sub>18</sub>, 3,9 mm de diámetro interno, 150 mm de largo y con un relleno de un tamaño de partícula de 5 µm, Waters, que es una fase estacionaria con carácter apolar. A la hora de elegir la fase móvil, hay que tener en cuenta que lo importante en este caso es trabajar con una fase móvil a un pH por debajo del pK<sub>a</sub> de la sustancia a retener (pK<sub>a</sub> MCPA ~ 3,1), de manera que el MCPA pueda estar mayoritariamente en su forma molecular y así será retenido en la columna mediante una interacción hidrófoba. En el caso de que la molécula esté parcialmente ionizada, la columna podrá seguir reteniendo la sustancia si ésta tiene una gran parte hidrófoba. Para conseguir una buena retención del pesticida se trabajó con una fase móvil mezcla de metanol y tampón fosfato 20 mM a pH 3 (MeOH-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 60 %-40 %), de manera que el tampón fosfato será el encargado de mantener el sistema a un pH óptimo para que el MCPA sea retenido y el metanol será el eluyente. Se trabajó en modo isocrático con un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>, un

volumen de inyección de 40  $\mu\text{L}$ , y la temperatura de las muestras y de la columna se fijó a  $25 \pm 5$   $^{\circ}\text{C}$  para tener una buena reproducibilidad en los tiempos de retención del pesticida. En cuanto al acondicionamiento de la fase estacionaria, es necesario acondicionarla con la fase móvil de trabajo antes de realizar las medidas, y una vez realizadas, hay que tener cuidado en pasar primero un flujo de agua y a continuación metanol, (si se acondiciona directamente con metanol después de haber utilizado la fase móvil con fosfato, se pueden formar depósitos de fosfato, ya que precipita, y de esta forma se obstruiría la columna). En el Apéndice II.c se muestra un ejemplo de un cromatograma de MCPA obtenido en estas condiciones de trabajo.

### 3.4.2 Isotermas de Adsorción y Análisis de Resultados

En la Figura 3.30 se muestra un ejemplo de la adsorción de MCPA sobre las SH y se compara con la adsorción de PQ en las mismas condiciones de pH y fuerza iónica. Se observa que no hay una adsorción significativa de MCPA sobre las sustancias húmicas (el resto de las condiciones experimentales estudiadas se encuentran recogidas en el Apéndice II.g).



**Figura 3.30.** Comparación de la adsorción de MCPA y PQ con SH:

- (●)  $I = 0,02$  M, pH 4,1,  $[\text{AH}] = 50$   $\text{mg L}^{-1}$ ;
- (▲)  $I = 0,02$  M, pH 3,8,  $[\text{AF}] = 100$   $\text{mg L}^{-1}$ ;
- (△)  $I = 8 \cdot 10^{-3}$  M, pH 4,1,  $[\text{AH}] = 100$   $\text{mg L}^{-1}$ ;
- (\*)  $I = 8 \cdot 10^{-3}$  M, pH 3,8,  $[\text{AF}] = 100$   $\text{mg L}^{-1}$ .

A pesar de que la adsorción de paraquat sobre ácido fúlvico a pH 3,8 y fuerza iónica 0,02 M es el caso más desfavorable para la complejación de este pesticida dentro de las condiciones estudiadas, existe una diferencia significativa con la adsorción de MCPA en cualquiera de los casos estudiados, y la diferencia es mucho mayor si se compara la interacción de paraquat con ácido húmico. Por otra parte, debido a la baja adsorción de MCPA sobre sustancias húmicas, no fue posible definir isotermas de adsorción experimentales en las condiciones estudiadas. De hecho, si se comparan las medidas de un calibrado de MCPA frente a las medidas del experimento de adsorción, se puede observar que no hay

diferencias significativas entre ambas, lo cual indica que en el experimento de adsorción prácticamente todo el pesticida añadido queda libre, al contrario de lo que sucedía en el caso de paraquat (Apéndice II.h).

En la bibliografía se recogen estudios de adsorción de herbicidas fenoxiácidos sobre sustancias húmicas de suelos<sup>71,72</sup>. En estos trabajos se indica que a pesar de la presencia de cargas negativas en las superficies orgánicas adsorbentes, se produce la adsorción del pesticida en su forma aniónica, en la que pueden estar implicadas interacciones  $\Pi$ - $\Pi$  entre estructuras aromáticas, fuerzas de van der Waals o efectos hidrófobos<sup>6,8</sup>. Además, cuando el pH del medio es cercano al  $pK_a$  del grupo carboxílico del MCPA, éste va a estar parcialmente protonado y por tanto se reducen las repulsiones entre la nube de carga negativa de las sustancias húmicas y el grupo carboxílico ionizado del pesticida y se favorece la adsorción de la forma molecular del herbicida, a través de enlace de hidrógeno, con los grupos carbonilo o amino de las sustancias húmicas. En este trabajo se realizaron experimentos de adsorción a pH 3 (~  $pK_a$  del MCPA) para intentar minimizar las repulsiones con la superficie negativa de la materia orgánica, sin embargo no se encontraron diferencias significativas con respecto al caso de la adsorción de MCPA a pH 4,1 (Apéndice II.g). El hecho de que en este caso no se pueda definir una isoterma de adsorción puede ser debido a que en la mayoría de estos trabajos de la bibliografía realizan los procesos de adsorción sobre suspensiones de materia orgánica, lo cual implica una elevada concentración de sustancia húmica, en algunos casos de hasta  $10.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Por otra parte, Spark et al. estudiaron mediante fluorescencia, diálisis y espectroscopía UV-vis, la adsorción de diferentes pesticidas sobre una suspensión de ácido húmico y no encontraron por ninguna de las técnicas, evidencias de una adsorción significativa de un herbicida fenoxiacético (2,4-D) sobre ácido húmico.

En este trabajo se pretenden realizar los experimentos en condiciones similares para los dos pesticidas estudiados para así poder compararlos, que además sean análogas a las de un medio natural, y por otra parte se pretende trabajar con sustancias húmicas en disolución, es decir, a concentraciones bajas de materia orgánica. Por tanto a tales condiciones no se observa una complejación significativa de MCPA con las sustancias húmicas y sin embargo si se observa adsorción de paraquat. Este hecho es importante desde el punto de vista de la aplicación de herbicidas en medios naturales ya que la

efectividad del pesticida aplicado dependerá de su adsorción en las diferentes fracciones presentes en dichos medios. Por otra parte la diferencia en el comportamiento de adsorción de ambos pesticidas con las sustancias húmicas provoca que los fenómenos de transporte que experimentan dichos herbicidas sean distintos y por tanto su destino en medios naturales.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> M.H.B. Hayes, *Res. Rev.*, **32**, 137-174, 1970.
- <sup>2</sup> S.U. Khan, *Environ. Lett.*, **3**, 1-12, 1972.
- <sup>3</sup> F.J. Stevenson, *J. Environ. Qual.*, **1**, 333-343, 1972.
- <sup>4</sup> G.W. Bailey, J.L. White, *J. Agric. Food Chem.*, **12**, 324-332, 1964.
- <sup>5</sup> M.D. Santos-Buelga, M.J. Sánchez-Martín, M.J. Sánchez-Camazano, *Chemosphere*, **25**, 727-734, 1992.
- <sup>6</sup> N. Senesi, *Sci. Total Environ.*, **123/124**, 63-76, 1992.
- <sup>7</sup> B. Gevao, K.T. Semple, K.C. Jones, *Environ. Pollut.*, **108**, 3-14, 2000.
- <sup>8</sup> F.J. Stevenson, *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, J. Wiley & Sons, New York, 1982.
- <sup>9</sup> R.L. Wershaw, *J. Contam. Hydrol.*, **1**, 29-45, 1986.
- <sup>10</sup> M. Schnitzer, *Soil Sci.*, **151**, 41-58, 1991.
- <sup>11</sup> L.E. Sojo, D.S. Gamble, C.H. Langford, R.H. Zienius, *J. Environ. Sci. Health. Part B*, **24**, 619-646, 1989.
- <sup>12</sup> J. McCarthy, B.D. Jiménez, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1072-1076, 1985.
- <sup>13</sup> C.W. Carter, I.H. Suffet, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 735-740, 1982.
- <sup>14</sup> B.M. Olson, *Can. J. Soil Sci.*, **70**, 515-518, 1990.
- <sup>15</sup> R. Saint-Fort, S.A. Visser, *J. Environ. Sci. Health. Part A*, **23**, 613-624, 1988.
- <sup>16</sup> D.R. Narine, R.D. Guy, *Soil Sci.*, **133**, 356-363, 1982.
- <sup>17</sup> C. Maqueda, E. Morillo, J.L. Rodríguez, *Soil Sci.*, **148**, 336-345, 1989.
- <sup>18</sup> C. Maqueda, J.L. Pérez, F. Martín, M.C. Hermosín, *Soil Sci.*, **136**, 75-81, 1983.
- <sup>19</sup> D.C. Nearpass, *Soil Sci.*, **121**, 272-277, 1976.
- <sup>20</sup> A.A. Akhaiven, D.L. Linscott, *Res. Rev.*, **23**, 97-145, 1968.
- <sup>21</sup> A. Calderbank, *Adv. Pest Control Res.*, **8**, 127-235, 1968.
- <sup>22</sup> S.U. Khan, *Pesticides in the Soil Environment*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- <sup>23</sup> C.M. Chen, A.C. Lua, *J. Toxicol. Environ. Health (A)*, **60**, 477-487, 2000.
- <sup>24</sup> L. Ritter, K. Solomon, P. Sibley, K. Hall, P. Keen, G. Mattu, B. Linton, *J. Toxicol. Environ. Health (A)*, **65**, 1-142, 2002.
- <sup>25</sup> G.E. Coats, H.H. Funderburk Jr., J.M. Lawrence, D.E. Davis, *Weed Res.*, **6**, 58-66, 1966.
- <sup>26</sup> R.J. Hance, *J. Sci. Food Agr.*, **18**, 544-547, 1967.
- <sup>27</sup> R.G. Burns, L.J. Audus, *Weed Res.*, **10**, 49-58, 1970.
- <sup>28</sup> I.G. Burns, M.H.B. Hayes, M. Stacey, *Weed Res.*, **13**, 79-90, 1973.
- <sup>29</sup> S.U. Khan, *Can. J. Soil Sci.*, **53**, 199-204, 1973.

- <sup>30</sup> C. Tomlin, *The Pesticide Manual*, Crop Protection Publication, Cambridge, 1994.
- <sup>31</sup> A.E. Smith, G.P. Lafond, "Effects of longterm phenoxyacetic acid herbicide field applications on the rate of microbial degradation", en *Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment*, K.D. Racke, J.R. Coats (eds.), ACS Symposium Series N° 426, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1990.
- <sup>32</sup> M.A. Crespín, M. Gallego, M. Valcárcel, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4265-4270, 2001.
- <sup>33</sup> *Toxic Substance Control Act.*, Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1979.
- <sup>34</sup> D. Tunega, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek, H. Lischka, *Soil Sci.*, **169**, 44-54, 2004.
- <sup>35</sup> N.S. Bolan, S. Baskaran, *Aust. J. Soil Res.*, **34**, 1041-1053, 1996.
- <sup>36</sup> M.M. Socias, M. Fernández, M. Villafranca, E. González, F. Flores, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1236-1241, 1999.
- <sup>37</sup> S. Susarla, G.V. Bahaskar, R. Bhamidimarri, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 937-943, 1997.
- <sup>38</sup> M.L. Hopper, "Solid phase partition column technology", en *Emerging Strategies for Pesticide Analysis*, T. Cairns, J. Sherma (eds.), CRC Press, Boca Ratón, 1996.
- <sup>39</sup> A.A. Boyd-Boland, S. Magdic, J.B. Pawliszyn, *Analyst*, **121**, 929-937, 1996.
- <sup>40</sup> S.B. Hawthorne, Y. Yang, D.J. Millar, *Anal. Chem.*, **66**, 2912-2920, 1994.
- <sup>41</sup> C. Maqueda, E. Morillo, J.L. Pérez, A. Justo, *Soil Sci.*, **150**, 431-437, 1990.
- <sup>42</sup> G. Haberhauer, L. Pfeiffer, M.H. Gerzabek, *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 3722-3727, 2000.
- <sup>43</sup> K.M. Spark, R.S. Swift, *Sci. Total Environ.*, **298**, 147-161, 2002.
- <sup>44</sup> I.G. Burns, M.H.B. Hayes, M. Stacey, *Pestic. Sci.*, **4**, 629-641, 1973.
- <sup>45</sup> D.S. Gamble, M.I. Haniff, R.H. Zienius, *Anal. Chem.*, **58**, 727-731, 1986.
- <sup>46</sup> N. Hesketh, M.N. Jones, E. Tipping, *Anal. Chim. Acta*, **327**, 191-201, 1996.
- <sup>47</sup> T. Cserhádi, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **345**, 541-544, 1993.
- <sup>48</sup> D-Y. Lee, B.K. Farmer, *J. Environ. Qual.*, **18**, 468-474, 1989.
- <sup>49</sup> M. Govi, A. Sarti, E. di Martino, C. Ciavatta, N. Rossi, *Soil Sci.*, **161**, 265-269, 1996.
- <sup>50</sup> G. Gullner, T. Cserhádi, A. Kis-Tamás, G. Mikite, *J. Chromatogr.*, **355**, 211-220, 1986.
- <sup>51</sup> J.A. Best, J.W. Weber, S.B. Weed, *Soil Sci.*, **114**, 444-450, 1972.
- <sup>52</sup> I.G. Burns, M.H.B. Hayes, M Stacey, *Weed Res.*, **13**, 67-78, 1973.
- <sup>53</sup> M. Damanakis, D.S.H. Drennan, J.D. Fryer, K. Holly, *Weed Res.*, **10**, 264-277, 1970.
- <sup>54</sup> S.U. Khan, *Res. Rev.*, **52**, 1-26, 1974.
- <sup>55</sup> *Environmental & Agrochemical Applications Notebook*, Waters Corporation, Massachusetts, 2001.
- <sup>56</sup> E.A. Hogendoorn, R. Huls, E. Dijkman, R. Hoogerbrugge, *J. Chromatogr. A*, **938**, 23-33, 2001.

- <sup>57</sup> W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, J. Wiley & Sons, Canada, 1996.
- <sup>58</sup> R.D. Guy, D.R. Narine, S. de Silva, *Can. J. Chem.*, **58**, 547-554, 1980.
- <sup>59</sup> D.R. Narine, *Characterization of Organocation Interactions with Environmental Materials in Aqueous Systems*, Ph. D. Thesis, Dalhousie University, 1980.
- <sup>60</sup> C. Maqueda, E. Morillo, F. Martín, T. Undabeytia, *J. Environ. Sci. Health. Part B*, **28**, 655-670, 1993.
- <sup>61</sup> H.G. McCall, R.W. Bovey, M.G. McCully, M.G. Merkle, *Weed Sci.*, **20**, 250-255, 1972.
- <sup>62</sup> E. Tipping, M.A. Hurley, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3627-3641, 1992.
- <sup>63</sup> B.M. Bartschat, S.E. Cabaniss, F.M.M. Morel, *Environ Sci. Technol*, **26**, 284-294, 1992.
- <sup>64</sup> J.C.M. de Wit, W.H. Van Riemsdijk, M.M. Nederlof, D.G Kinniburgh, L.K. Koopal, *Anal. Chim. Acta*, **232**, 189-207, 1990.
- <sup>65</sup> J.C.M. de Wit, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 2005-2014, 1993.
- <sup>66</sup> C. Maqueda, E. Morillo, F. Martín, T. Undabeytia, *J. Environ. Sci. Health. Part B*, **28**, 655-670, 1993.
- <sup>67</sup> M.F. Bennedetti, C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 446-457, 1995.
- <sup>68</sup> C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, J.C.M de Wit, W.H. van Riemsdijk, L.K. Koopal, *J. Colloid Interface Sci.*, **175**, 448-460, 1995.
- <sup>69</sup> A. Iglesias, R. López, S. Fiol, J.M. Antelo, F. Arce, *Water Res.*, **37**, 3749-3755, 2003.
- <sup>70</sup> C.J. Milne, D.G. Kinniburgh, W.H. van Riemsdijk, E. Tipping, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 958-971, 2003.
- <sup>71</sup> P. Benoit, E. Barriuso, S. Houot, R. Calvet, *Eur. J. Soil Sci.*, **47**, 567-578, 1996.
- <sup>72</sup> R. Celis, M.C. Hermosín, L. Cox, J. Cornejo, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1200-1206, 1999.

# Capítulo 4 : Síntesis, Caracterización y Propiedades Ácido-Base de Goetita

Los procesos de adsorción-desorción que tienen lugar en medios naturales, afectan al destino de iones y compuestos agroquímicos (pesticidas y fertilizantes) en sedimentos y aguas naturales. Por tanto, la comprensión de las reacciones de adsorción que puedan tener lugar en medios naturales es fundamental para la predicción de la movilidad y destino de pesticidas en suelos y acuíferos. Los pesticidas pueden ser adsorbidos tanto por los constituyentes orgánicos del suelo como por los inorgánicos y la importancia relativa de cada uno de estos procesos depende de la cantidad, distribución y propiedades de estos constituyentes, así como de las propiedades físico-químicas de los pesticidas<sup>1,2</sup>.

Aunque la fracción orgánica del suelo interviene de forma significativa en los procesos de adsorción de pesticidas, la contribución de los constituyentes minerales de dicho medio puede ser significativa en el caso de pesticidas iónicos o altamente polares, o bien cuando el contenido en C orgánico del suelo es relativamente bajo respecto al contenido mineral<sup>3,4</sup>. En definitiva, las propiedades de adsorción de suelos y sedimentos están muy influenciadas por aquellos constituyentes que posean una elevada área superficial específica y superficies altamente reactivas. En sedimentos que contengan una cantidad significativa de materia orgánica, la adsorción de pesticidas estará controlada por el contenido en C orgánico debido a la naturaleza porosa y el elevado número de grupos funcionales presentes en las sustancias húmicas<sup>1,5</sup>. Sin embargo, en sedimentos presentes en acuíferos, donde el contenido en carbono orgánico es bajo, la asociación de pesticidas con superficies minerales puede ser significativa<sup>6,7</sup>. De los distintos compuestos inorgánicos presentes en acuíferos, las arcillas y los óxidos minerales presentan un gran potencial para la adsorción de pesticidas debido a su elevada área superficial y a los grupos funcionales que poseen estas sustancias. Por ello, existen numerosos estudios de adsorción de pesticidas sobre arcillas<sup>7,8,9,10</sup>. Sin embargo, existe menos información disponible sobre la adsorción de pesticidas sobre óxidos de hierro<sup>11</sup>.

Uno de los objetivos planteados fue investigar la importancia de la adsorción de pesticidas sobre óxidos de hierro frecuentemente presentes en suelos y en sedimentos de acuíferos, como es el caso de la goetita. En general, para identificar la influencia de una fase mineral en los procesos de adsorción que se puedan llevar a cabo en un medio natural, el adsorbente tiene que estar bien definido, caracterizado y libre de C orgánico, por ello se suelen utilizar para este tipo de estudios óxidos sintetizados.

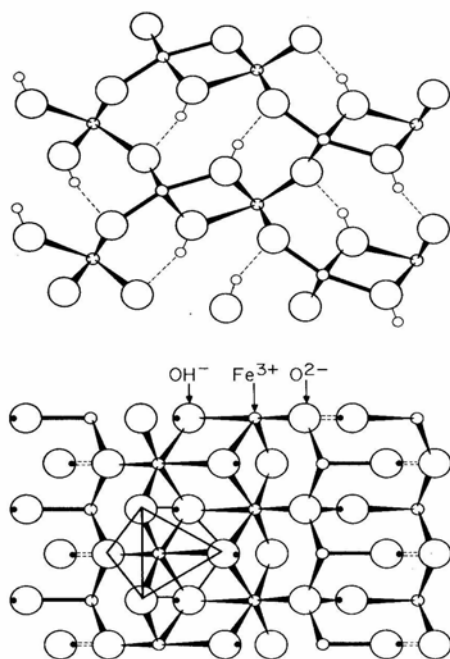
La interacción de distintos tipos de compuestos con goetita tiene lugar a través de los grupos hidroxilo de la superficie del mineral de hierro, y generalmente, los datos de adsorción se presentan como masa de especie adsorbida por unidad de área de superficie mineral. Este hecho hace que a la hora de estudiar la interacción de pesticidas orgánicos con goetita, sea necesario caracterizar adecuadamente la superficie adsorbente para poder compararla con otras muestras de goetita sintetizada de la bibliografía, y así comprobar el correcto proceso de síntesis. Además, mediante la caracterización de la superficie mineral se pretende conocer el área superficial específica de dicha superficie y el tipo de grupos superficiales de hierro presentes en la goetita. Por otra parte mediante el estudio de las propiedades ácido-base de la superficie mineral a distintas fuerzas iónicas se determina la densidad de grupos reactivos de hierro presentes en la superficie, así como sus respectivas constantes de acidez. Mediante el estudio de las propiedades ácido-base de la goetita se podrá además determinar el punto de carga cero (“point of zero charge”, PZC) de dicha superficie, que se corresponde con el valor de pH al cual la carga neta de la superficie mineral es nula<sup>12</sup>, por tanto, la carga de la superficie para valores de pH por encima y por debajo de este punto tendrá signos opuestos. Esto hace que el punto de carga cero sea una información necesaria a la hora de predecir y justificar la adsorción de aniones y cationes sobre superficies minerales.

En el presente trabajo se sintetizó un óxido de hierro, goetita, y se caracterizó mediante espectroscopia IR, difracción de RX y microscopía electrónica. Por otra parte para conocer el área superficial de la muestra sintetizada se aplicó el método BET, de modo que se podrá conocer la densidad de grupos funcionales reactivos por unidad de área. Además se realizaron valoraciones ácido-base de suspensiones de goetita a diferentes fuerzas iónicas para determinar la densidad de grupos funcionales reactivos de hierro, así como sus constantes de acidez y la determinación del punto de carga cero de la superficie mineral.

## 4.1 ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA

La goetita es un oxihidróxido de hierro ( $\alpha$ -FeOOH) de gran estabilidad termodinámica y por ello es uno de los óxidos de hierro más abundantes en suelos.

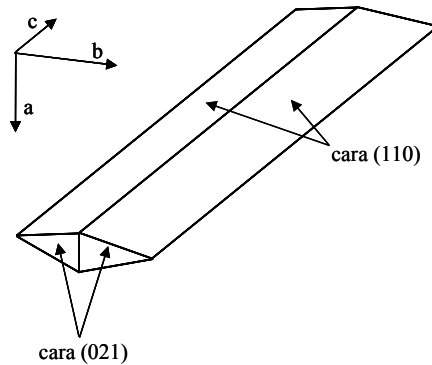
La estructura cristalina de la goetita consiste en una red hcp (empaquetamiento hexagonal compacto) de aniones  $O^{2-}$  y  $OH^{-}$  con átomos de Fe (III) ocupando la mitad de los huecos octaédricos de cada una de las capas. Cada uno de los átomos de hierro está rodeado por tres  $O^{2-}$  y tres  $OH^{-}$  formando un octaedro de  $FeO_3(OH)_3$  y la estructura de la goetita se describe normalmente en función de dichos octaedros (Figura 4.1). Estos octaedros están unidos entre sí compartiendo aristas de modo que algunos de los iones presentes en sus vértices son grupos  $OH^{-}$  que forman enlaces de hidrógeno con los iones  $O^{2-}$  vecinos. Los oxígenos están triplemente coordinados con respecto a los átomos de hierro. Se distinguen además dos tipos de oxígenos diferentes, correspondientes a la forma no protonada,  $Fe_3O$ , de alta afinidad protónica, o a la forma protonada,  $Fe_3OH$ , de baja afinidad protónica.



**Figura 4.1.** Estructura cristalina de la goetita proyectada sobre el eje cristalográfico c (superior) y el eje a (inferior). Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno.

La goetita puede presentar multitud de formas y tamaños, pero la morfología esencial en este óxido es la acicular. Los cristales aciculares de la goetita sintetizada se extienden en la dirección (001) del eje c y a menudo terminan en una cara (021). Esta morfología aparece como consecuencia de las

cadenas dobles de octaedros de  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$  que comparten los vértices y que son paralelos a la dirección (001)<sup>13</sup>. En algunos trabajos se indica que las caras dominantes en su estructura cristalina son las (100), (010) y (001)<sup>14,15</sup>. Estudios más recientes de microscopía electrónica han mostrado que la goetita, tanto la natural<sup>16,17</sup>, como la sintetizada<sup>18,19</sup>, presentan cristales con forma de aguja y los planos cristalinos dominantes son el (110) y el (021) (Figura 4.2). Contrariamente a lo que podía parecer, no existe contradicción entre las dos aproximaciones anteriores que describen los planos cristalinos dominantes, puesto que la última morfología propuesta es característica de goetitas con área superficial elevada ( $>50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )<sup>20</sup>.



**Figura 4.2.** Esquema de la morfología cristalina de la goetita.

Es necesario indicar que según el procedimiento seguido para la síntesis del óxido mineral se podrá modificar la morfología de las partículas minerales como se verá en el Apartado 4.3.

## 4.2 SÍNTESIS

En suelos existen dos mecanismos a través de los cuales se puede formar goetita. Uno de ellos implica la liberación de hierro de compuestos de Fe (II) (silicatos, carbonatos o sulfuros) y su posterior oxidación en un ambiente aeróbico. El segundo mecanismo implica la transformación con el tiempo de ferrihidrita en goetita.

La goetita sintética se utiliza frecuentemente como sistema modelo en estudios de adsorción en el laboratorio<sup>19,21,22</sup>. Se puede sintetizar fácilmente de modo que sus partículas posean forma acicular y

tamaño suficientemente pequeño, de manera que el área superficial específica sea elevada. Los procedimientos de síntesis están bien definidos y se han utilizado ampliamente para investigar el comportamiento y características de adsorción de la goetita. El mecanismo de formación de goetita consiste en la hidrólisis y desprotonación del Fe (III) en disolución seguido de un proceso de nucleación y cristalización. El método de Atkinson et al., es uno de los más utilizados y consiste en la adición de base a una disolución que contiene Fe (III) hasta alcanzar un valor de pH determinado o una relación Fe:OH concreta, de manera que se forma un precipitado amorfo inicial (ferrihidrita) que se envejece durante un tiempo determinado a 60-70 °C. Este método permite controlar fácilmente las condiciones de síntesis y obtener muestras de goetita reproducibles, es decir, con las mismas propiedades químicas, morfológicas y de adsorción.

Existen numerosas variantes del procedimiento general de síntesis, de forma que las diferentes condiciones experimentales dan lugar a diferencias en la morfología y en el área superficial específica. Dentro de estas variables están, entre otras, el precursor de hierro utilizado que suele ser generalmente nitrato, aunque también se puede emplear cloruro, perclorato o sulfato, el pH alcanzado y la velocidad de adición de la base, y la temperatura durante la fase de envejecimiento, así como el tiempo considerado para tal proceso.

En este trabajo se sintetizó la muestra de goetita siguiendo un método similar al propuesto por Atkinson et al., de modo que se neutraliza una disolución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,1 M con un exceso de NaOH 5 M hasta que se alcance un valor de pH entre 12 y 13. Mientras se realizan las adiciones de base se mantiene una agitación constante de la disolución de hierro y se burbujea  $\text{N}_2$  tanto en la disolución de NaOH 5 M como en la disolución de Fe (III) a la que se está añadiendo la base. La síntesis con burbujeo de  $\text{N}_2$ , propuesta por Hiemstra et al., permite obtener muestras de goetita reproducibles, de área superficial elevada y sin impurezas en la estructura cristalina. Si no se burbujea  $\text{N}_2$  durante la síntesis se obtienen muestras de goetita con carbonato adsorbido sobre la superficie mineral, lo que produce variaciones en las propiedades de adsorción y de carga de la goetita<sup>23</sup>. Las adiciones de NaOH se realizan gota a gota de manera que la velocidad de adición de base sea aproximadamente de 10 mL/min, permitiendo así la obtención de una goetita con un área superficial específica elevada ( $>50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Una vez añadida la base al sistema se obtiene una suspensión de ferrihidrita,  $\text{Fe}_{10}\text{O}_{15}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , de color pardo que se envejece a 60 °C durante 72 horas de modo que la suspensión de ferrihidrita se transforma en un

precipitado compacto de goetita, de color amarillento, que se enfría a temperatura ambiente. Para eliminar los iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{OH}^-$  procedentes de la sal de hierro y de la base utilizadas respectivamente, se dializa el precipitado obtenido con agua bidestilada en membranas de celulosa regenerada (Spectra/Por) con un tamaño de poro de 1000 Da hasta que el agua de lavado tenga una conductividad inferior a  $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Una vez dializada la muestra, se congela y se liofiliza para obtener la muestra sólida. El sólido fue obtenido en agregados de diferente tamaño, por tanto el último paso consistió en la homogenización de la goetita obtenida de manera que se obtiene la muestra en polvo. Es necesario indicar que en todos los pasos seguidos en la síntesis de la muestra de goetita se utilizó material de polietileno para evitar la posible contaminación de silicatos en caso de utilizar material de vidrio.

### 4.3 CARACTERIZACIÓN

Existen numerosos métodos de identificación y caracterización de óxidos minerales. La mayoría de ellos son no destructivos, es decir, el óxido permanece inalterado mientras está siendo examinado. Dentro de estos métodos podemos distinguir fundamentalmente cuatro tipos de técnicas de caracterización: técnicas espectroscópicas, difractométricas, térmicas y microscópicas.

Las técnicas espectroscópicas más frecuentemente aplicadas a óxidos de hierro son las espectroscopías IR, Mössbauer y UV-vis. Recientemente se está generalizando la aplicación de técnicas como las espectroscopías de resonancia magnética nuclear, de absorción de rayos X y de resonancia de spin electrónico.

En cuanto a las técnicas difractométricas, la difracción de rayos X es con diferencia la más ampliamente utilizada en caracterización de óxidos de hierro.

Las técnicas de análisis térmico implican el estudio de reacciones específicas del sólido bajo aplicación de calor. Las más comúnmente utilizadas son el análisis térmico diferencial, análisis térmico gravimétrico y la calorimetría de barrido diferencial.

Por último las técnicas microscópicas incluyen microscopía óptica, microscopía de transmisión electrónica y microscopía de barrido electrónico entre otras, que permiten obtener una imagen del sólido analizado.

Todas las técnicas anteriormente mencionadas aportan información sobre la estructura, grado de sustitución metálica en el óxido y muchas de ellas han sido utilizadas para monitorizar reacciones e interacciones químicas de la superficie estudiada.

En este trabajo se utilizaron técnicas espectroscópicas (espectroscopía IR), difractométricas (difracción de rayos X) y microscópicas (microscopía de transmisión electrónica) para caracterizar la muestra de goetita sintetizada. Además para cuantificar el área superficial de dicho óxido mineral, se aplicó el método BET y para determinar el PZC de dicha superficie, información necesaria a la hora de predecir y justificar la adsorción de aniones y cationes sobre superficies minerales, se realizó un estudio ácido-base de la superficie a diferentes fuerzas iónicas. A continuación se pasa a describir las diferentes técnicas de caracterización aplicadas a la muestra de goetita así como la determinación del área superficial del óxido mineral. En el Apartado 4.5 se desarrollará detalladamente el estudio ácido-base de la goetita sintética.

#### 4.3.1 Área Superficial Específica

La superficie reactiva en suelos va a depender en gran medida de su contenido orgánico y mineral y de la distribución de tamaños de las partículas que contiene. La retención de agua, capacidad de intercambio catiónico, y adsorción de pesticidas por parte del suelo están estrechamente relacionadas con la superficie específica de éste, definida como área superficial por unidad de masa, y expresada generalmente en  $\text{m}^2/\text{g}$  de suelo o de la superficie que se esté considerando.

La superficie de los óxidos minerales contiene grupos funcionales que pueden interaccionar con diferentes especies disueltas. El número de posiciones reactivas disponibles por unidad de masa del sólido depende del área superficial específica de la muestra. Esta propiedad va a tener gran influencia en la reactividad del óxido, en particular en su comportamiento en disolución, en las reacciones de adsorción e incluso en su estabilidad termodinámica.

La medida del área superficial de una sustancia puede variar en gran medida dependiendo de la técnica utilizada para su determinación. Existen muchas técnicas para determinar este parámetro pero en óxidos de hierro el área superficial específica se suele medir por el método BET<sup>24</sup> utilizando  $\text{N}_2$  como adsorbato. Este método implica la medida del proceso de adsorción de  $\text{N}_2$  (a temperatura de ebullición

del nitrógeno líquido, 77 K), sobre el sólido previamente desgasificado, en función de la presión relativa  $P/P_0$ , en la que  $P$  es la presión parcial del adsorbato y  $P_0$  es su presión de vapor de equilibrio. El método BET requiere que la muestra esté totalmente seca y desgasificada para eliminar cualquier molécula de agua previamente adsorbida, de no ser así en algunos casos se obtienen errores importantes en la medida del área superficial.

Por otra parte, el área superficial específica de un óxido mineral también puede ser medida mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica. En ambas técnicas se intenta determinar la forma y las dimensiones de las partículas del sólido para calcular el área superficial cristalográfica,  $S_0$ , a partir de la relación:

$$S_0 = \frac{\text{Área Superficial Partícula}}{(\text{Densidad Partícula})(\text{Volumen Partícula})} \quad 4.1$$

donde el área superficial de las partículas sólidas y su volumen se calcula a partir de fórmulas geométricas basadas en la forma y en las dimensiones de dichas partículas. La densidad del sólido se puede medir o se obtiene directamente a partir de datos publicados en la bibliografía.

A pesar de que el área superficial específica de los óxidos minerales puede ser determinada a partir de diversas técnicas, entre ellas la difracción de rayos X, la microscopía electrónica y el método BET, la difracción de rayos X resulta adecuada para partículas esféricas, pero los resultados para partículas aciculares, como es el caso de las partículas de goetita, no resulta tan fiable. Por ello para este trabajo se determinó el área superficial específica de goetita mediante el método BET. La adsorción de  $N_2$  se realizó en un equipo ASAP 2000 V3.03 Micromeritics de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela, desgasificando previamente la muestra a 70 °C durante 24 horas. El resultado obtenido para el área superficial específica de la muestra de goetita sintetizada fue de 67,90 m<sup>2</sup>/g, valor que se encuentra dentro del intervalo típico encontrado en la bibliografía, entre 100 y 30 m<sup>2</sup>/g dependiendo del método de síntesis y de la velocidad de adición de la base. Por otra parte, como el valor obtenido para la goetita sintetizada es superior a 50 m<sup>2</sup>/g, y según lo propuesto por Hiemstra et al.<sup>25</sup>, los planos cristalinos dominantes en los cristales de goetita serán el (110) y el (021).

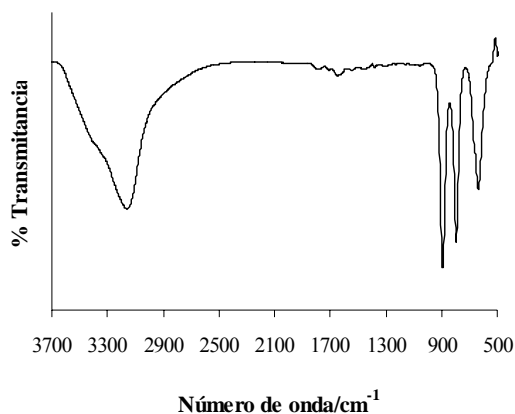
### 4.3.2 Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía IR se utiliza frecuentemente en la identificación de óxidos de hierro. Esta técnica aporta además, información acerca de la morfología del cristal, del grado de cristalinidad, y también se puede determinar el grado de sustitución metálica que experimenta este tipo de óxidos en medios naturales.

La espectroscopía IR aporta información sobre el estado vibracional de moléculas adsorbidas y por tanto permite conocer la naturaleza de los complejos superficiales formados, y obtener información sobre la naturaleza de los grupos hidroxilo superficiales y del agua adsorbida. Además, mediante esta técnica se puede estudiar la posible adsorción de carbonato sobre la superficie mineral, dato importante desde el punto de vista de los procesos de adsorción ya que la naturaleza de las asociaciones de carbonato con superficies sólidas influirá en gran medida en los procesos de adsorción de dichas superficies minerales con otras moléculas o iones.

En este trabajo se utilizó la espectroscopía IR para poder comparar el espectro de goetita obtenido con otros espectros recogidos en la bibliografía con el fin de comparar su pureza. En cuanto a la asignación de las bandas que se observan en el espectro IR de goetita<sup>26</sup>, aparece una banda intensa a  $3140\text{ cm}^{-1}$  que se adjudica a grupos hidroxilo del seno del sólido. Las bandas en torno a  $3660$  y  $3484\text{ cm}^{-1}$  son de menor intensidad y se asignan a grupos hidroxilo superficiales. Para la banda a  $3660\text{ cm}^{-1}$  existen diferentes teorías en cuanto a su asignación, pero la más aceptada atribuye esta banda a grupos hidroxilos monocoordinados<sup>27</sup>. La banda a  $3484\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a una contribución de grupos hidroxilo doble y triplemente coordinados. Todas estas bandas corresponden a modos de vibración de tensión del enlace O–H. Las bandas debidas a la flexión del grupo hidroxilo aparecen en torno a  $892$  y  $795\text{ cm}^{-1}$  y son indicativas del grado de cristalinidad de la muestra de modo que un descenso en la cristalinidad de las partículas de goetita, provoca que dichas bandas sean más anchas y disminuye el valor de frecuencia a la cual aparecen. Por otra parte las bandas en torno a  $630$  y  $408\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la tensión simétrica del enlace Fe–O y a  $397\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda correspondiente a la tensión antisimétrica del enlace Fe–O. Las bandas que pueden aparecer a  $1450$ ,  $1380$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la formación de complejos superficiales con iones carbonato<sup>28</sup>.

El espectro IR de la muestra de goetita sintetizada para este trabajo se realizó en un espectrofotómetro Midac FTIR-1200, perteneciente a los Servicios Generales de la Universidad de Santiago de Compostela. Para ello se preparó la muestra de goetita en pastillas de KBr a una concentración aproximada del 1 % y se barrió un intervalo de frecuencias entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro obtenido para la goetita sintetizada se muestra en la Figura 4.3 en donde se puede apreciar la presencia de las bandas típicas para este óxido mineral de hierro.



**Figura 4.3.** Espectro IR de la muestra de goetita.

Como se puede observar en la Figura 4.3 la banda de los grupos hidroxilo superficiales ( $\sim 3484\text{-}3660 \text{ cm}^{-1}$ ) aparece como un hombro de la banda correspondiente a los hidroxilos del seno del sólido ( $\sim 3140 \text{ cm}^{-1}$ ). Por otra parte es necesario indicar la ausencia de las bandas atribuidas a la formación de complejos superficiales con iones carbonato, es decir, en la muestra de goetita sintetizada no hay iones carbonato adsorbidos sobre la superficie, tal como se pretendía con el método de síntesis utilizado (Apartado 4.3).

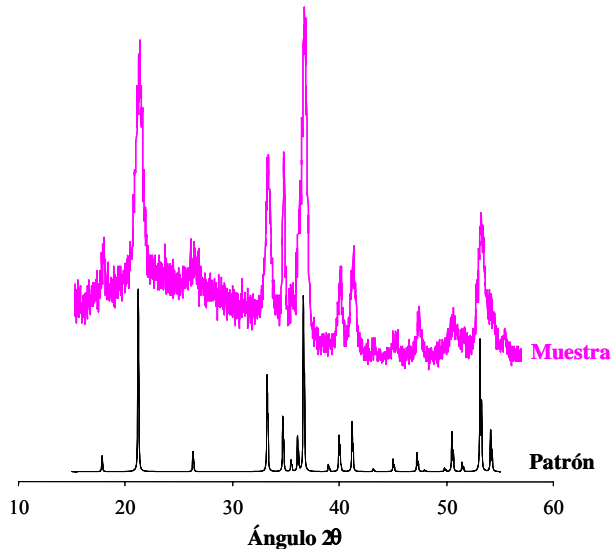
### 4.3.3 Difracción de Rayos X

Las estructuras cristalinas se caracterizan por presentar una disposición simétrica y periódica de átomos o iones en una forma tridimensional. Los cristales están formados por átomos espaciados regularmente, de modo que se puede considerar que los cristales contienen planos de átomos separados entre sí por una distancia constante. Esta distancia entre planos es característica de especies cristalinas.

La intensidad de un máximo de difracción está relacionada con el número de planos en la muestra. Los principales factores que influyen en la intensidad de difracción son la concentración de las especies, el tamaño de partícula, las imperfecciones en el cristal, la composición química y la orientación del cristal<sup>29</sup>.

La difracción de rayos X no se utiliza únicamente como técnica cuantitativa de identificación, si no que se pueden identificar sólidos cristalinos a partir de los máximos de difracción obtenidos para dichos sólidos, comparando cualitativamente los difractogramas obtenidos para la muestra con difractogramas patrón de minerales conocidos.

El difractograma de la muestra de goetita sintetizada se realizó en la unidad de difracción de rayos X en polvo cristalino de los Servicios Generales de la Universidad de Santiago de Compostela con un difractómetro de rayos X PHILIPS PW1710. Para la obtención de los difractogramas se barrió un intervalo de ángulos de difracción,  $2\theta$ , entre  $15^\circ$  y  $55^\circ$  utilizando radiación  $\text{Cu K}\alpha$ . El tiempo necesario para la obtención del difractograma fue de 12 horas.



**Figura 4.4.** Difractograma de la muestra de goetita sintetizada y del patrón de goetita.

En la Figura 4.4 se presenta el difractograma obtenido para la muestra de goetita sintetizada y se compara con un patrón de goetita obtenido por Hazemann et al.<sup>30</sup> y que se encuentra en de la base de

datos del Servicio General de difracción de rayos X de la Universidad de Santiago de Compostela. Comparando el difractograma obtenido para la muestra de goetita con el patrón de goetita, se puede observar que la muestra sintetizada presenta únicamente los máximos de difracción típicos de goetita y que no hay ningún indicio de que haya otro tipo de óxido de hierro presente en la muestra. Además, la posición de los máximos de difracción y la relación de intensidades entre los máximos del difractograma de la muestra coinciden con los obtenidos para el patrón de goetita.

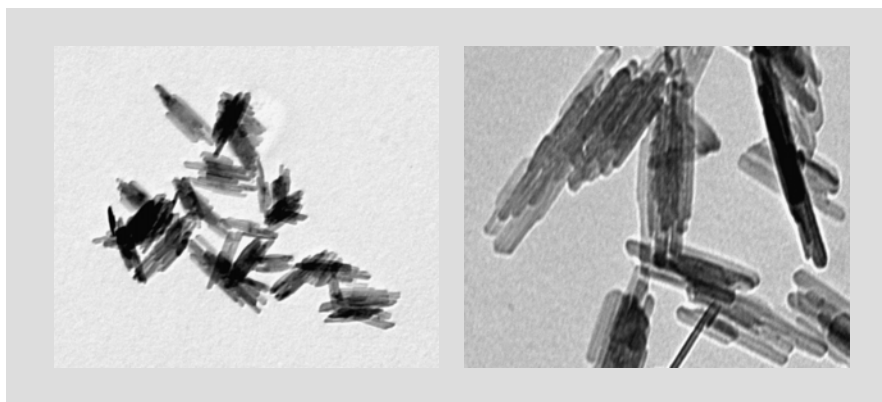
#### 4.3.4 Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica es una técnica fundamental en el estudio de la microestructura de materiales y diversas rocas minerales, así como también para analizar los defectos producidos en la fabricación de piezas cerámicas. Esta técnica se utiliza rutinariamente para la determinación de la morfología y las dimensiones de cristales en sólidos cristalinos.

La microscopía de transmisión electrónica permite obtener una imagen en dos dimensiones de la microtopografía del cristal y suele aplicarse a cristales de pequeño tamaño.

El análisis de la muestra mediante microscopía de transmisión electrónica se realizó en la unidad de microscopía electrónica de los Servicios Generales de la Universidad de Santiago de Compostela con un microscopio electrónico de transmisión PHILIPS CM-12. Para la obtención de las imágenes de la muestra mediante esta técnica, el equipo tiene una cámara MEGA VIEW-II DOCU que proporciona imágenes digitales que se pueden mejorar con el Software de análisis de imagen SIS NT DOCU. En la Figura 4.5 se muestran algunas de las imágenes obtenidas para la muestra de goetita.

Las imágenes obtenidas a partir de la microscopía electrónica muestran que las partículas tienen forma acicular, de acuerdo con lo que se indica en la bibliografía. Estas imágenes indican también que el sólido sintetizado es polidisperso, con partículas de longitud media entre 52 y 195 nm y anchura media entre 14 y 24 nm. Los valores de las dimensiones del cristal obtenidos mediante microscopía de transmisión electrónica son similares a los recogidos en diferentes trabajos bibliográficos en los que se obtuvieron muestras de goetita mediante un método de síntesis similar al utilizado en el presente trabajo<sup>20,31</sup>.



**Figura 4.5.** Imágenes obtenidas mediante microscopía de transmisión electrónica de la muestra de goetita.

Para concluir es necesario indicar que la morfología acicular que presentan los cristales de goetita, así como su longitud, anchura y área superficial, indican que la superficie predominante es la correspondiente a las caras (110), mientras que las caras (021) se encuentran en la base de los sólidos sintetizados<sup>13,25</sup>.

#### 4.4 PROPIEDADES ÁCIDO-BASE

Muchos de los procesos químicos y físicos que pueden tener lugar en medios naturales están gobernados por la interfase mineral-agua. En el caso de coloides minerales, dichos procesos son el resultado de la distribución y heterogeneidad de las posiciones protonadas y desprotonadas de dichas superficies.

La afinidad de los óxidos de hierro por aniones o cationes depende del pH del medio, lo cual puede ser explicado en términos de la dependencia de la carga superficial del óxido con el pH<sup>22,32,33,34</sup>. La carga superficial de las partículas del óxido mineral, debida a la protonación y/o desprotonación de algunas posiciones superficiales, es función principalmente del pH y de la fuerza iónica del medio<sup>35,36</sup>. La superficie posee una carga protónica positiva a valores de pH por debajo del punto de carga neta protónica cero (“point of zero net proton charge”, PZNPC)<sup>37</sup> de dicha superficie, que se corresponde con el valor de pH al cual la carga neta protónica de la superficie mineral es nula, y presenta carga protónica negativa por encima de dicho punto. Este hecho conduce a la aparición de interacciones

electrostáticas atractivas o repulsivas entre la superficie mineral y los iones o moléculas presentes en el sistema dependiendo del pH del medio. Cualquier alteración en el pH provocará un aumento o un descenso en la afinidad de dichas especies disueltas por la superficie mineral. En ausencia de especies adsorbidas sobre la superficie mineral, el PZNPC ha de coincidir con el punto de carga cero (PZC) que es el valor de pH al cual la carga neta sobre la superficie es cero. Por tanto cualquier estudio sobre procesos de adsorción entre superficies minerales y cualquier tipo de ion o molécula requiere la determinación del punto de carga cero o del punto de carga neta protónica cero de la superficie sólida para predecir, analizar y justificar dicha interacción.

Existen diferentes métodos para determinar el punto de carga cero de una superficie mineral. El más común implica la realización de valoraciones potenciométricas ácido-base de la muestra<sup>12,38,39</sup>. En este trabajo se determinó el punto de carga cero de la goetita sintetizada realizando valoraciones potenciométricas de suspensiones del óxido mineral a diferentes valores de fuerza iónica, de modo que el punto de corte de las curvas de carga de la suspensión de goetita realizadas a las diferentes concentraciones de electrolito se corresponde con el punto de carga cero de dicha superficie.

Para determinar la densidad de grupos funcionales reactivos en la superficie mineral y sus respectivas constantes de acidez se aplicó el modelo CD-MUSIC propuesto por Hiemstra et al. en diferentes trabajos<sup>19,25</sup> puesto que es uno de los modelos más utilizados en los estudios de procesos de adsorción sobre óxidos minerales realizados en los últimos años<sup>40,41,42,43,44</sup>.

#### 4.4.1 Punto de Carga Cero

A la hora de determinar el punto de carga cero de la goetita sintetizada se realizaron valoraciones potenciométricas ácido-base automatizadas empleando un electrodo de vidrio combinado (RADIOMETER, GK2401C). Para ello se utilizó el montaje descrito previamente para las valoraciones ácido-base de las sustancias húmicas (Figura 2.7). Antes de las valoraciones se calibró el electrodo de vidrio combinado mediante tampones de pH Crison (pH 4,00; 7,02 y 9,26). El estudio ácido-base de la muestra se hizo a tres fuerzas iónicas, ( $5 \cdot 10^{-3}$  M; 0,02 M y 0,1 M), utilizando como electrolito de fondo KCl por ser el electrolito utilizado en los experimentos previos de adsorción de pesticidas orgánicos sobre sustancias húmicas y el que posteriormente se utilizará en el estudio de la adsorción de dichos pesticidas sobre la superficie mineral. Para realizar las valoraciones se preparan 50 mL de una

suspensión de goetita ( $14 \text{ g L}^{-1}$  en  $\text{KCl } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), se acidifica hasta un valor de pH próximo a 4, para facilitar la eliminación del  $\text{CO}_2^{45}$ , y se burbujea  $\text{N}_2$  durante 12 horas antes de realizar las valoraciones. A continuación se valora la suspensión de goetita hasta un valor de pH próximo a 10,5 mediante adiciones sucesivas de  $\text{KOH } 0,1 \text{ M}$ . Posteriormente se realiza la valoración en sentido inverso para comprobar su reversibilidad, añadiendo para ello  $\text{HCl } 0,1 \text{ M}$  hasta llegar a un pH próximo a 4. Una vez alcanzado el valor de pH inicial de la suspensión de goetita se añade  $\text{KCl}$  sólido hasta que la suspensión de goetita tenga una concentración de electrolito de  $0,02 \text{ M}$ . Una vez añadido el sólido se homogeniza la suspensión de goetita durante 20 minutos aproximadamente y se repite el proceso de valoración con  $\text{KOH}$  y  $\text{HCl}$  hasta alcanzar de nuevo el pH inicial de la suspensión. Se efectuó una última adición de electrolito hasta alcanzar una fuerza iónica en el sistema de  $0,1 \text{ M}$  y se repite el proceso de valoración con base y con ácido. Todas las valoraciones se realizaron al menos por duplicado con el fin de asegurar la reproducibilidad de los experimentos. Se trabajó a temperatura constante ( $25 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), en atmósfera libre de  $\text{CO}_2$ , para lo cual se pasó una corriente de  $\text{N}_2$  al sistema durante la valoración de la suspensión y se mantuvo una agitación constante.

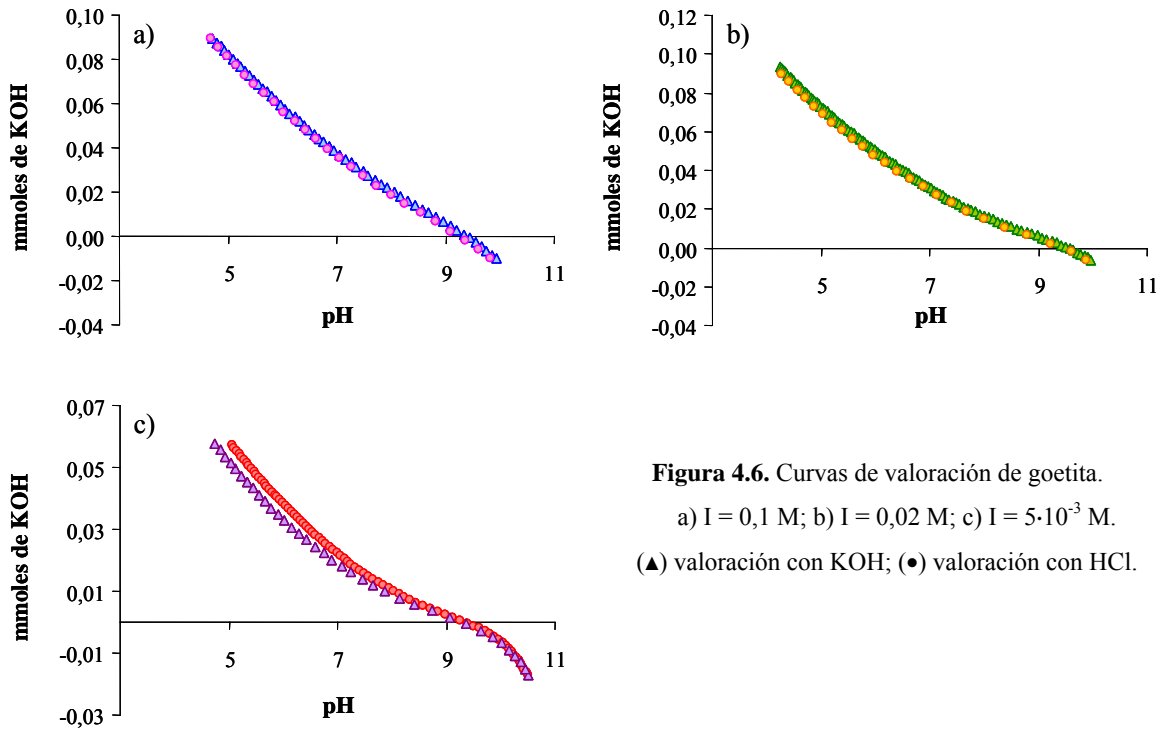
Para determinar el consumo de ácido o de base debido al electrolito de fondo en las valoraciones de la suspensión de goetita, se valoraron disoluciones de  $\text{KCl } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $0,02 \text{ M}$  y  $0,1 \text{ M}$  en el mismo intervalo de valores de pH barrido en las valoraciones de la suspensión del óxido mineral.

Para la automatización de las valoraciones, al igual que en las valoraciones ácido-base de las sustancias húmicas, se empleó un programa de control automático de valoraciones, Vpalia, que controla las adiciones de agente valorante y a su vez registra los volúmenes añadidos (mL), así como el potencial medido en cada punto (mV). Las condiciones que hay que predeterminar para la ejecución del programa son las siguientes:

- Volumen máximo de adición:  $0,02 \text{ mL}$ .
- Volumen mínimo de adición:  $0,02 \text{ mL}$ .
- Pausa de estabilización: 10 segundos.
- Pausa entre medidas: 5 segundos.
- Tamaño de bloque: 6.

- Error límite en el promedio: 0,4 mV.
- Variación máxima antes de promediar: 0,4 mV.
- Número de datos totales estimados: según valoración.

Los volúmenes de KOH añadidos se transforman en milimoles de KOH, y los valores del potencial registrado para cada adición se transforman en valores de pH utilizando los valores de ordenada y pendiente obtenidos del calibrado con tampones del electrodo de vidrio combinado. De esta forma se obtienen las curvas de valoración en pH-mmole de base añadida, tal como muestra la Figura 4.6.

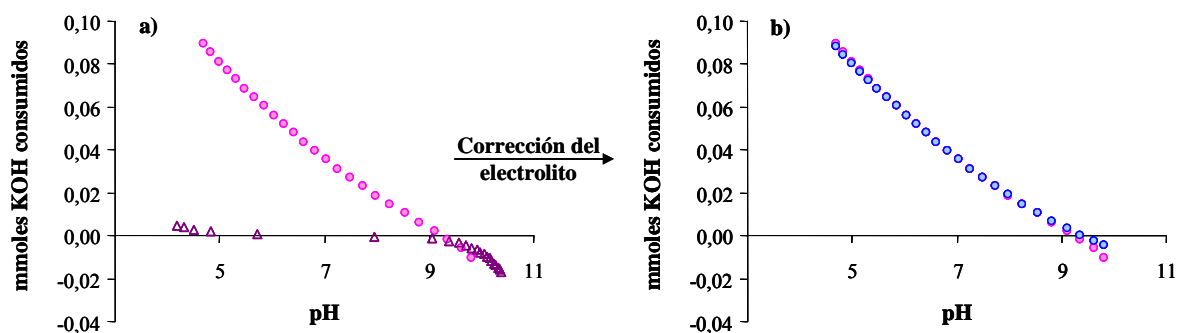


**Figura 4.6.** Curvas de valoración de goetita.  
a)  $I = 0,1 \text{ M}$ ; b)  $I = 0,02 \text{ M}$ ; c)  $I = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .  
( $\blacktriangle$ ) valoración con KOH; ( $\bullet$ ) valoración con HCl.

Se puede observar que a fuerza iónica constante no existe efecto de histéresis, es decir, no existe desplazamiento en las curvas al valorar la suspensión de goetita hacia pH básico y posteriormente realizar la valoración en sentido inverso volviendo al pH inicial mediante adiciones de HCl. Únicamente se observó un pequeño desplazamiento en las curvas a la fuerza iónica más baja ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) en el tramo

final de la curva de valoración al recuperar el pH ácido, lo que puede ser debido a que a concentraciones bajas de electrolito se produce una pequeña variación de la fuerza iónica durante la valoración. A pesar del pequeño desplazamiento que se produce en la valoración inversa a la fuerza iónica más baja, se puede concluir que el comportamiento del óxido fuerza iónica constante es el mismo independientemente del sentido en que se realice la valoración de la superficie mineral.

En la Figura 4.7 se recogen una curva de valoración de goetita en electrolito y la curva de valoración correspondiente al consumo de base debido solo al KCl.



**Figura 4.7.** Corrección de las valoraciones ácido-base de goetita a  $I = 0,1$  M en función del consumo de valorante por el electrolito: a) Comparación de las curvas de valoración de la goetita (●) y KCl (△); b) comparación de las curvas de valoración de la goetita, experimental (●) y corregida (○).

Previamente es necesario restar la contribución del consumo de ácido o base por parte del electrolito, que a valores de pH por debajo de 4 y por encima de 9 va tener cierta importancia como se puede ver en la Figura 4.7.a. La corrección de las curvas pH-milimoles de goetita es necesaria principalmente a valores de pH altos ya que el punto de carga cero de goetita se encuentra entre pH 7,5 y 9,5 según la bibliografía<sup>45,46</sup> y por tanto es necesario definir correctamente las curvas de carga de goetita a dichos valores de pH. Una vez conocido el consumo de valorante por parte del electrolito, se obtiene la curva de valoración corregida por diferencia entre las curvas de valoración de la muestra en electrolito y las curvas de valoración del electrolito como se puede ver en la Figura 4.7.b.

A partir de las curvas de valoración, se determina la densidad de carga superficial de la goetita. Esta carga se calcula para un peso de óxido determinado y para cada pH como diferencia entre la

cantidad de ácido o de base añadida y las concentraciones de  $H^+$  y  $OH^-$  en el equilibrio según la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{C_A - C_B + H^+ - OH^-}{a} = \{SOH_2^+\} - \{SO^-\} \quad 4.2$$

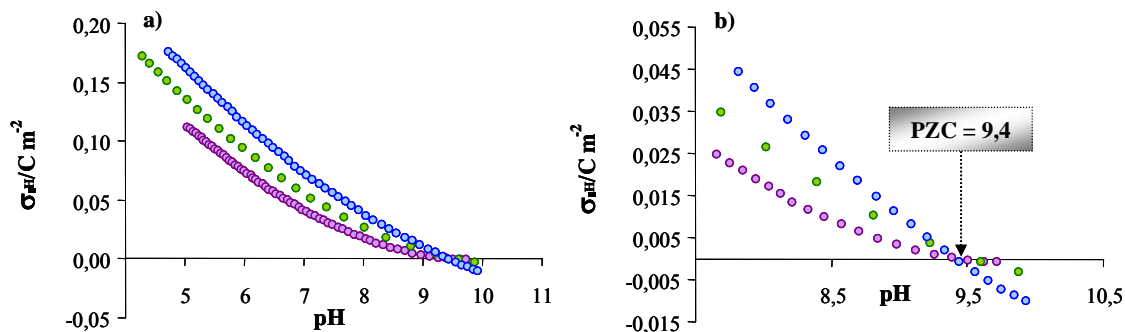
donde  $C_A$  y  $C_B$  son la concentración de ácido y base respectivamente, añadidas en cada punto,  $[H^+]$  y  $[OH^-]$  son las concentraciones de protón y ion hidróxido respectivamente,  $a$  es la concentración del sólido en suspensión ( $Kg/dm^3$ ) y  $\{SOH_2^+\}$  y  $\{SO^-\}$  representa la concentración de grupos superficiales ( $mol/Kg$ ).

Si se conoce el área superficial específica del óxido mineral se puede calcular la densidad de carga protónica superficial,  $\sigma_H$  ( $C/m^2$ ), según la ecuación:

$$\sigma_H = \frac{QF}{S} = F \left( \Gamma_{H^+} + \Gamma_{OH^-} \right) \quad 4.3$$

donde  $F$  es la constante de Faraday,  $S$  es el área superficial del óxido y  $\Gamma_{H^+}$   $\Gamma_{OH^-}$  son las densidades de adsorción de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  en  $mol/m^2$ .

Aplicando la Ecuación 4.3 a las curvas experimentales de valoración de la goetita se obtienen las curvas de carga protónica para cada una de las fuerzas iónicas de trabajo. La carga calculada a partir de las valoraciones de goetita a las diferentes fuerzas iónicas se debe únicamente a la adsorción de protones, por tanto el punto de corte de las curvas de carga de goetita se corresponde con el PZC y con el PZNPC, ya que al no haber implicados complejos superficiales ambos puntos deben coincidir. En la Figura 4.8 se muestran las curvas de carga obtenidas, así como una ampliación de dicha gráfica en la zona del PZC. Analizando las curvas de carga obtenidas se observa que al aumentar la fuerza iónica del medio aumenta la carga en valor absoluto. Este efecto es debido a que al aumentar la concentración de electrolito se produce una disminución en valor absoluto del potencial eléctrico en el plano de adsorción, lo que hace que se adsorban más protones cuando el potencial es positivo y menos protones cuando el potencial es negativo<sup>47,48</sup>.



**Figura 4.8.** Curvas de carga de goetita: (●)  $I = 5 \cdot 10^{-3}$  M; (●)  $I = 0,02$  M; (●)  $I = 0,1$  M.  
a) curvas completas; b) ampliación en la zona del PZC.

Por otra parte en la Figura 4.8 se puede observar que el punto de carga cero obtenido para la muestra de goetita es de 9,4, análogo al que se encuentra en diferentes trabajos bibliográficos<sup>49,50</sup> en los que se realizan valoraciones ácido-base de goetita sintetizada mediante un método de síntesis similar al empleado en este trabajo.

#### 4.4.2 Parámetros de Afinidad Protónica

Los procesos de adsorción y desorción en la interfase sólido-disolución juegan un papel importante en el control del transporte de sustancias en medios naturales. En estos procesos, el suelo en general y en particular los minerales, sedimentos y partículas coloidales actúan como adsorbentes, pudiendo disminuir o eliminar la migración de dichas sustancias. Para analizar el transporte de los diferentes solutos de interés en medios naturales es necesario un buen conocimiento de los mecanismos de adsorción sobre las superficies consideradas. Los modelos más comúnmente utilizados para describir la adsorción de iones y cuantificar las propiedades ácido-base de las superficies minerales son, entre otros, el modelo generalizado de doble capa, modelo de triple capa (“triple layer model”, TLM)<sup>51,52</sup>, modelo de complejación superficial de 2-pK, y el modelo de complejación en múltiples posiciones con distribución de carga (“charge distribution multi-site complexation” CD-MUSIC)<sup>19,25</sup>.

La elección del modelo adecuado es complicada ya que se pueden obtener diferentes parámetros de adsorción en función del modelo utilizado. Este hecho se debe a que los modelos de complejación superficial han ido evolucionando a lo largo de los años, debido a la posibilidad de obtener una mayor y

más precisa información experimental. Los modelos actuales realizan un menor número de simplificaciones, analizando en mayor profundidad la naturaleza de los complejos superficiales formados, lo cual permite una interpretación más real de las propiedades fisicoquímicas de la superficie.

En este trabajo se utilizó el modelo CD-MUSIC<sup>19,25</sup> para interpretar los procesos de protonación y de adsorción de pesticidas orgánicos sobre la superficie mineral, ya que es uno de los modelos más avanzados y se utiliza en gran medida en los trabajos de adsorción sobre superficies minerales<sup>19,25,40,44,53,54</sup>. Para ello es necesario comentar tanto los aspectos energéticos de los procesos de adsorción sobre superficies, como aspectos electrostáticos involucrados en los modelos de triple capa.

*– Aspectos energéticos de los procesos de adsorción iónica sobre superficies cargadas*

Los modelos de complejación superficial consideran que el cambio en la energía libre que acompaña a la adsorción de un ion sobre una superficie cargada puede dividirse en dos términos, tal como se indica:

$$\Delta G_{\text{adsorción}} = \Delta G_{\text{intrínseca}} + \Delta G_{\text{electrostática}} + RT \ln Q \quad 4.4$$

donde el componente intrínseco refleja el cambio debido a la reacción que se produce entre el ion y el grupo funcional de la superficie, el componente electrostático representa la energía requerida para mover el ion desde el seno de la disolución hasta la superficie y el tercer componente de la ecuación, donde Q es el cociente de reacción, representa la dependencia de la energía libre de adsorción con la composición del sistema.

La contribución intrínseca de la energía libre viene dada por la ecuación:

$$\Delta G_{\text{intrínseca}} = -RT \ln K_{\text{int}}^S \quad 4.5$$

donde  $K_{\text{int}}^S$  es la constante de equilibrio intrínseca.

A pesar de que las contribuciones electrostáticas no son susceptibles de ser medidas experimentalmente, el término electrostático es útil para conocer los efectos de la variación de la carga superficial sobre las reacciones de complejación superficial y su expresión viene dada por la ecuación:

$$\Delta G_{\text{electrostática}} = \Delta z F \Psi_0 \quad 4.6$$

donde  $\Delta z$  es la variación total en la carga de la superficie al adsorberse un ion sobre la misma,  $F$  es la constante de Faraday y  $\Psi_0$  es el potencial superficial<sup>55</sup>.

Combinando las Ecuaciones 4.4, 4.5 y 4.6 y teniendo en cuenta la condición de equilibrio ( $\Delta G_{\text{adsorción}} = 0$ ), se obtiene la siguiente expresión:

$$K_{\text{ap}}^S = K_{\text{int}}^S \exp \left[ - \frac{\Delta z F \Psi_0}{RT} \right] \quad 4.7$$

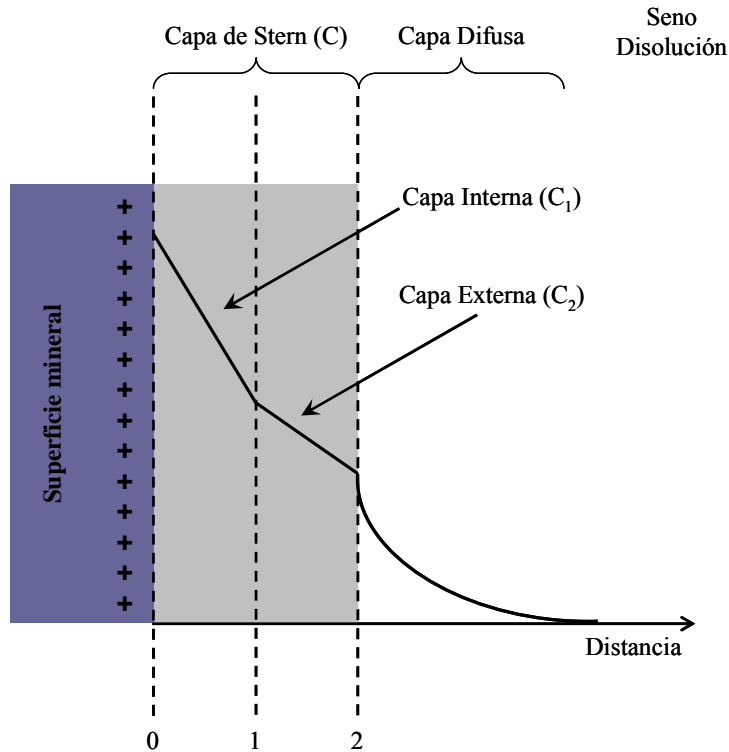
donde  $K_{\text{ap}}^S$  es la constante aparente de equilibrio, y el exponencial es el factor de Boltzmann, el cual describe la influencia del potencial superficial de los óxidos minerales en la adsorción de iones.

Los modelos basados en la doble capa eléctrica postulan la existencia de más de un plano electrostático asociado a la adsorción de iones (modelo de doble capa de Stern, modelo de triple capa<sup>51,52</sup>, modelo CD-MUSIC<sup>19,25</sup>). Por ello, en estos casos, se define un factor de Boltzmann para cada uno de los planos electrostáticos, y la diferencia entre cada uno de estos factores la marca la contribución de la carga del ion y el potencial electrostático que van a ser diferentes para cada uno de los planos considerados. Por lo tanto, previamente a realizar la descripción del modelo utilizado, es necesario describir brevemente los modelos de triple capa.

– *Electrostática de los modelos de triple capa*

La separación espacial de la carga en planos electrostáticos discretos en la doble capa eléctrica origina una diferencia de potencial entre la superficie mineral y el seno de la disolución. En los modelos de triple capa, los planos electrostáticos definen dos regiones interfaciales, cada una con su propia capacitancia electrostática tal como se muestra en la Figura 4.9. Estas dos regiones se conocen generalmente como capa de Stern y su separación en dos regiones se debe a que los iones adsorbidos o los iones del electrolito se sitúan en una u otra capa dependiendo del tipo de interacción con la superficie. La capa de Stern está separada del seno de la disolución por una capa difusa en la que se sitúan los iones del electrolito. El modelo de triple capa se simplifica en ausencia de iones adsorbidos

específicamente, conduciendo al modelo básico de Stern, ya que el plano intermedio no contiene ninguna carga.



**Figura 4.9.** Esquema de la doble capa eléctrica definida mediante planos electrostáticos según los modelos de complejación superficial de triple capa.

Según la estructura de los modelos de triple capa, los protones y los iones adsorbidos específicamente forman complejos de esfera interna mediante un mecanismo de intercambio de ligando. Por otro lado, los iones no adsorbidos específicamente y iones del electrolito que interactúan con la superficie mineral forman complejos de esfera externa mediante interacciones ligando-ligando, de modo que los iones adsorbidos están separados de los grupos superficiales por una o más moléculas de agua y están más alejados de la superficie que los complejos de esfera interna, de tal forma que están situados en el plano electrostático de la capa de Stern próximo a la disolución, cerca del límite de la capa difusa.

Como se comentó anteriormente los tres planos electrostáticos (0, 1 y 2) definen dos regiones interfaciales, las cuales presentan diferentes valores de capacitancia,  $C_1$  para la región definida entre el plano 0 y 1 y  $C_2$  para la región definida por los planos 1 y 2. Estas capacitancias están relacionadas con la capacitancia total de la capa de Stern,  $C$ , a través de la siguiente expresión:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad 4.8$$

Los valores de capacitancia no pueden ser medidos experimentalmente pero pueden relacionarse con propiedades de la disolución y con las dimensiones de las regiones de la interfase mediante la ecuación:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} \quad 4.9$$

donde  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica absoluta o la permitividad del vacío,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica relativa y  $d$  es el espesor de la triple capa.

Mediante la Ecuación 4.9 se puede observar la dependencia del valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica con la composición de la disolución, ya que la fuerza iónica afecta directamente a la constante dieléctrica del medio.

Estas capacitancias, al no poder ser medidas o calculadas directamente, se suelen tratar como parámetros ajustables, de modo que la Ecuación 4.9 limita el intervalo de valores que pueden tomar. En el modelo CD-MUSIC, que fue utilizado en este estudio, el valor de  $C_2$  se fija en  $5 \text{ F/m}^2$ , en base a la interpretación físico-química de la interfase<sup>56</sup> y de los datos de adsorción aniónica.

La carga de los planos electrostáticos se puede calcular mediante las relaciones carga-potencial de las regiones interfaciales de la doble capa eléctrica y el balance global de carga<sup>57</sup>. En el caso de los modelos de triple capa, las relaciones carga-potencial para los planos electrostáticos que describen la doble capa eléctrica son las siguientes:

$$\sigma_0 = C_1 (\Psi_0 - \Psi_1) \quad 4.10$$

$$\sigma_1 = C_1 (\Psi_0 - \Psi_1) + C_2 (\Psi_1 - \Psi_2) \quad 4.11$$

$$\sigma_2 = C_2 (\Psi_1 - \Psi_2) \quad 4.12$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son respectivamente las capacitancias de las capas interna y externa en las que se divide la capa de Stern y  $\Psi_0$ ,  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  son los potenciales eléctricos asociados a los planos electrostáticos que delimitan estas regiones.

Por otro lado, la carga de los iones de un electrolito simétrico en la capa difusa se puede calcular mediante la relación de Gouy-Chapman<sup>58,59</sup>:

$$\sigma_d = - (8RT\varepsilon_0 \varepsilon c 1000)^{1/2} \text{ seno hiperbólico} \left( \frac{zF\Psi_2}{2RT} \right) \quad 4.13$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta,  $c$  es la concentración molar del electrolito,  $z$  es la carga del electrolito y  $F$  es la constante de Faraday.

#### 4.4.2.a Modelo CD-MUSIC

En este trabajo se utiliza el modelo CD-MUSIC<sup>19,25</sup> para describir las propiedades de carga y de adsorción de la goetita. Este modelo es una extensión del modelo MUSIC<sup>22,60</sup> y del MUSIC modificado y permite describir la superficie del sólido como un conjunto de grupos superficiales que pueden experimentar reacciones de protonación y que pueden complejar iones y moléculas de la disolución.

El modelo CD-MUSIC supone que la distribución de carga y de potenciales eléctricos en la doble capa eléctrica obedece a un modelo de triple capa (planos 0, 1 y 2, Figura 4.9) combinado con una capa difusa de Gouy-Chapman que tiene en cuenta los efectos electrostáticos de la interfase superficie-disolución.

A continuación se hará una breve descripción del modelo CD-MUSIC, presentando las posibles reacciones de protonación de los grupos superficiales de goetita y las reacciones de interacción de dichos grupos con los iones del electrolito, además de adjuntar la información necesaria acerca de la densidad de los grupos superficiales. Una descripción más extensa del modelo se puede encontrar en numerosos artículos de la bibliografía<sup>19,25,61</sup>.

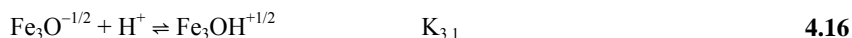
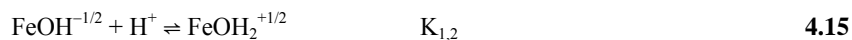
En la superficie de los oxihidróxidos, los átomos que pueden sufrir reacciones de protonación o desprotonación, son los átomos de oxígeno. En el caso de la goetita, los átomos de oxígeno superficial pueden estar unidos a uno, dos o tres átomos de hierro, formando respectivamente grupos mono, doble o triplemente coordinados. Dependiendo del pH del medio, los átomos de oxígeno pueden estar a su vez unidos a ninguno, uno o dos protones.

El cálculo de la carga de los grupos superficiales se realiza aplicando las reglas de Pauling<sup>25,43</sup> a los átomos de hierro y oxígeno de la superficie, de forma que la carga aniónica es igual a la suma de las cargas catiónicas coordinadas al anión. Para la estabilidad de la estructura de un oxihidróxido, el principio de electroneutralidad requiere que la carga del catión esté compensada con la carga de los oxígenos que lo rodean, por tanto la distribución simétrica de la carga sobre los enlaces lleva a la definición de la valencia de enlace formal:

$$v = \left( \frac{z}{CN} \right) \quad 4.14$$

donde  $z$  es la carga del catión y  $CN$  es el número de coordinación. La aplicación de este concepto de distribución de carga, conduce a la definición de los grupos superficiales y de su correspondiente carga. De esta forma, en la estructura cristalina de la goetita los iones  $Fe^{3+}$  están rodeados por 6 ligandos O(H) ( $CN = 6$ ), de tal modo que al aplicar la Ecuación 4.14, la carga por enlace atribuida a un ligando será de  $1/2$ .

A continuación se adjuntan las reacciones de protonación relevantes de los grupos superficiales mono y triplemente coordinados:



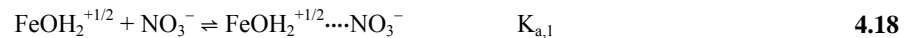
donde  $K_{1,2}$  y  $K_{3,1}$  son las constantes de afinidad protónica para las reacciones más significativas de los grupos mono y triplemente coordinados respectivamente.

La protonación o desprotonación de los grupos superficiales doblemente coordinados no es importante en el intervalo normal de valores de pH, lo que implica que la especie  $Fe_2OH^0$  es la

dominante<sup>22,60</sup> y por tanto estos grupos superficiales son inertes y en condiciones normales presentan carga cero. Por tanto, la acidez de la goetita está controlada únicamente por la reacción de protonación de los grupos hidróxido monocoordinados y por la reacción de protonación de los oxígenos triplemente coordinados.

Las constantes de afinidad protónica para estas dos reacciones no pueden ser muy diferentes entre sí, de hecho una de las simplificaciones del modelo consiste en considerar iguales estas dos constantes. Su valor se puede obtener directamente a partir del PZC determinado experimentalmente<sup>62,63</sup>. Sin embargo, a pesar de considerar iguales las constantes de afinidad protónica de los grupos superficiales reactivos, es necesario mantener la distinción entre ambos grupos ya que no presentan la misma reactividad frente a la adsorción de aniones, cationes o materia orgánica.

Por otra parte, los grupos superficiales mono y triplemente coordinados pueden formar pares iónicos con los iones de carga opuesta del electrolito<sup>25,43</sup> y, por tanto, para la correcta aplicación del modelo es necesario considerar los equilibrios de interacción entre la superficie y el electrolito:



Para simplificar los cálculos y el número de constantes, el modelo considera una formación de pares iónicos simétrica, es decir  $\log K_{c,(i)} = \log K_{a,(i)}$ .

Por último, es necesario indicar que la densidad de los grupos superficiales se puede obtener a partir de la información cristalográfica disponible para la goetita y de la información geométrica acerca del tamaño y forma de las partículas del sólido. De este modo se obtiene que la densidad de posiciones de adsorción para la goetita es de 3,45 posiciones/nm<sup>2</sup> ( $5,73 \cdot 10^{-6}$  moles/m<sup>2</sup>) para los grupos monocoordinados ( $N_{s,1}$ ) y de 2,70 posiciones/nm<sup>2</sup> ( $4,48 \cdot 10^{-6}$  moles/m<sup>2</sup>) para los grupos triplemente coordinados ( $N_{s,3}$ ). Esta distribución de la densidad de posiciones superficiales ha sido utilizada en múltiples trabajos donde se utiliza el modelo CD-MUSIC para la descripción de las curvas de carga y de los procesos de adsorción de goetita<sup>25,40,44,61,63,64</sup>.

#### 4.4.2.b Ajuste de las curvas de carga

A la hora de aplicar el ajuste de las curvas de carga con el modelo CD-MUSIC solamente es necesario optimizar el valor de la capacitancia de Stern y las constantes de interacción con el electrolito ( $\log K_{\text{anión}} = \log K_{\text{catión}}$ ). Como se explicó anteriormente, debido a que los dos grupos superficiales del óxido presentan la misma reactividad frente a los protones, se realizaron los ajustes considerando una única constante de afinidad protónica, cuyo valor coincide con el punto de carga cero determinado previamente ( $\log K_{1,2} = \log K_{3,1} = \text{PZC}$ ). Por otra parte, la densidad de posiciones de ambos grupos son valores fijos determinados a partir de las propiedades cristalográficas de la superficie. Por último, la capacitancia  $C_2$  es un valor fijo que se toma de la bibliografía ( $5 \text{ F/m}^2$ ) y por tanto, aplicando la Ecuación 4.8, se podrá calcular la capacitancia  $C_1$  a partir del valor de  $C_2$  y del valor de la capacitancia total  $C$  obtenido en el ajuste.

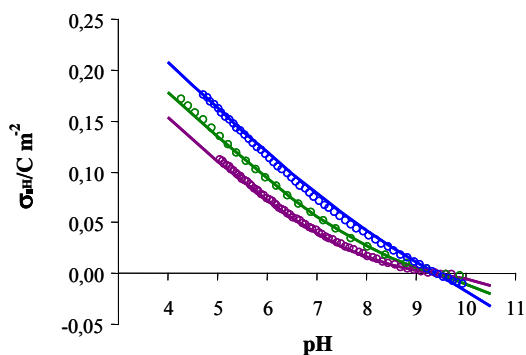
En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros obtenidos en el ajuste de las curvas de carga y que serán tomados como valores fijos a la hora de aplicar el modelo CD-MUSIC a los procesos de adsorción de los pesticidas sobre goetita.

**Tabla 4.1:** Parámetros del ajuste de las curvas de carga de goetita y parámetros típicos de la bibliografía<sup>19, 25,43,64</sup> obtenidos aplicando el modelo CD-MUSIC.

	$\log K_{1,2}$	$\log K_{3,1}$	$N_{s,1}$ ( $\text{C/m}^2$ )	$N_{s,3}$ ( $\text{C/m}^2$ )	$C$ ( $\text{F/m}^2$ )	$\log K_{\text{anión}}$	$\log K_{\text{catión}}$
<b>goetita</b>	9,39	9,39	0,55	0,43	0,94	-0,87	-0,87
<b>Valores típicos</b>	9,00 – 9,50		0,55	0,43	0,7 – 1,1	-0,60 – -1,05	

Como se puede observar, los valores de los parámetros ( $\log K_{\text{anión}}$ ,  $\log K_{\text{catión}}$  y  $C$ ) obtenidos en el ajuste de las curvas de carga de la muestra de goetita aplicando el modelo de complejación superficial CD-MUSIC están dentro del intervalo de valores típicos recogidos en la bibliografía<sup>19, 25,43,64</sup> para este óxido mineral.

En la Figura 4.10 se adjuntan los datos experimentales y los que predice el modelo a las diferentes fuerzas iónicas de trabajo. Se puede observar que las curvas de carga obtenidas con el modelo reproducen adecuadamente los datos experimentales.



**Figura 4.10.** Ajuste realizado con el modelo CD-MUSIC de las curvas de carga de goetita. (violeta)  $I = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ; (verde)  $I = 0,02 \text{ M}$ ; (azul)  $I = 0,1 \text{ M}$ . ( $\circ$ ) datos experimentales; ( $\text{—}$ ) curva calculada.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> G.W. Bailey, J.L. White, *Res. Rev.*, **32**, 29-92, 1970.
- <sup>2</sup> R.S. Adams, *Res. Rev.*, **47**, 1-54, 1973.
- <sup>3</sup> U. Mingelgrin, Z. Gerstl, *J. Environ. Qual.*, **12**, 1-11, 1983.
- <sup>4</sup> S.W. Karickhoff, *J. Hydraul. Eng.*, **110**, 707-735, 1984.
- <sup>5</sup> C.T. Chiou, L.J. Peters, V.H. Freed, *Science*, **206**, 831-832, 1979.
- <sup>6</sup> B.J. Brownawell, H. Chen, J.M. Collier, J.C. Westall, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1234-1241, 1990.
- <sup>7</sup> R. Celis, M.C. Hermosín, L. Cox, J. Cornejo, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1200-1206, 1999.
- <sup>8</sup> M.J. Frissel, G.H. Bolt, *Soil Sci.*, **94**, 284-291, 1962.
- <sup>9</sup> D.A. Laird, E. Barriuso, R.H. Dowdy, W.C. Koskinen, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 62-67, 1992.
- <sup>10</sup> L. Clausen, I. Fabricius, L. Madsen, *J. Environ. Qual.*, **30**, 846-857, 2001.
- <sup>11</sup> L. Clausen, I. Fabricius, *J. Environ. Qual.*, **30**, 858-869, 2001.
- <sup>12</sup> W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*, J. Wiley & Sons, New York, 1992.
- <sup>13</sup> R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, VCH Publishers, New York, 1996.
- <sup>14</sup> R.M. Cornell, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1937-1946, 1974.
- <sup>15</sup> R.L. Parfitt, R.J. Atkinson, R.S.C. Smart, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **39**, 837-841, 1975.
- <sup>16</sup> K.L. Smith, R.A. Eggleton, *Clays Clay Miner.*, **31**, 392-396, 1983.
- <sup>17</sup> S. Mann, R.M. Cornell, U. Schwertmann, *Clay Miner.*, **20**, 255-262, 1985.
- <sup>18</sup> U. Schwertmann, *Clay Miner.*, **19**, 9-19, 1984.
- <sup>19</sup> P. Venema, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **183**, 515-527, 1996.
- <sup>20</sup> M. Kosmulski, S. Duran-Vidal, E. Mazcka, J.B. Rosenholm, *J. Colloid Interface Sci.*, **271**, 261-269, 2004.
- <sup>21</sup> R.J. Atkinson, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Phys. Chem.*, **71**, 550-558, 1967.
- <sup>22</sup> T. Hiemstra, J.C.M. de Wit, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 105-117, 1989.
- <sup>23</sup> J. Antelo, *Efecto de las Sustancias Húmicas en la Adsorción de Fosfato sobre Goetita*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 2004.
- <sup>24</sup> S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319, 1938.
- <sup>25</sup> T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 488-508, 1996.
- <sup>26</sup> P. Cambier, *Clay Miner.*, **21**, 191-200, 1986.
- <sup>27</sup> J.D. Russell, R.L. Parfitt, A.R. Fraser, V.C. Farmer, *Nature*, **248**, 220-221, 1974.

- <sup>28</sup> H. Wijna, C.P. Schulthess, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 324-330, 2001.
- <sup>29</sup> L.D. Whitting, W.R. Allardice, "X-ray diffraction techniques", en *Methods of Soil Analysis. Part 1 – Physical and Mineralogical Methods*, A. Klute (ed.), SSSA Book Series: 5, Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI, 1986.
- <sup>30</sup> J.L. Hazeman, J.F. Berar, A. Manceau, *Mat. Sci. Forum*, **79**, 821-826, 1991.
- <sup>31</sup> B. Prélot, F. Villiéras, M. Pelletier, G. Gérard, F. Gaboriaud, J.J. Ehrhardt, J. Perrone, M. Fedoroff, J. Jeanjean, G. Lefevre, L. Mazerolles, J.L. Pastol, J.C. Rouchaud, C. Lindecker, *J. Colloid Interface Sci.*, **261**, 244-254, 2003.
- <sup>32</sup> M. Kosmulski, *Langmuir*, **12**, 6315-6320, 1997.
- <sup>33</sup> M. Kosmulski, *Chemical Properties of Material Surfaces*, Marcel Dekker, New York, 2001.
- <sup>34</sup> G.A. Parks, *Chem. Rev.*, **65**, 177-198, 1965.
- <sup>35</sup> M.F. Hochella, A.F. White (eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Vol 23, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1990.
- <sup>36</sup> J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, San Diego, CA, 1992.
- <sup>37</sup> G. Sposito, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1984.
- <sup>38</sup> G.A. Parks, P.L. de Bruyn, *J. Phys. Chem.*, **66**, 967-973, 1962.
- <sup>39</sup> D. Dzombak, F. Morel, *Surface Complexation Modeling. Hydrous Ferric Oxide*, J. Wiley & Sons, New York, 1990.
- <sup>40</sup> J.F. Boily, N. Nilsson, P. Persson, S. Sjöberg, *Langmuir*, **16**, 5719-5729, 2000.
- <sup>41</sup> J.P. Gustafsson, *Eur. J. Soil Sci.*, **52**, 639-653, 2001.
- <sup>42</sup> R. Weerasooriya, D. Aluthpatabendi, H.J. Tobschall, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **189**, 131-144, 2001.
- <sup>43</sup> C.J. Tadanier, M.J. Eick, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 1505-1517, 2002.
- <sup>44</sup> J. Antelo, M. Avena, S. Fiol, R. López, F. Arce, *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 476-486, 2005.
- <sup>45</sup> M. Kosmulski, E. Maczka, E. Jartych, J.B. Rosenholm, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **103**, 57-76, 2003.
- <sup>46</sup> M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.*, **253**, 77-87, 2002.
- <sup>47</sup> K. Wada, Y. Okamura, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **47**, 902-905, 1983.
- <sup>48</sup> R. Strauss, G.W. Brummer, N.J. Barrow, *Eur. J. Soil Sci.*, **48**, 87-99, 1997.
- <sup>49</sup> M. Villalobos, M.A. Trotz, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **268**, 273-287, 2003.
- <sup>50</sup> F. Gaboriaud, J.J. Ehrhardt, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 967-983, 2003.
- <sup>51</sup> J.A. Davis, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 90-107, 1978.
- <sup>52</sup> J.A. Davis, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 32-43, 1980.

- <sup>53</sup> T. Hiemstra, P. Venema, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 680-692, 1996.
- <sup>54</sup> J.D. Filius, T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 363-380, 1997.
- <sup>55</sup> W. Stumm, C.P. Huang, S.R. Jenkins, *Croat. Chem. Acta*, **42**, 223-245, 1970.
- <sup>56</sup> T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *Colloids Surf.*, **59**, 7-25, 1991.
- <sup>57</sup> J.A. Davis, R.O. James, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480-499, 1978.
- <sup>58</sup> G. Gouy, *Ann. Phys. (Paris)*, **9**, 457-468, 1910.
- <sup>59</sup> D.L. Chapman, *Philos. Mag.*, **25**, 475-481, 1913.
- <sup>60</sup> T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, G.H. Bolt, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 91-104, 1989.
- <sup>61</sup> T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 182-193, 1999.
- <sup>62</sup> G.H. Bolt, *Soil Chemistry: Basic Physico-Chemistry Models*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1982.
- <sup>63</sup> W.H. van Riemsdijk, G.H. Bolt, L.K. Koopal, J. Blaakmeer, *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 219-228, 1986.
- <sup>64</sup> J.F. Boily, P. Persson, S. Sjöberg, *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 132-140, 2000.

# Capítulo 5 : Adsorción de Pesticidas Orgánicos sobre Goetita

A la hora de estudiar la adsorción de pesticidas en suelos, que aporta información sobre el posible transporte y destino de dichos contaminantes en medios naturales, no solo es importante conocer su interacción con la materia orgánica, sino también analizar los procesos de adsorción que tienen lugar con la fracción inorgánica presente en dicho medio, dentro de la cual están los óxidos minerales.

Los pesticidas iónicos pueden interactuar con las posiciones reactivas de una superficie mineral a través de interacciones electrostáticas, reacciones de intercambio catiónico o mediante complejación superficial de manera que para dichos pesticidas la adsorción con superficies minerales puede ser significativa<sup>1,2</sup>.

Muchos suelos contienen minerales de carga variable en función del pH del medio. Por otra parte, un gran número de sustancias orgánicas utilizadas en procesos agropecuarios e industriales, como son los pesticidas iónicos, están presentes en forma de iones. En el suelo, en el intervalo de pH en el que los iones orgánicos coexisten con superficies minerales cargadas, debe considerarse la participación de reacciones de intercambio iónico en el proceso de adsorción total. La magnitud de estas reacciones de intercambio depende de la carga de la superficie mineral que vendrá determinada por el pH del medio y del grado de ionización del pesticida, que en el caso de pesticidas ácidos depende a su vez del pH del sistema<sup>3</sup>. Por otra parte la concentración de sales en el medio influirá en la interacción electrostática entre ambas sustancias cargadas, de manera que afectará a la adsorción dependiendo de la naturaleza de los iones presentes y del tipo de complejo formado entre la superficie y el adsorbato. El efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción se puede utilizar como una evidencia cualitativa del tipo de interacción que se produce entre el adsorbente y el adsorbato<sup>4,5</sup>. La formación de complejos de esfera externa (adsorción no específica) provoca una disminución en la adsorción al aumentar la fuerza iónica, mientras que los complejos de esfera interna (adsorción específica) se ven poco afectados por la fuerza iónica o muestran un aumento en la adsorción al aumentar ésta<sup>6</sup>. Por otra parte, dependiendo del electrolito considerado, en algunos casos se pueden formar complejos en los que el catión del electrolito actúa como puente, de manera que su presencia favorece la adsorción<sup>7</sup>.

Los estudios de adsorción realizados en el laboratorio se utilizan para predecir el reparto de estos pesticidas entre la fase sólida y la disolución del suelo, de forma que van a ser un importante indicador de la movilidad del pesticida<sup>8,9</sup>. En este trabajo, se estudió la adsorción de dos pesticidas iónicos

descritos en el Capítulo 3, Apartado 3.1, sobre la fracción mineral, en concreto sobre un óxido de hierro (goetita).

La carga superficial de las partículas de goetita, debida a la protonación y/o desprotonación de algunas posiciones superficiales, es función principalmente del pH y de la fuerza iónica del medio<sup>10,11</sup>. La superficie posee una carga protónica positiva a valores de pH por debajo del PZC de dicha superficie, y presenta carga protónica negativa por encima de dicho punto. Este hecho conduce a la aparición de interacciones electrostáticas atractivas o repulsivas entre la superficie mineral e iones presentes dependiendo del pH del sistema. Por tanto la adsorción de MCPA, pesticida aniónico, o de paraquat, pesticida catiónico, sobre goetita dependerá del pH del medio, de manera que en principio la adsorción de paraquat se verá favorecida a valores de pH superiores al PZC y la de MCPA a valores de pH por debajo del PZC.

Debido al efecto que ejercen la fuerza iónica y el pH en la carga de la superficie mineral y por tanto en los procesos de adsorción, en este trabajo se estudió la interacción de paraquat y MCPA sobre goetita a diferentes valores de fuerza iónica y pH para analizar como afectan dichos factores a la magnitud de la adsorción.

## 5.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE MCPA

### 5.1.1 Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental seguido para estudiar la adsorción de MCPA sobre goetita consiste en preparar una suspensión de goetita al doble de concentración que la deseada y disoluciones de pesticida en las que las concentraciones de pesticida y la fuerza iónica son el doble que las requeridas para el experimento. Es necesario indicar que debido a las altas concentraciones de pesticida añadido, el ajuste de la fuerza iónica se realiza teniendo en cuenta su concentración. Se mezclan volúmenes iguales de la suspensión y de la correspondiente disolución de pesticida en electrolito, de manera que la suspensión final contiene la concentración de goetita, pesticida y de electrolito requeridas. Se realizan experimentos en batch, es decir, se preparan experimentos con igual concentración de goetita y fuerza iónica, y distinta concentración de pesticida cubriendo el intervalo necesario para obtener las isotermas

de adsorción. Se mantuvo una agitación constante (agitador de vaivén Kikalabortechnick, HS 501) a temperatura ambiente. Para ajustar el pH de cada una de las suspensiones se añade KOH ~ 0,1 M o HCl ~ 0,1 M y su medida se hizo por medio de un electrodo de vidrio combinado (RADIOMETER GK2401C) y un pHmetro (CRISON micropH 2002). Para evitar la carbonatación del sistema en el intervalo de pH básico, se burbujea una corriente de N<sub>2</sub> durante el ajuste del pH.

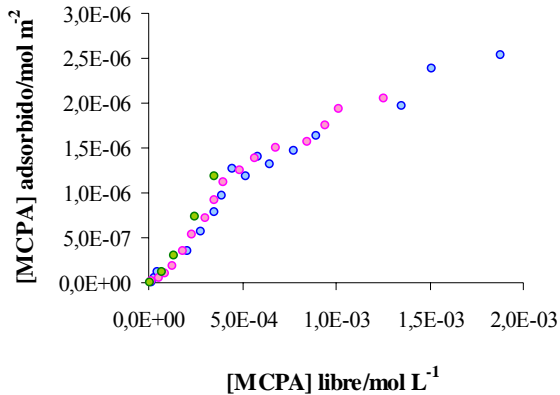
Previamente a la obtención de las isothermas es necesario comprobar el tiempo que tarda en establecerse el equilibrio de adsorción entre el pesticida y la superficie mineral. Una vez que se alcanza el equilibrio de adsorción se separa el pesticida libre filtrando la suspensión con membranas de celulosa (Millipore) de tamaño de poro de 0,45 µm. Para las medidas de concentración de MCPA libre, igual que en la interacción con las sustancias húmicas, se utiliza la cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa, (las condiciones de medida se pueden ver en el Apartado 3.4.1). En la bibliografía<sup>12</sup> se indica que el 90 % de la adsorción tiene lugar a las 4 horas, pero que el proceso total de adsorción dura varios días, por ello en diversos trabajos bibliográficos en los que estudian los procesos de adsorción de herbicidas sobre óxidos de hierro y suelos<sup>13</sup> mantienen entre 93 y 96 horas de contacto entre el pesticida y la superficie mineral para alcanzar el equilibrio del sistema. En este trabajo se comprobó el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción, para lo que se prepararon suspensiones de goetita (6 g L<sup>-1</sup>) con una misma concentración de pesticida, a fuerza iónica 0,02 M y pH 4 y se dejaron diferentes tiempos de agitación. De este modo se comprobó que en las medidas realizadas en experimentos en los que el tiempo de contacto fue de 96 y 144 horas, la adsorción permanece prácticamente constante. Por tanto, para asegurar que transcurre el 100 % de la reacción de adsorción entre MCPA y goetita, en este trabajo, se esperó un mínimo de 96 horas.

### 5.1.2 Isothermas de Adsorción

Para estudiar la adsorción de MCPA sobre goetita, se realizaron experimentos para obtener las correspondientes isothermas a tres concentraciones del óxido mineral, 3, 6 y 12 g L<sup>-1</sup>, dos valores de fuerza iónica, 0,02 M y 8·10<sup>-3</sup> M (KCl), y pH, 4 y 7. Los experimentos se realizaron por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados. Previamente a las medidas se realiza un calibrado empleando disoluciones patrón de pesticida. Una vez conocida la concentración del pesticida libre, se

calcula la concentración adsorbida como diferencia entre la total añadida y la libre medida experimentalmente.

En la Figura 5.1 se muestran los experimentos realizados a fuerza iónica 0,02 M, pH 4 y concentraciones de goetita de 3, 6 y 12 g L<sup>-1</sup>.



**Figura 5.1.** Efecto de la concentración de óxido en la adsorción de MCPA sobre goetita.

I = 0,02 M; pH = 4.

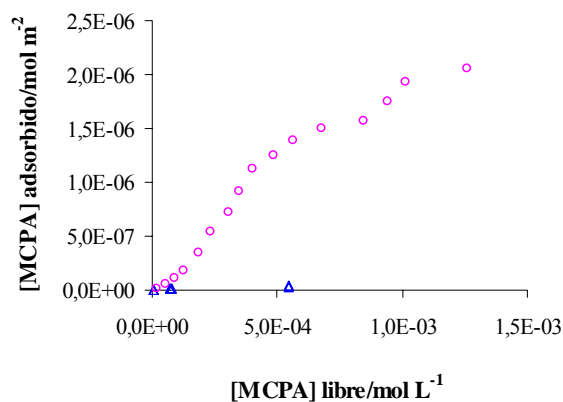
(●) [goetita] = 3 g L<sup>-1</sup>; (●) [goetita] = 6 g L<sup>-1</sup>;

(●) [goetita] = 12 g L<sup>-1</sup>.

Se puede observar que si se expresa la concentración de pesticida adsorbido en función del área superficial, no existen diferencias significativas en la adsorción de MCPA sobre la superficie para las diferentes concentraciones estudiadas. Por tanto, se puede concluir que no existe efecto de la concentración de la suspensión de goetita en la adsorción de MCPA, lo que posibilita que independientemente de la concentración de óxido utilizada, si se normaliza la cantidad adsorbida en función de la concentración de goetita y de su área superficial, se puedan comparar experimentos realizados a diferentes concentraciones de adsorbente.

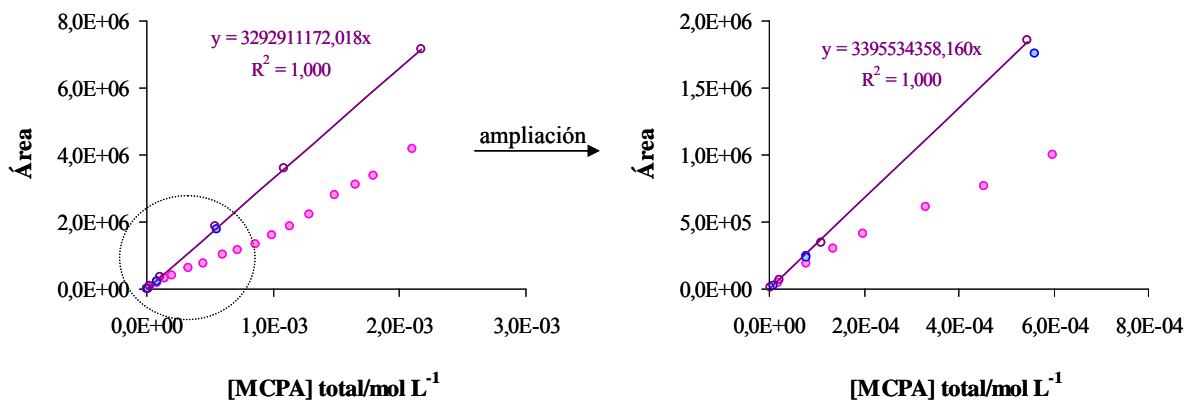
Teniendo en cuenta este comportamiento, el efecto del pH sobre la adsorción de MCPA se estudió a una concentración de goetita, 6 g L<sup>-1</sup>, y fuerza iónica 0,02 M. Los valores de pH elegidos son ~ 7, pH de la suspensión de goetita, y 4 al que se favorece la adsorción de MCPA y es un pH frecuente en suelos.

En la Figura 5.2 se muestran los resultados obtenidos para la adsorción de MCPA sobre goetita a los dos valores de pH. Se observa que al pH natural de la suspensión, pH ~ 7, la adsorción no es significativa.



**Figura 5.2.** Efecto del pH en la adsorción de MCPA sobre goetita. [goetita] = 6 g L<sup>-1</sup>; I = 0,02 M.  
( $\Delta$ ) pH ~ 7; ( $\circ$ ) pH = 4.

Otra forma de analizar el efecto del pH en el proceso de adsorción considerado consiste en comparar los calibrados de MCPA con las medidas del experimento de adsorción para ambos valores de pH, de forma que se están comparando las lecturas experimentales directas sin hacer su transformación a concentraciones (Figura 5.3). Se puede observar que mientras que a pH 4 hay diferencia entre las medidas de adsorción y el calibrado del pesticida, a pH 7 no hay diferencias significativas entre calibrado y medida, lo que indica que en esas condiciones experimentales prácticamente todo el pesticida añadido permanece como pesticida libre.



**Figura 5.3.** Medidas experimentales de MCPA sobre goetita (6 g L<sup>-1</sup>) frente al calibrado del pesticida. I = 0,02 M. ( $\bullet$ ) MCPA-goetita a pH = 4; ( $\circ$ ) MCPA-goetita a pH ~ 7; ( $\circ$ ) calibrado de MCPA.

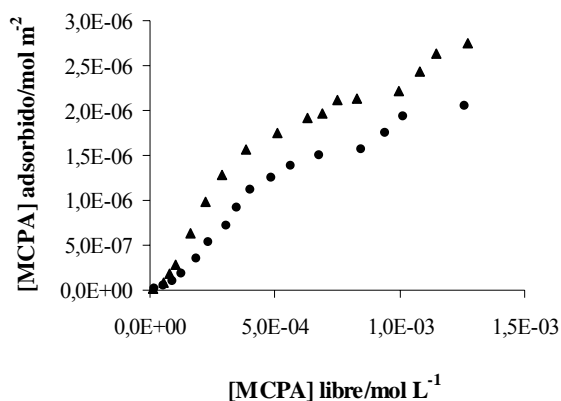
Estos resultados son similares a los obtenidos por Claussen et al., resultado del estudio de la adsorción de un herbicida fenoxiacético (2,4-D) sobre óxidos de hierro y no encontraron una adsorción

significativa de este herbicida a  $\text{pH} \sim 7$ , sin embargo la adsorción aumenta por debajo de  $\text{pH} 6$ . En diversos trabajos<sup>14,15,16</sup> se ha encontrado que la adsorción de ácidos orgánicos sobre óxidos minerales se ve influenciada por el grado de ionización del ácido, ya que la mayor adsorción de estas sustancias por la superficie se observa a valores de  $\text{pH}$  cercanos al valor de su  $\text{pK}_a$ . Este comportamiento se interpreta teniendo en cuenta que, por una parte a valores de  $\text{pH}$  próximos o superiores al punto de carga cero, la adsorción está limitada por la escasa presencia de cargas positivas en la superficie del óxido y por otra parte que a valores de  $\text{pH}$  cercanos al  $\text{pK}_a$  del ácido, la adsorción está limitada por la pequeña concentración de la forma aniónica del adsorbato, por lo que la adsorción máxima tendrá lugar cuando el producto del número de posiciones activas de la superficie y la concentración de las especies aniónicas sea lo más alta posible<sup>17</sup>. En este trabajo, para las condiciones estudiadas, se puede suponer que a  $\text{pH} \sim 7$  el MCPA está predominantemente en su forma aniónica ( $\text{pK}_a \sim 3,1$ ) y que en la superficie el número de posiciones con carga negativa es suficiente para que se produzcan efectos de repulsión electrostática y no se observe una adsorción significativa. Sin embargo, a  $\text{pH} 4$ , la carga neta de la superficie mineral es elevada y positiva ( $\text{PZC} = 9,39$ ), mientras que la concentración de MCPA en forma aniónica es suficiente para permitir la medida experimental de la adsorción y poder definir las isothermas.

En la Figura 5.4 se muestran las isothermas de adsorción de MCPA sobre goetita a fuerza iónica  $0,02 \text{ M}$  y  $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Se observa que la fuerza iónica ejerce un efecto significativo sobre la adsorción de MCPA en las condiciones estudiadas, de manera que al aumentar la fuerza iónica disminuye la adsorción del herbicida sobre la superficie mineral.

Para interpretar este comportamiento es necesario tener en cuenta que el incremento de la fuerza iónica produce dos efectos contrarios en cuanto a la adsorción sobre la superficie mineral, de manera que el efecto que prime provocará la consecuente tendencia en la adsorción sobre la superficie. Por una parte, como se vio en el capítulo anterior, al aumentar la fuerza iónica se incrementa en valor absoluto la carga sobre la superficie mineral de forma que aumenta la carga negativa de la superficie a valores de  $\text{pH}$  por encima del  $\text{PZC}$  y aumenta la carga positiva de la superficie mineral a valores de  $\text{pH}$  por debajo del  $\text{PZC}$ . En este caso, a  $\text{pH} 4$  la superficie de goetita tendrá más carga positiva a mayor fuerza iónica, por tanto se favorecería la adsorción del anión de MCPA. Por otra parte la concentración de sales en el sistema influirá en la atracción electrostática que surge entre ambas sustancias con carga de signo

opuesto, de manera que al aumentar la fuerza iónica se produce un mayor efecto de apantallamiento de la carga positiva de la superficie mineral y por tanto una disminución de la adsorción de la forma aniónica del MCPA. En función del resultado obtenido en este trabajo, es decir, que al aumentar la fuerza iónica se produce un descenso de la adsorción de MCPA sobre goetita, se puede concluir que en estas condiciones prima el efecto del apantallamiento de la carga sobre el que produce la variación de la carga de la superficie con la fuerza iónica.



**Figura 5.4.** Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de MCPA sobre goetita.

[goetita] = 6 g L<sup>-1</sup>; pH = 4.

(●) I = 0,02 M; (▲) I = 8·10<sup>-3</sup> M.

Dado que el efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción se puede utilizar como una evidencia cualitativa del tipo de interacción que se produce entre el adsorbente y el adsorbato<sup>4,5</sup>. En este caso se puede suponer que en el proceso de adsorción de MCPA sobre goetita se forman complejos de esfera externa (adsorción no específica) ya que se observa una disminución en la adsorción al aumentar la fuerza iónica.

### 5.1.3 Análisis de Resultados

#### 5.1.3.a Parámetros condicionales

Es necesario analizar la forma de la isoterma obtenida para la adsorción de MCPA sobre goetita. En función de la pendiente inicial y la curvatura que presentan las isotermas, Giles et al.<sup>18,19,20</sup> desarrollaron una clasificación en cuatro grupos, que corresponden a diferentes mecanismos de adsorción. Como se puede observar la Figura 5.5 distingue entre isotermas de alta afinidad (H), de forma sigmoideal (S), de tipo Langmuir (L), y de reparto constante (C). Dentro de los tres primeros tipos

de isothermas se distinguen diferentes subgrupos en función de los puntos de inflexión y los niveles de adsorción que presentan.

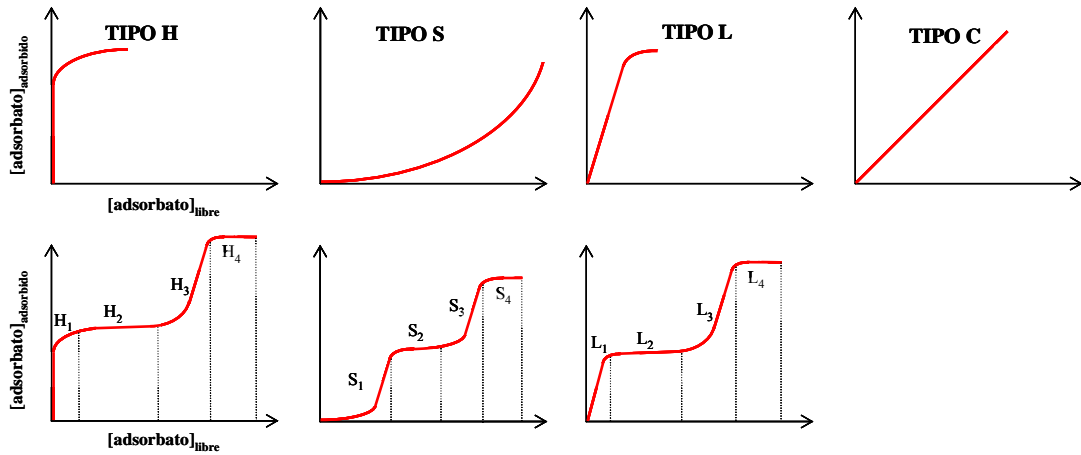


Figura 5.5. Clasificación de isothermas de Giles et al<sup>18,19,20</sup>.

Se han propuesto diversos tipos de clasificaciones de isothermas de adsorción, pero la que hoy día se acepta como más adecuada es la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller<sup>21</sup> (BDDT) que distingue 5 tipos de isothermas, si bien posteriormente se incluyó un sexto tipo identificado en los últimos años. Esta clasificación además profundiza en los procesos fundamentales que diferencian a unas isothermas de otras. Estos seis tipos son los reconocidos actualmente por la IUPAC<sup>22</sup> (Figura 5.6).

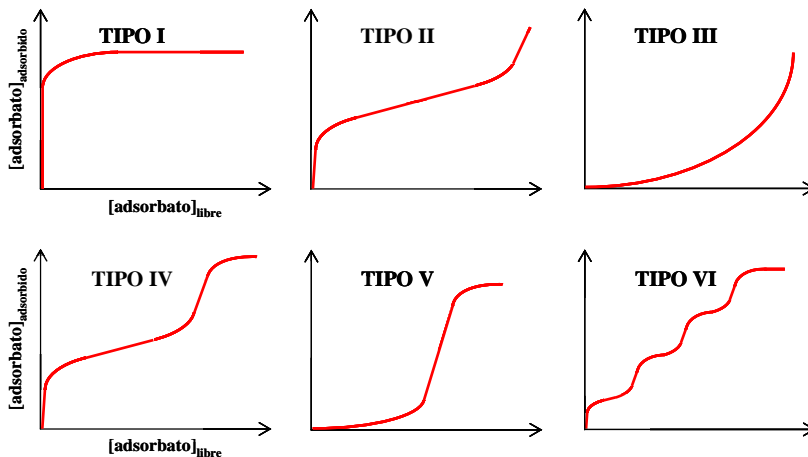


Figura 5.6. Clasificación de tipos isothermas según la IUPAC.

A la vista de las Figuras 5.6 y 5.7 se puede concluir que la isoterma obtenida para el proceso de adsorción de MCPA sobre goetita es de tipo S, en concreto se podría decir que es de tipo S3 o S4, según la clasificación de Giles et al.<sup>18,19,20</sup> o de tipo V según la clasificación de la IUPAC. En este trabajo se seguirá la nomenclatura de Giles et al.<sup>18,19,20</sup> para denominar al tipo de isoterma obtenido, por ser más gráfica, sin embargo se seguirán los preceptos marcados por la clasificación de la IUPAC para analizar los posibles procesos que tienen lugar para la adsorción de MCPA sobre goetita en función del tipo de isoterma obtenida.

Las isotermas tipo S son típicas en procesos de adsorción cooperativa. Este tipo de isoterma presenta un tramo inicial de pequeña pendiente en el que la concentración adsorbida aumenta como una función semilineal de la concentración disuelta. La forma de la isoterma es cóncava hasta que se llega a un punto de inflexión después del cual se produce la saturación. Este tipo de isotermas se dan en procesos en los que la molécula de adsorbato no presenta una afinidad alta por la superficie hasta que se ha adsorbido una cantidad determinada, a partir de la cual aumenta la afinidad por la superficie, y en consecuencia también la pendiente de la isoterma aumenta. Esto ocurre o bien porque las moléculas inicialmente adsorbidas modifican la superficie, de modo que se favorece la adsorción posterior, o bien porque se empieza a adsorber sobre moléculas previamente adsorbidas.

En diversos trabajos bibliográficos se describen procesos de adsorción de herbicidas fenoxiacéticos sobre superficies minerales, en los que se observa el mismo tipo de isoterma. Clausen et al., estudiaron la adsorción de 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) sobre óxidos de hierro, encontrando este tipo de forma en cada uno de los óxidos estudiados (ferrihidrita, lepidocrocita y goetita). En estudios previos también se obtiene este resultado, como es el caso de Madrid et al.<sup>23</sup> que obtienen una isoterma tipo S para la adsorción de 2,4-D sobre lepidocrocita y que sugieren la existencia de interacciones de Van der Waals entre los iones adsorbidos para explicar la isoterma obtenida, y Celis et al. obtienen una isoterma tipo S para la adsorción de este pesticida sobre ferrihidrita. En este último trabajo se sugiere que la forma de la isoterma obtenida puede ser debida a la presencia de moléculas de agua u otras especies iónicas en disolución que pueden competir fuertemente con el compuesto orgánico, o que hay una fuerte atracción intermolecular entre los anillos aromáticos de las moléculas de pesticida adsorbidas en una misma capa a través de interacciones de Van der Waals<sup>14,18,24,25</sup>. En otro trabajo de Clausen et al. que estudia la adsorción de diversos pesticidas orgánicos sobre diferentes

óxidos metálicos se describe la adsorción de 2,4-D sobre  $\alpha$ -alúmina con una isoterma tipo S y postulan que cuanto más pesticida se adsorbe sobre la superficie mineral, se hace más favorable la fijación de moléculas adicionales de adsorbato, probablemente a través de una interacción pesticida-pesticida de carácter hidrófobo.

Confirmando la diversidad de interacciones postuladas en la bibliografía, en el presente trabajo se han encontrado evidencias experimentales de la implicación de diversos mecanismos en la adsorción de MCPA sobre goetita. En algunos de los experimentos realizados para las concentraciones más altas de pesticida, una vez transcurrido el tiempo de agitación necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción, se observan dos fases claramente diferenciadas una vez que se deja reposar la suspensión, de manera que la parte inferior es una disolución incolora, probablemente de pesticida libre que no interaccionó con la superficie mineral, y sobre ella el resto de la suspensión de color ocre, que contendrá probablemente al complejo goetita-pesticida. Este comportamiento fue encontrado también por Watson et al. en la adsorción de 2,4-D sobre goetita, de manera que sugieren que a partir de determinados niveles de adsorción, el complejo adsorbente-adsorbato se hace hidrófobo y flota en la superficie de la disolución, aunque al aumentar la adsorción este efecto desaparece. En el presente trabajo y en las condiciones estudiadas se encontró dicho efecto de flotación, aunque no se observó su desaparición al aumentar la concentración de adsorbato. Watson et al., sugieren para interpretar este fenómeno, que los aniones de 2,4-D adsorbidos se orientan con sus terminaciones aromáticas hacia la disolución y con su grupo carboxílico débilmente unido a las posiciones de la superficie cargadas positivamente. A altos niveles de adsorción, la segunda capa de adsorción del anión se orienta en sentido contrario de manera que se producen interacciones  $\pi$ - $\pi$  con la primera capa de pesticida adsorbida sobre la superficie y por tanto el complejo vuelve a tener naturaleza hidrófila.

En resumen, en el proceso de adsorción de MCPA sobre goetita pueden estar implicadas interacciones electrostáticas entre el anión de MCPA y la superficie cargada positivamente, pueden producirse interacciones laterales entre moléculas de MCPA adsorbidas sobre una misma capa y se pueden producir interacciones pesticida-pesticida entre la primera capa de MCPA adsorbido y las subsiguientes moléculas de pesticida añadido de manera que se puede haber varias capas adsorbidas. Debido a la complejidad del sistema objeto de estudio y a la diversidad de tipos de interacción implicados, se comenzó analizando la adsorción empíricamente, es decir buscando una ecuación que

reproduzca los datos experimentales para obtener los parámetros condicionales de interacción entre el MCPA y la goetita a las diferentes condiciones.

Las isothermas de tipo S pueden ser descritas por la ecuación de Freundlich con un exponente mayor que la unidad, también se puede aplicar una ecuación de Langmuir modificada, e incluso la ecuación de Fowler-Guggenheim (que formalmente es idéntica a la ecuación de Frumkin) puede describir razonablemente las isothermas tipo S<sup>26</sup>. En la bibliografía se emplean diferentes ecuaciones de isothermas para describir la adsorción de herbicidas sobre superficies minerales en función del pesticida, la superficie estudiada y las condiciones de trabajo. Sin embargo las ecuaciones estándar no estiman con un error aceptable en los parámetros la adsorción máxima ni la constante de interacción para isothermas tipo S, y en general para isothermas que representen múltiples capas de adsorción. Los problemas que surgen al intentar ajustar curvas que no pertenecen a la categoría tipo L ya fueron introducidos por Gu et al.<sup>27</sup>, quienes modificaron la isoterma de Langmuir (QKLM, modified Langmuir model with q dependent affinity) para su aplicación a isothermas de diferentes categorías (H, S, L, C), siendo necesario para el cálculo de la concentración de sustancia adsorbida teórica introducir como parámetro el valor de dicha concentración, de modo que es necesario realizar una serie de iteraciones. Sin embargo, esta ecuación no es capaz de ajustar isothermas con múltiples etapas. En respuesta a este problema Grant et al.<sup>28</sup> realizaron una serie de modificaciones en el modelo de Langmuir basadas en la introducción de un parámetro constante que representa la concentración de adsorbato necesaria (equivalente a un desplazamiento en el eje x) para que las isothermas con forma tipo Langmuir se puedan convertir en una isoterma con forma tipo S. Esta modificación es aplicable incluso a isothermas con múltiples etapas, de forma que se puede predecir la adsorción máxima para cada una de las capas de adsorción.

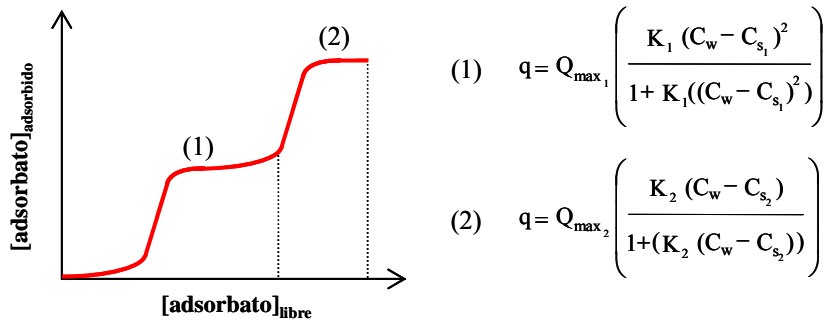
Las isothermas tipo S tienen tramos con forma similar a la isoterma de Langmuir estándar pero no desde el origen de coordenadas si no desplazado en el eje x (concentración libre en el equilibrio). Utilizando el principio matemático de translación, la concentración de adsorbato correspondiente al tramo inicial,  $C_s$ , se sustrae de la concentración de equilibrio,  $C_w$ , para obtener la forma deseada. Las isothermas tipo S se caracterizan por describir procesos de adsorción cooperativa, y sobre la base de esta idea, se asume que la concentración que define el tramo inicial de la isoterma es la concentración necesaria para que se favorezca la adsorción.

Dentro de las modificaciones propuestas por Grant et al. para la isoterma de Langmuir, se encuentra la ecuación SELM (“shifted exponential Langmuir model”), que tiene la siguiente expresión:

$$q = Q_{\max} \left( \frac{(K (C_w - C_s)^n)}{1 + (K (C_w - C_s)^n)} \right) \quad 5.1$$

donde  $q$  es la cantidad adsorbida en  $\text{mol Kg}^{-1}$ ,  $Q_{\max}$  es la capacidad máxima de adsorción en  $\text{mol Kg}^{-1}$ ,  $K$  es la constante de adsorción,  $C_w$  es la concentración de adsorbato libre en el equilibrio,  $C_s$  (“shifted concentration”) es la concentración de adsorbato necesaria para poder describir el tramo inicial de la curva y  $n$  es un parámetro que representa una estimación de los complejos formados, de las posiciones de adsorción o de los equilibrios de adsorción que tienen lugar y se supone que su magnitud aumenta con la complejidad del sistema.

En este trabajo se hizo uso de la ecuación SELM tratando el exponente  $n$  como parámetro ajustable, además de fijarlo a valores enteros entre 1 y 3. Los mejores resultados se obtuvieron con un exponente  $n = 2$  (SSLM, “shifted squared Langmuir model”) para la primera etapa de adsorción y con un exponente  $n = 1$  (SLM, “shifted Langmuir model”) para la segunda etapa de adsorción, tal como se esquematiza en la Figura 5.7.

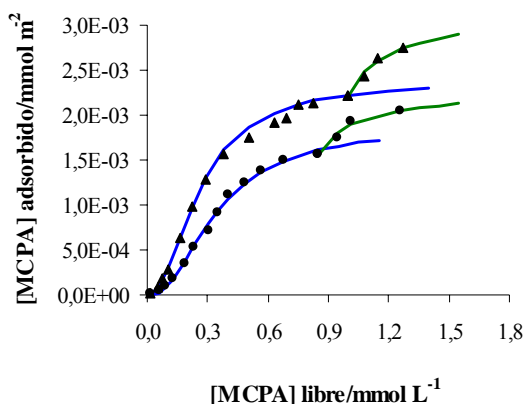


**Figura 5.7.** Esquema de la aplicación de la ecuación SSLM a las isotermas obtenidas para la adsorción de MCPA sobre goetita.

Los parámetros que definen el proceso de adsorción de MCPA sobre goetita son la constante de adsorción ( $K$ ), la capacidad máxima de adsorción ( $Q_{\max}$ ), la concentración necesaria para que se

favorezca la adsorción ( $C_s$ ), y en el caso de la ecuación aplicada a la primera etapa de adsorción el exponente  $n$  que está relacionado con la complejidad del proceso de adsorción.

Los parámetros para el proceso de adsorción de MCPA sobre goetita se optimizaron en base a la obtención de un buen ajuste a los datos experimentales. Los procesos de ajuste se realizaron empleando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel, y como criterio de convergencia se minimizó la suma del cuadrado de los residuales más la suma de la varianza ( $RSS+\sigma^2$ ). La bondad del ajuste se evalúa teniendo en cuenta los parámetros estadísticos de error, así como con el error asociado a cada uno de los parámetros optimizados (Apéndice I.d). En la Figura 5.8 se muestran los ajustes obtenidos para este proceso de adsorción, con la ecuación SSLM para el primer tramo de adsorción y con la ecuación SLM para el segundo tramo, para las dos fuerzas iónicas de trabajo. La capacidad máxima de adsorción se expresa en  $\text{mmol m}^{-2}$ .



**Figura 5.8.** Ajustes de la adsorción de MCPA sobre goetita a las isotermas de Langmuir modificadas.  $[\text{goetita}] = 6 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 4$ .  
 (●)  $I = 0,02 \text{ M}$ ; (▲)  $I = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  
 (—) ajuste SSLM; (—) ajuste SLM.

Se observa que la combinación de las expresiones SSLM y SLM reproducen correctamente los resultados experimentales para ambas fuerzas iónicas, concluyendo que esta modificación de la ecuación de Langmuir es aplicable en el caso de la adsorción de MCPA sobre goetita para la obtención de los parámetros de interacción entre ambas sustancias.

Por otra parte, este resultado parece congruente con los datos que se conocen para la adsorción de herbicidas fenoxiacéticos sobre superficies minerales. Se obtiene el mejor ajuste de la primera etapa de adsorción aplicando la ecuación SSLM, para la que el exponente  $n$  toma el valor 2 que puede ser indicativo de la existencia de interacciones pesticida-superficie y pesticida-pesticida laterales. Por otra

parte la aplicación de la ecuación SLM al segundo tramo de adsorción, para la que el exponente  $n$  toma el valor 1, puede explicarse en función del tipo de interacción probable en esa etapa de adsorción y que son interacciones pesticida-pesticida de modo que se produce una segunda capa de adsorción, lo que supone un tipo de interacción.

En la Tabla 5.1 se muestran los parámetros de interacción obtenidos, así como los parámetros estadísticos de error que indican la bondad del ajuste. Se observa que mientras que el valor de las constantes de interacción correspondientes a la primera etapa de adsorción ( $\log K_1$ ), varía con la fuerza iónica ya que describen procesos de adsorción en los que la interacción es fundamentalmente pesticida-superficie, y se ve afectada por la concentración del electrolito del medio, las constantes de adsorción para la segunda etapa ( $\log K_2$ ) no varían al cambiar la fuerza iónica del medio ya que se corresponden con procesos de interacción pesticida-pesticida, y que por tanto no son de carácter electrostático.

**Tabla 5.1:** Parámetros condicionales de adsorción para el proceso de adsorción MCPA-goetita obtenidos mediante la aplicación de isothermas de Langmuir modificadas.

	<b>I = 0,02 M</b>	<b>I = 8·10<sup>-3</sup> M</b>
<b>log K<sub>1</sub></b>	0,96 ± 3,81·10 <sup>-2</sup>	1,16 ± 1,08·10 <sup>-2</sup>
<b>Q<sub>max1</sub> (mmol m<sup>-2</sup>)</b>	1,87·10 <sup>-3</sup> ± 3,48·10 <sup>-5</sup>	2,38·10 <sup>-3</sup> ± 8,32·10 <sup>-6</sup>
<b>C<sub>s1</sub> (mmol L<sup>-1</sup>)</b>	2,11·10 <sup>-2</sup> ± 7,25·10 <sup>-3</sup>	2,61·10 <sup>-3</sup> ± 1,87·10 <sup>-3</sup>
<b>n<sub>1</sub></b>	2	2
<b>RSS<sub>1</sub></b>	4,91·10 <sup>-9</sup>	1,06·10 <sup>-9</sup>
<b>r<sup>2</sup><sub>1</sub></b>	1,00	1,00
<b>log K<sub>2</sub></b>	1,24 ± 0,18	1,22 ± 0,17
<b>Q<sub>max2</sub> (mmol m<sup>-2</sup>)</b>	2,27·10 <sup>-3</sup> ± 1,75·10 <sup>-4</sup>	3,15·10 <sup>-3</sup> ± 2,75·10 <sup>-4</sup>
<b>C<sub>s2</sub> (mmol L<sup>-1</sup>)</b>	0,72 ± 2,82·10 <sup>-2</sup>	0,85 ± 2,41·10 <sup>-2</sup>
<b>n<sub>2</sub></b>	1	1
<b>RSS<sub>2</sub></b>	4,36·10 <sup>-9</sup>	2,59·10 <sup>-9</sup>
<b>r<sup>2</sup><sub>2</sub></b>	0,97	0,98

### 5.1.3.b Modelo de complejación superficial CD-MUSIC

Las ecuaciones empíricas aplicadas en el apartado anterior a los datos obtenidos en los procesos de adsorción sobre superficies minerales no aportan información acerca del mecanismo del proceso o del tipo de complejos formados, y además son limitadas a la hora de predecir el comportamiento de adsorción en otras condiciones experimentales. Estas limitaciones se tratan de resolver mediante la aplicación de un modelo de complejación superficial. Para utilizar este tipo de modelos es necesario plantear las reacciones que componen el proceso de adsorción. Estos modelos consideran la interacción de las especies adsorbidas con las posiciones de coordinación superficiales de forma análoga a las reacciones de complejación en disolución.

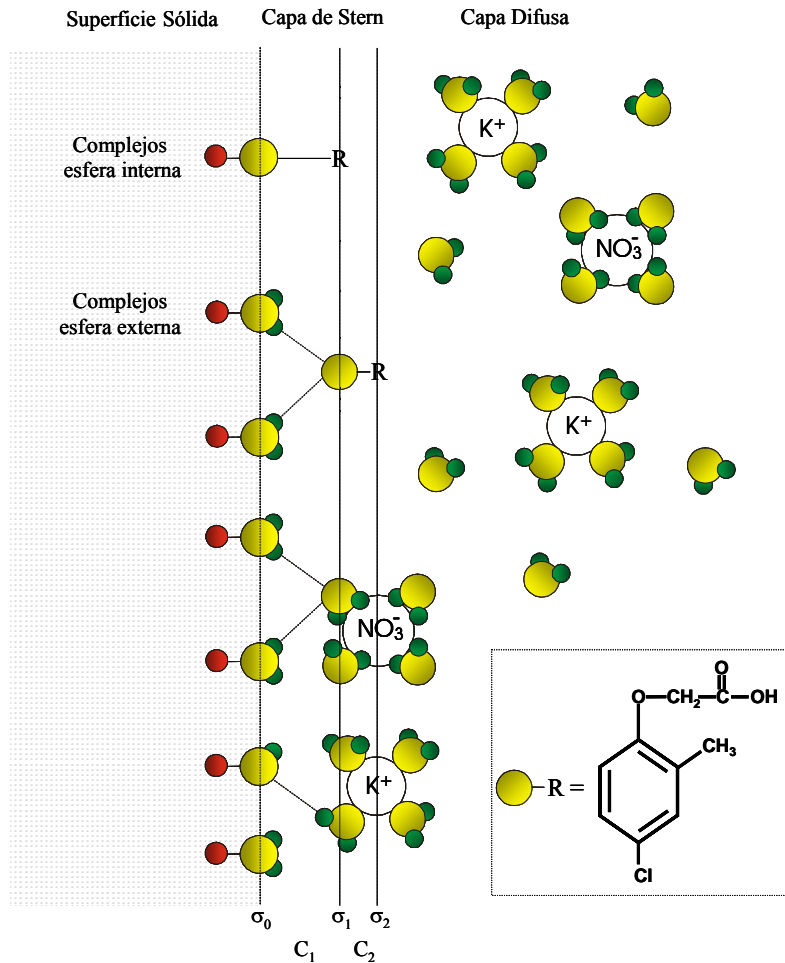
En el presente trabajo se aplicó el modelo de complejación en múltiples posiciones con distribución de carga (CD-MUSIC) que permite estimar la afinidad de cada uno de los tipos de grupos superficiales basándose en las reglas de Pauling y en la valencia de enlace formal<sup>29</sup>. El modelo CD-MUSIC combinado con un modelo de triple capa permitió describir con bastante precisión el comportamiento ácido-base de la goetita (Capítulo 4) y se puede extender al estudio de las propiedades de adsorción de dicho óxido. Para aplicar este modelo a la adsorción de MCPA sobre goetita es necesario introducir el concepto de distribución de carga y el tipo de complejos superficiales formados.

#### *– Estructura de la doble capa eléctrica*

La superficie de los óxidos minerales presenta una carga dependiente del pH debido al exceso o defecto de protones adsorbidos sobre los grupos superficiales con respecto al punto de carga cero; además, cualquier catión o anión adsorbido va a contribuir también a dicha carga. Para mantener la electroneutralidad en la interfase sólido/disolución, la carga superficial del mineral está compensada por una capa de iones del electrolito de igual carga pero signo contrario, situados del lado de la disolución. Esta capa de iones de electrolito se denomina generalmente capa difusa. Los iones adsorbidos se situarán en la región interfacial comprendida entre la superficie mineral y la capa difusa, conocida como capa de Stern (Figura 5.9).

Los protones y los iones adsorbidos específicamente forman complejos de esfera interna mediante un mecanismo de intercambio de ligando, produciéndose un enlace covalente con un ion metálico de la superficie mineral a través de un oxígeno común. Estos complejos se caracterizan por

presentar ligandos compartidos entre el ion metálico de la superficie y la molécula adsorbida. Estos ligandos se sitúan en la misma posición que los oxígenos superficiales protonados, OH(H). El resto de la molécula de la especie adsorbida está orientada hacia la disolución, y se sitúa dentro de la región de Stern, en el plano electrostático 1 (Figura 5.9).



**Figura 5.9.** Esquema de la doble capa eléctrica según el modelo CD-MUSIC. (rojo) átomos de hierro; (amarillo) átomos de oxígeno; (verde) átomos de hidrógeno.

Los iones adsorbidos no específicamente y los iones del electrolito que interaccionan con la superficie mineral forman complejos de esfera externa. Estos iones están separados de los grupos

superficiales por una o más moléculas de agua y están más alejados de la superficie que los complejos de esfera interna, de modo que se sitúan en el plano electrostático de la capa de Stern próximo a la disolución, cerca del límite de la doble capa difusa (Figura 5.9)

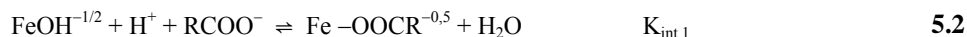
*– Reacciones de adsorción y distribución de carga en la doble capa eléctrica*

La carga asociada a los protones está localizada en el plano 0, ya que están enlazados con los oxígenos de los grupos superficiales. Debido a la orientación en la dirección superficie-disolución de los ligandos de los iones adsorbidos específicamente, la carga asociada a estos complejos está repartida entre los planos electrostáticos 0 y 1. La carga de los iones adsorbidos no específicamente y de los iones del electrolito hidratados, se sitúa en el plano 2 debido a su separación de la superficie mediante moléculas de agua. La aportación de carga a más de un plano electrostático por parte de las especies adsorbidas es una característica específica del modelo CD-MUSIC. Los oxígenos superficiales compartidos están en parte neutralizados por la coordinación con los iones metálicos de la superficie y en parte por el resto de la molécula adsorbida. De esta forma, una cierta fracción  $f$  de la carga de la especie adsorbida se puede asignar a los ligandos comunes localizados en el plano 0. La fracción restante  $(1 - f)$  se asigna al resto de la molécula del complejo, situada en el plano 1. Este factor de distribución de carga, en general debe ser tratado como un parámetro ajustable, aunque en el caso de la interacción de grupos carboxílicos o fenólicos de moléculas orgánicas con la superficie mineral se considera como un valor fijo<sup>30</sup>.

A partir de la información disponible en la bibliografía<sup>31,32,33</sup> se llega a la conclusión de que los complejos superficiales de aniones (fosfato o arseniato) y de moléculas orgánicas sencillas se forman únicamente con los grupos superficiales monocoordinados,  $\text{FeOH(H)}$ , mientras que los grupos superficiales triplemente coordinados,  $\text{Fe}_3\text{O(H)}$ , no participan en los procesos de adsorción de estos compuestos. Por otra parte, a partir de la información espectroscópica de ácidos orgánicos sencillos, se puede suponer que los grupos carboxílicos forman complejos de esfera interna y de esfera externa con los grupos superficiales monocoordinados.

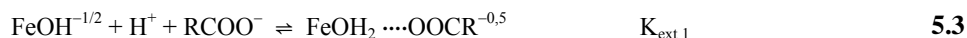
La formación de los complejos de esfera interna (reacción 5.2) entre la superficie mineral y el grupo carboxílico de la molécula de MCPA tiene lugar mediante un mecanismo de intercambio de ligando, caracterizado por el intercambio de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato de la especie

adsorbida con un grupo hidroxilo protonado de los grupos superficiales. La carga del grupo carboxilato estará distribuida uniformemente sobre ambos átomos de oxígeno, es decir  $-0,5$  unidades de valencia en cada oxígeno, de modo que al producirse la reacción de intercambio, la carga del grupo superficial ( $+0,5$ ) estará totalmente neutralizada con la carga de uno de los oxígenos del grupo carboxilato. La carga del segundo oxígeno quedará localizada en el plano electrostático 1 de la interfase sólido/disolución.



donde en esta reacción R representaría al resto de la molécula de MCPA.

La reacción de formación de los complejos de esfera externa se asocia generalmente a la formación de un enlace de hidrógeno (reacción 5.3). En este caso toda la carga del grupo carboxilato estará situada en el plano electrostático 1. El protón que está implicado en la formación del enlace de hidrógeno reparte su carga entre el plano superficial y el plano electrostático 1, de forma que se pueden atribuir  $0,8$  unidades de valencia al plano superficial y las restantes  $0,2$  unidades se localizan en el plano electrostático 1, junto con la carga  $-1$  del grupo carboxilato.



#### *– Ajuste de las isotermas de adsorción de MCPA sobre goetita*

Para poder describir las isotermas de adsorción de MCPA sobre goetita aplicando el modelo CD-MUSIC, se mantendrán como valores fijos los parámetros obtenidos a partir de las curvas de carga de la goetita (Capítulo 4, Tabla 4.1), es decir, las constantes de afinidad protónica de los distintos grupos superficiales,  $\log K_{1,2}$  y  $\log K_{3,1}$ , las capacitancias  $C_1$  y  $C_2$ , las densidades de posiciones de adsorción,  $N_{s,1}$  y  $N_{s,3}$ , y las constantes de interacción con los iones del electrolito,  $\log K_{\text{anión}}$  y  $\log K_{\text{catión}}$ .

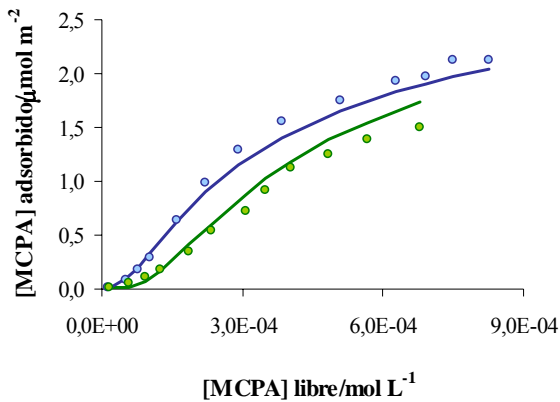
Es necesario indicar que los ajustes con el modelo CD-MUSIC se realizaron para el primer tramo de las isotermas de adsorción de MCPA sobre goetita (tramo 1, Figura 5.7), que corresponde a la interacción del pesticida con la superficie, ya que el segundo tramo corresponde a una segunda capa de recubrimiento en la que la interacción es fundamentalmente pesticida-pesticida.

Por otra parte y debido al tipo de isoterma obtenido, tipo S, a la hora de realizar el cálculo del pesticida adsorbido teórico con el modelo CD-MUSIC se introdujo en los equilibrios considerados la modificación de la isoterma de Langmuir, utilizada para la obtención de los parámetros condicionales, y que en el caso de la primera etapa de adsorción (interacción pesticida superficie) se corresponde con la SSLM (Ecuación 5.1, donde  $n = 2$ ).

Debido a que el efecto de la fuerza iónica en los procesos de adsorción sobre superficies minerales se puede utilizar como evidencia cualitativa del tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, el primer intento de aplicar el modelo se realizó considerando la formación de complejos de esfera externa (adsorción no específica), puesto que la formación de este tipo de complejos se asocia generalmente a un descenso de la adsorción al aumentar la fuerza iónica, tal y como se observó en los resultados experimentales de adsorción de este pesticida sobre goetita. En función de la distribución de carga para los complejos de esfera externa formados entre superficies minerales y grupos carboxílicos de las moléculas de adsorbato, se atribuyeron 0,8 unidades de valencia al plano superficial y las restantes 0,2 unidades al plano electrostático 1, junto con la carga  $-1$  del grupo carboxilato. Se optimiza la constante del equilibrio considerado,  $\log K_{\text{ext},1}$  y se encontró que las isotermas teóricas que genera el modelo CD-MUSIC reproducían el efecto de la fuerza iónica, ya que la separación entre las curvas generadas a las distintas fuerzas iónicas es de un orden de magnitud similar a la encontrada experimentalmente. Sin embargo, no se reproduce correctamente el comportamiento experimental, ya que no se genera la forma tipo S de las isotermas y se sobreestima la concentración de saturación de la superficie.

A la vista de estos resultados, se realizó un nuevo ajuste incluyendo la formación de complejos de esfera externa y de esfera interna (adsorción específica). No se probó a realizar el ajuste considerando solo la formación de complejos de esfera interna ya que la variación con la fuerza iónica que se espera cuando únicamente participan este tipo de complejos es que la adsorción aumente o no varíe al aumentar la fuerza iónica. En cuanto a la distribución de la carga, en el caso de los complejos de esfera interna se consideró que la carga del grupo carboxilato estará distribuida uniformemente sobre ambos átomos de oxígeno,  $-0,5$  unidades de valencia en cada oxígeno, es decir,  $-0,5$  unidades de carga en el plano superficial y  $-0,5$  unidades de carga del segundo oxígeno localizada en el plano electrostático 1 de la interfase sólido/disolución. Se optimizan las constantes de los dos tipos de

complejos,  $\log K_{ext,1}$  y  $\log K_{int,1}$ . En este caso se reproduce adecuadamente el efecto de la fuerza iónica y las curvas generadas presentan forma tipo S. Por último se optimizó el valor de la distribución de carga para los complejos superficiales de esfera interna, y se comprobó que los resultados mejoran si se considera que la carga del grupo carboxílico está repartida del siguiente modo: 0,8 unidades se localizan en el plano superficial y las 0,2 unidades restantes en el plano electrostático 1. En la Figura 5.10 se muestran las isothermas de adsorción teóricas obtenidas con el modelo CD-MUSIC a las dos fuerzas iónicas de trabajo.



**Figura 5.10.** Isothermas de adsorción de MCPA sobre goetita. [goetita] = 6 g L<sup>-1</sup>; pH = 4. Los círculos se corresponden con los datos experimentales y las líneas a las curvas obtenidas con el modelo CD-MUSIC. (azul) I = 8·10<sup>-3</sup> M; (verde) I = 0,02 M.

Se observa que a pesar de existir una leve sobreestimación de la saturación para la isoterma a fuerza iónica más alta, el modelo reproduce adecuadamente las isothermas experimentales en cuanto al efecto de la fuerza iónica y la forma de las mismas.

Los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla 5.2. Cabe destacar que para los complejos de esfera externa se consideró el factor de distribución de carga ( $f_{ext}$ ) indicado en la bibliografía para este tipo de complejos, y que en el caso de los complejos de esfera interna fue necesario optimizar el factor de distribución de carga ( $f_{int}$ ) para obtener un buen ajuste.

**Tabla 5.2:** Parámetros que describen las isothermas de adsorción de MCPA sobre goetita.

	$\log K_{int,1}$	$f_{int}$	$\log K_{ext,1}$	$f_{ext}$
<b>MCPA-goetita</b>	13,29	0,80	12,81	0,50

Las constantes de interacción obtenidas son de un orden de magnitud similar a las recogidas en la bibliografía para la formación de complejos de esfera interna y externa con goetita en procesos de adsorción de ácidos orgánicos sencillos que poseen anillos aromáticos y grupos carboxílicos<sup>30,34</sup>.

## 5.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE PARAQUAT

### 5.2.1 Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental seguido para estudiar la adsorción de paraquat sobre goetita es idéntico que en el caso del MCPA en cuanto a la preparación de suspensiones, ajuste de pH, etc.

El tiempo de contacto fue de 96 horas, que asegura que se alcanza el equilibrio de adsorción ya que se comprobó que la adsorción permanece constante en experimentos en que el tiempo fue de 120 horas. El pesticida libre se separa filtrando la suspensión con membranas de celulosa Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$ . Para realizar las medidas de la concentración de paraquat libre, igual que en el estudio de la adsorción de este pesticida sobre las sustancias húmicas, se utiliza la cromatografía líquida de alta resolución de par iónico, (ver Capítulo 3, Apartado 3.2.2).

### 5.2.2 Isotermas de Adsorción

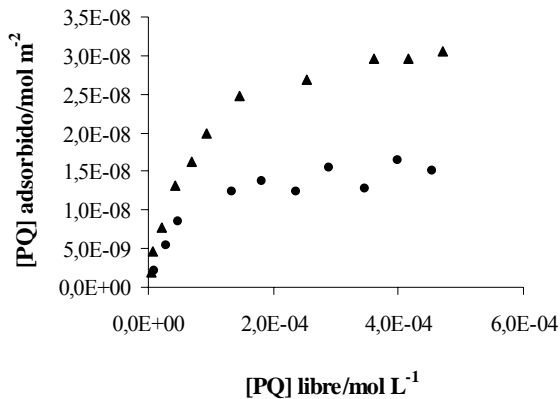
En el estudio de la adsorción de paraquat sobre goetita se analizó el efecto del pH y de la fuerza iónica del medio.

Para analizar el efecto del pH se realizaron experimentos a pH 4 y 10,5, es decir, un valor de pH por debajo del punto de carga cero y otro por encima del PZC, para comprobar como afecta el cambio de la carga neta de la superficie al proceso de adsorción. Los experimentos a pH 4 se realizaron a dos fuerzas iónicas ( $I = 0,02$  y  $8 \cdot 10^{-3}$  M) y en cada uno de los casos se trabajó con dos concentraciones de goetita, 6 y 12 g L<sup>-1</sup>. Previamente a las medidas de concentración se realiza un calibrado con disoluciones patrón del pesticida. El paraquat complejado se calcula por diferencia entre el total añadido y el libre medido experimentalmente.

En ninguno de los experimentos realizados a pH = 4 se observó adsorción de paraquat sobre el óxido mineral. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta las cargas de la superficie

mineral y del pesticida catiónico. La goetita a pH = 4 tiene una carga neta positiva, ya que el punto de carga cero determinado para este óxido sintetizado es de 9,39 y el paraquat en disolución acuosa se ioniza rápidamente y está presente en forma de catión. Debido a que tanto el adsorbato como el adsorbente poseen carga del mismo signo, las interacciones electrostáticas repulsivas impiden que el pesticida se acerque y se adsorba sobre el óxido mineral.

A pH = 10,5, se realizaron experimentos de adsorción a dos fuerzas iónicas ( $I = 0,02 \text{ M}$  y  $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) para una concentración de adsorbente de  $12 \text{ g L}^{-1}$ . Se agitó la suspensión durante 96 horas, y se realizaron los experimentos por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados. En la Figura 5.11 se muestran las isothermas obtenidas para estas condiciones las cuales se pueden clasificar como tipo L (Langmuir) según la clasificación de Giles et al.<sup>18,19,20</sup>.



**Figura 5.11.** Isothermas de adsorción de paraquat sobre goetita.

[goetita] =  $12 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 10,5.

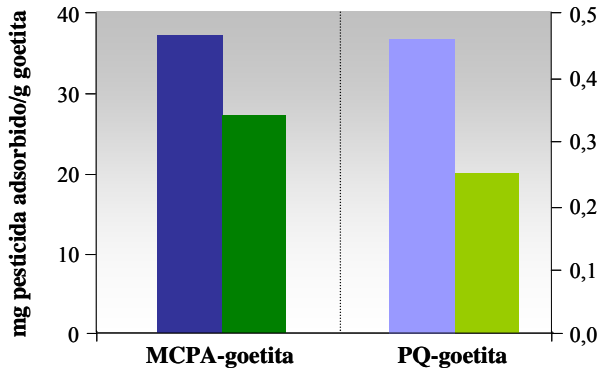
(●)  $I = 0,02 \text{ M}$ ; (▲)  $I = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Se observa que la concentración de electrolito afecta al proceso de la adsorción de paraquat sobre goetita, de manera que al aumentar la fuerza iónica disminuye la adsorción. Del mismo modo que en el estudio de la adsorción de MCPA sobre goetita a pH 4, este comportamiento se interpreta suponiendo que al aumentar la fuerza iónica prima también el efecto de apantallamiento de la carga negativa de la superficie que ejerce el electrolito de fondo, frente al efecto del aumento de la carga negativa de la superficie del óxido al aumentar la fuerza iónica.

El efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción se puede utilizar como evidencia cualitativa del tipo de interacción entre el adsorbente y el adsorbato<sup>4,5</sup>. En este caso se puede suponer, al igual que en el MCPA, que en el proceso de adsorción de paraquat sobre goetita es posible que se formen complejos de esfera externa (adsorción no específica) ya que la adsorción disminuye al aumentar la fuerza iónica.

En la bibliografía se encuentran numerosos trabajos de adsorción de paraquat sobre diferentes tipos de arcillas<sup>35,36,37</sup>. Al igual que en el presente trabajo, Tsai et al. encontraron un aumento de la adsorción de paraquat sobre una arcilla comercial al aumentar el pH, y una disminución de la adsorción al aumentar la fuerza iónica. Sin embargo los resultados no son comparables en cuanto a la magnitud de la adsorción, siendo la adsorción de paraquat sobre arcillas<sup>35,36</sup> muy superior a la adsorción observada en el presente estudio de este pesticida sobre goetita. Este hecho puede ser debido a la composición y naturaleza de las arcillas, que son los principales componentes de la fracción inorgánica en suelos y que son adsorbentes naturales muy efectivos debido a su tamaño de partícula (inferior a 2  $\mu\text{m}$ ) y a su superficie cargada negativamente. En el caso de la goetita a pH = 10,5, la carga neta de la superficie es negativa, sin embargo es un pH cercano al punto de carga cero, de manera que en la superficie puede haber una fracción de posiciones con carga positiva suficiente para dificultar la adsorción e impedir en cierta medida los procesos de intercambio catiónico asociados a la interacción de paraquat con arcillas.

Si se comparan los resultados obtenidos para ambos pesticidas, se puede observar que para unas mismas condiciones de fuerza iónica y para el valor común de pH de trabajo, pH = 4, mientras que el MCPA se adsorbe sobre goetita, en el caso del paraquat no se observa una adsorción significativa. Es decir, en condiciones de pH habituales en medios naturales, la goetita va a adsorber al pesticida aniónico, no teniendo afinidad sin embargo por el pesticida catiónico. En la Figura 5.12 se compara la adsorción máxima de pesticida para el valor de pH óptimo en cada caso dentro de las condiciones estudiadas, es decir por debajo del punto de carga cero, pH = 4, para el caso de la adsorción de MCPA y por encima del PZC, pH = 10,5 para la adsorción de paraquat sobre dicho óxido mineral. Los resultados se expresan en mg de pesticida adsorbido por g de adsorbente, considerando en el caso de las isotermas de MCPA la adsorción máxima en la saturación del tramo de curva que representa la adsorción del pesticida con la superficie (tramo 1, Figura 5.7). Se puede observar que la adsorción de MCPA sobre goetita a pH = 4 es aproximadamente 100 veces superior que la de paraquat a pH = 10,5 para ambas fuerzas iónicas.



**Figura 5.12.** Comparación de la adsorción de MCPA y paraquat sobre goetita. (azul)  $I = 8 \cdot 10^{-3}$  M; (verde)  $I = 0,02$  M.

### 5.2.3 Análisis de Resultados

#### 5.2.3.a Parámetros condicionales

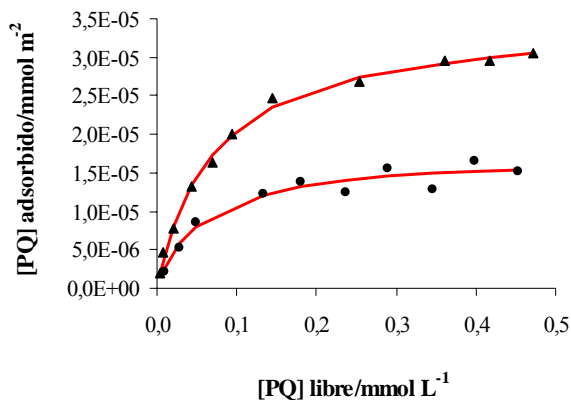
Para la obtención de los parámetros condicionales de adsorción se hizo uso de la ecuación de Langmuir, dada la forma de las isothermas obtenidas. Esta isoterma describe procesos de adsorción sobre superficies homogéneas, como es el caso de superficies minerales y tiene la siguiente expresión:

$$\theta_i = \frac{K_i [C]}{1 + K_i [C]} \quad 5.4$$

donde  $\theta_i$  es la fracción de posiciones complejadas, es decir, la relación entre la concentración de posiciones complejantes ocupadas ( $M$ ) y la concentración total de posiciones complejantes ( $M_i$ ),  $K_i$  es la constante de interacción,  $[C]$  es la concentración de adsorbato libre y el subíndice  $i$  hace referencia a los distintos tipos de posiciones existentes en la superficie.

Los parámetros que definen el proceso de adsorción de MCPA sobre goetita, la constante de complejación ( $K$ ) y la capacidad máxima de complejación ( $M$ ), se optimizaron en base a la obtención de un buen ajuste de los datos experimentales. Los procesos de ajuste se realizaron empleando la herramienta SOLVER de Microsoft Excel, y como criterio de convergencia se minimizó la suma del cuadrado de los residuales más la suma de la varianza ( $RSS + \sigma^2$ ). La bondad del ajuste se evalúa mediante los parámetros estadísticos de error, así como con el error asociado a cada uno de los parámetros optimizados (Apéndice I.d). El mejor ajuste se obtuvo al considerar un solo tipo de

posiciones. En la Figura 5.13 se muestran los ajustes obtenidos para este proceso de adsorción con la isoterma de Langmuir para las dos fuerzas iónicas de trabajo, los cuales reproducen correctamente los resultados experimentales para ambas fuerzas iónicas.



**Figura 5.13.** Isotermas de adsorción de paraquat sobre goetita. [goetita] = 12 g L<sup>-1</sup>; pH = 4. (●) I = 0,02 M; (▲) I = 8·10<sup>-3</sup> M. Las líneas se corresponden a las curvas obtenidas con la isoterma de Langmuir.

En la Tabla 5.1 se muestran los parámetros de interacción obtenidos, así como los parámetros estadísticos de error que indican la bondad del ajuste. Se puede concluir que no existe una variación significativa de las constantes de interacción con la fuerza iónica, mientras que la capacidad máxima de complejación es más alta a menor fuerza iónica.

**Tabla 5.3:** Parámetros condicionales de complejación para el proceso de adsorción paraquat-goetita obtenidos mediante la aplicación de la isoterma de Langmuir.

	I = 0,02 M	I = 8·10 <sup>-3</sup> M
log K <sub>1</sub>	1,25 ± 0,10	1,15 ± 3,09·10 <sup>-2</sup>
M (mmól m <sup>-2</sup> )	1,73·10 <sup>-5</sup> ± 9,70·10 <sup>-7</sup>	3,50·10 <sup>-5</sup> ± 7,31·10 <sup>-7</sup>
RSS	1,05·10 <sup>-11</sup>	5,18·10 <sup>-12</sup>
R <sup>2</sup>	0,95	1,00

### 5.2.3.b Modelo de complejación superficial CD-MUSIC

De la misma forma que en el caso de la adsorción de MCPA, se aplicó el modelo de complejación superficial CD-MUSIC combinado con un modelo de triple capa, para conocer los

mecanismos de interacción entre paraquat y goetita, el tipo de complejos formados y su distribución de carga. Se mantienen fijos los valores de los parámetros obtenidos al realizar los ajustes de las curvas de carga de la goetita (Capítulo 4, Tabla 4.1), es decir, las constantes de afinidad protónica de los distintos grupos superficiales,  $\log K_{1,2}$  y  $\log K_{3,1}$ , las capacitancias  $C_1$  y  $C_2$ , las densidades de posiciones de adsorción,  $N_{s,1}$  y  $N_{s,3}$ , y las constantes de interacción con los iones del electrolito,  $\log K_{\text{anión}}$  y  $\log K_{\text{catión}}$ .

Debido a que el efecto de la fuerza iónica en los procesos de adsorción sobre superficies minerales se puede utilizar como evidencia cualitativa del tipo de complejo superficial formado, en un primer ajuste se consideró la formación de complejos de esfera externa (adsorción no específica), ya que la formación de este tipo de complejos se asocia con un descenso de la adsorción al aumentar la fuerza iónica, tal y como sucede en la adsorción de paraquat sobre goetita. Debido a que el paraquat en disolución se encuentra como catión divalente y que la formación de complejos de esfera externa puede estar asociada a la formación de enlaces de hidrógeno, para analizar este tipo de interacción se realizaron diferentes suposiciones. En primer lugar se planteó un mecanismo de transferencia de carga intramolecular en el paraquat, compensando la carga positiva de los nitrógenos, que favorecerá una posterior formación del enlace de hidrógeno con la superficie. A continuación se analizó la posibilidad de que se produzca una interacción de las nubes electrónicas de los anillos aromáticos del paraquat con los grupos superficiales  $\text{FeOH}_2^+$ . En todos estos casos se supuso la formación de complejos monodentados ya que, a pesar de que el paraquat posee dos nitrógenos cargados positivamente, la interacción con la superficie transcurrirá a través de los grupos superficiales  $\text{FeOH}_2^+$ , los cuales al pH de trabajo, 10,5, no son tan abundantes como para considerar la formación de complejos bidentados. En cuanto a la distribución de carga de los complejos se estudiaron diferentes posibilidades, en unos casos se situaron las cargas en dos planos electrostáticos (las dos cargas del paraquat en el mismo plano electrostático) y en otros casos se situaron en tres planos electrostáticos (las dos cargas del paraquat en diferentes planos electrostáticos). Esta última suposición es factible debido a las dimensiones del paraquat. Para realizar el ajuste se optimiza la constante del equilibrio,  $\log K_{\text{ext},1}$ , además del factor de distribución de carga. Se encontró que las isothermas teóricas que genera el modelo CD-MUSIC no reproducen las curvas experimentales, y que el modelo sobreestima la adsorción del pesticida sobre la superficie del óxido.

Se intentó a cabo un nuevo ajuste considerando la formación de dos tipos de complejos, de esfera interna y externa, planteando la misma distribución de carga que en el caso anterior. El resultado fue similar al obtenido cuando se supone únicamente complejos de esfera externa, es decir, el modelo sobreestima la adsorción de paraquat sobre goetita.

Llegados a este punto, y debido a que en el caso del MCPA el comportamiento experimental se reproduce introduciendo en los equilibrios de complejación la modificación de la ecuación de Langmuir, se intento aplicar esta modificación a los equilibrios de interacción entre paraquat y goetita, de forma que en este caso el exponente  $n$  (ecuación 5.1) toma el valor 1. Con esta modificación y considerando la formación de complejos de esfera externa, o la formación de estos complejos combinada con los complejos de esfera interna, además de situar la carga en dos o tres planos electrostáticos, el modelo CD-MUSIC tampoco reproduce el comportamiento experimental, ya que predice una adsorción mucho más alta que la encontrada.

Es posible que el modelo de complejación superficial aplicado no reproduzca adecuadamente el comportamiento experimental para la adsorción de paraquat sobre goetita debido a la baja adsorción que se produce, y en consecuencia el mayor error en las medidas experimentales. Tal como se vio en la Figura 5.12, en la que se comparan las adsorciones de ambos pesticidas sobre la goetita en las condiciones óptimas de adsorción de ambos pesticidas, la adsorción de paraquat sobre goetita es aproximadamente 100 veces menor que la de el MCPA.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> B.J. Brownawell, H. Chen, J.M. Collier, J.C. Westall, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1234-1241, 1990.
- <sup>2</sup> R. Celis, M.C. Hermosín, L. Cox, J. Cornejo, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1200-1206, 1999.
- <sup>3</sup> S. Hyun, L.S. Lee, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5413-5419, 2004.
- <sup>4</sup> K.F. Hayes, J.O. Leckie, "Mechanism of lead ion adsorption at the goethite-water interface", en *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, J.A. Davis, K.F. Hayes (eds.), ACS Symposium Series N° 323, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1986.
- <sup>5</sup> K.F. Hayes, C. Papelis, J.O. Leckie, *J. Colloid Interface Sci.*, **125**, 717-726, 1988.
- <sup>6</sup> M.B. McBride, *Clays Clay Miner.*, **45**, 598-602, 1997.
- <sup>7</sup> L. Clausen, I. Fabricius, L. Madsen, *J. Environ. Qual.*, **30**, 846-857, 2001.
- <sup>8</sup> R. Celis, E. Barriuso, S. Hout, *Chemosphere*, **37**, 1091-1107, 1998.
- <sup>9</sup> H. Rütters, A. Höllrigl-Rosta, R. Kreuzig, M. Bahadir, *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1242-1246, 1999.
- <sup>10</sup> M.F. Hochella, A.F. White (eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Vol 23, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1990.
- <sup>11</sup> J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, San Diego, CA, 1992.
- <sup>12</sup> L. Clausen, I. Fabricius, *J. Environ. Qual.*, **30**, 858-869, 2001.
- <sup>13</sup> P.H. Jensen, H.C.B. Hansen, J. Rasmussen, O.S. Jacobsen, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 6662-6668, 2004.
- <sup>14</sup> J.R. Watson, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Soil Sci.*, **24**, 503-511, 1973.
- <sup>15</sup> R. Kummert, W. Stumm, *J. Colloid Interface Sci.*, **75**, 373-385, 1980.
- <sup>16</sup> C.R. Evanko, D.A. Dzombak, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2846-2855, 1998.
- <sup>17</sup> R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, VCH Publishers, New York, 1996.
- <sup>18</sup> C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Kakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc.*, **3**, 3973-3993, 1960.
- <sup>19</sup> C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 755-765, 1974.
- <sup>20</sup> C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 766-778, 1974.
- <sup>21</sup> S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723-1732, 1940.
- <sup>22</sup> K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603-619, 1985.
- <sup>23</sup> L. Madrid, E. Díaz-Barrientos, *Aust. J. Soil Res.*, **29**, 15-23, 1991.
- <sup>24</sup> B.V. Kavanagh, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 545-553, 1977.
- <sup>25</sup> B.V. Kavanagh, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Soil Sci.*, **31**, 33-39, 1980.

- <sup>26</sup> C. Hinz, *Geoderma*, **99**, 225-243, 2001.
- <sup>27</sup> B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang, J.F. McCarthy, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 38-46, 1994.
- <sup>28</sup> P.G. Grant, S.L. Lemke, M.R. Dwyer, T.D. Phillips, *Langmuir*, **14**, 4292-4299, 1998.
- <sup>29</sup> T. Hiemstra, W.H. van Riemsdijk, *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 488-508, 1996.
- <sup>30</sup> J.D. Filius, *Modeling the Adsorption of Weak Organic Acids on Goethite. The Ligand and Charge Distribution Model*. Ph. D. Thesis, Wageningen University, 2001.
- <sup>31</sup> J. Torrent, V. Barrón, U. Schwertmann, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 1007-1012, 1990.
- <sup>32</sup> J.D. Russell, R.L. Parfitt, A.R. Fraser, V.C. Farmer, *Nature*, **248**, 220-221, 1974.
- <sup>33</sup> X. Sun, H.E. Doner, *Soil Sci.*, **161**, 865-872, 1996.
- <sup>34</sup> J.F. Boily, P. Persson, S. Sjöberg, *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 132-140, 2000.
- <sup>35</sup> G. Rytwo, S. Nir, L. Margulies, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 601-610, 1996.
- <sup>36</sup> W.T. Tsai, C.W. Lai, K.J. Hsien, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **224**, 99-105, 2003.
- <sup>37</sup> Y. Seki, K. Yurdakoç, *J. Colloid Interface Sci.*, **287**, 1-5, 2005.

Capítulo 6 : Adsorción de Pesticidas Orgánicos  
sobre Goetita Recubierta  
con Ácido Húmico

La adsorción está considerada como uno de los principales procesos que determinantes de la biodisponibilidad y el transporte de contaminantes orgánicos en medios naturales. Analizar y predecir el destino y transporte de dichos contaminantes en suelos y sistemas acuáticos requiere estimar cuantitativamente los posibles procesos de adsorción que puedan tener lugar. Una de las claves para entender y analizar la adsorción en suelos es conocer la composición de la matriz de dicho medio.

El interés del estudio experimental de los procesos químicos que tienen lugar en suelos y en general en cualquier medio natural, es intentar reproducir en el laboratorio, dichos procesos en condiciones análogas a las ambientales. Para entender los procesos que puedan tener lugar en medios naturales, es necesario empezar con sistemas sencillos, como sería la adsorción de pesticidas sobre la materia orgánica o sobre la fracción mineral, de forma que una vez analizados y comprendidos estos procesos, se pueda pasar a estudiar sistemas más complejos. El análisis por separado de la adsorción de pesticidas orgánicos sobre cada una de las fracciones del suelo aporta información acerca del tipo de interacciones que pueden darse entre dichos pesticidas y cada una de estas fracciones, y en que condiciones de pH y fuerza iónica se ven más favorecidas, de manera que a la hora de analizar la adsorción en sistemas complejos se pueda entender, analizar e interpretar el proceso de adsorción total.

Debido a que los coloides del suelo son asociaciones multicomponente de minerales y materia orgánica<sup>1,2,3</sup>, es necesario interpretar la adsorción de pesticidas orgánicos sobre este tipo de asociaciones para conseguir así una visión más realista de la adsorción de contaminantes orgánicos en medios naturales.

Existen diversos estudios de adsorción de pesticidas sobre sustancias húmicas<sup>4,5,6,7</sup>, así como de adsorción de pesticidas orgánicos sobre la fracción mineral<sup>8,9,10,11</sup>, sin embargo en suelos y sedimentos la fracción mineral está íntimamente asociada con la materia orgánica formando sistemas complejos. Esta asociación puede originar cambios considerables en la capacidad de adsorción de la fracción mineral. Las consecuencias que tiene la interacción entre los componentes del suelo sobre la adsorción de pesticidas es un tema complejo que hoy día aun no está bien analizado y entendido y depende de los mecanismos de interacción entre los diferentes constituyentes del suelo, así como de de la naturaleza del pesticida. Algunos autores indican que la interacción de los componentes del suelo puede bloquear grupos funcionales, tanto de la superficie mineral como de la materia orgánica que la recubre<sup>12,13</sup>, sin

embargo, existe también la hipótesis de que dichas asociaciones se pueden complementar en cuanto a la adsorción de pesticidas, de modo que la adsorción puede verse incrementada cuando tiene lugar sobre el agregado resultante de la asociación de las fracciones inorgánica y orgánica<sup>14</sup>. Por ello, en este trabajo, para analizar la adsorción de pesticidas orgánicos sobre agregados mineral-materia orgánica, una vez estudiada la adsorción de pesticidas orgánicos sobre sustancias húmicas (Capítulo 3) y la adsorción de los mismos sobre un óxido de hierro muy abundante en medios naturales (Capítulo 5), se realizó un estudio cualitativo de la adsorción de pesticidas orgánicos sobre una superficie de goetita recubierta con ácido húmico, lo cual dará una visión más apropiada y real de los procesos de adsorción de herbicidas orgánicos en medios naturales. Para ello se recubrió la superficie de goetita con la muestra de ácido húmico, y posteriormente se estudió la adsorción de paraquat y MCPA sobre este complejo binario.

## 6.1 RECUBRIMIENTO DE LA SUPERFICIE

Puesto que el objetivo de este estudio es analizar la adsorción de pesticidas orgánicos sobre goetita recubierta por ácido húmico, se satura la superficie del óxido mineral de modo que el grado de recubrimiento sea el mayor posible. Para recubrir la superficie se escogió ácido húmico teniendo en cuenta que por una parte, como se vio en el Capítulo 3, la adsorción de paraquat sobre ácido húmico es muy superior que sobre ácido fúlvico y por otra, que los ácidos húmicos se adsorben más sobre las superficies minerales que los ácidos fúlvicos<sup>15,16</sup>.

Para estudiar la adsorción de MCPA y paraquat sobre goetita recubierta se escogieron las condiciones más favorables encontradas para la adsorción de dichos pesticidas sobre los adsorbentes por separado, por ello se trabajó a fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-3}$  M, ya que se comprobó que la adsorción de ambos pesticidas aumenta al disminuir la fuerza iónica en cualquiera de los adsorbentes estudiados por separado, y a pH 4, para el que se observa una adsorción importante de MCPA sobre goetita y de paraquat sobre sustancias húmicas, siendo además un valor de pH característico de medios naturales.

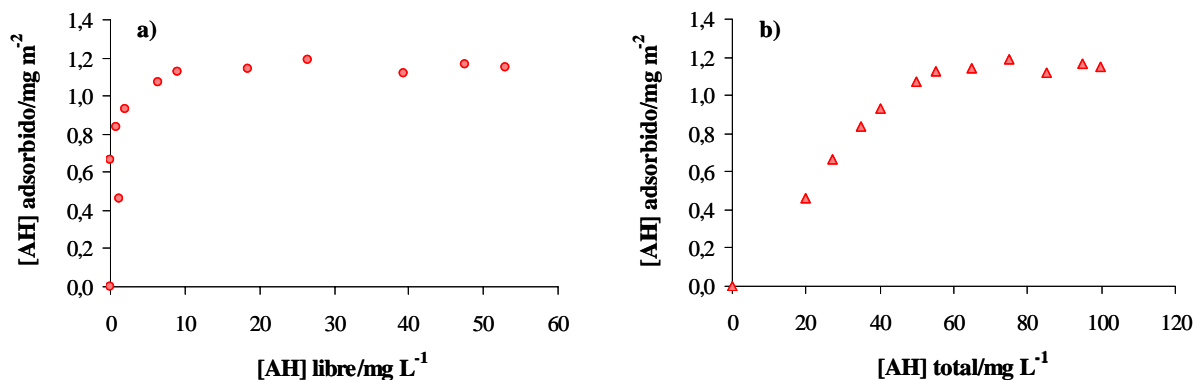
Previamente al recubrimiento de la superficie de goetita, se realizó un estudio de la adsorción de ácido húmico sobre goetita a las condiciones de trabajo, para caracterizar el máximo de adsorción de húmico sobre goetita y realizar el recubrimiento de la superficie. Se preparó una suspensión de goetita al doble de concentración que la deseada, disoluciones de ácido húmico en las que las concentraciones

del ácido y la fuerza iónica son el doble que las requeridas para el experimento, y se mezclaron volúmenes iguales de la suspensión y de la correspondiente disolución de húmico, de manera que la suspensión final contiene la concentración de goetita, húmico y electrolito requeridas. Se realizan experimentos en batch, es decir, se preparan diferentes muestras que tienen la misma concentración de goetita y fuerza iónica y distinta concentración de ácido húmico cubriendo el intervalo necesario para obtener la isoterma de adsorción. Se mantienen con agitación constante (agitador de vaivén) a temperatura ambiente. El ajuste del pH se realiza mediante adiciones de pequeños volúmenes de HCl ~ 0,1 M hasta alcanzar pH 4. Se dejó un tiempo de agitación entre 17 y 24 horas de modo que en las réplicas realizadas a diferentes tiempos se obtuvo una buena reproducibilidad en los experimentos y por otra parte, según se recoge en diversos trabajos bibliográficos, este tiempo de mezcla es más que suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción entre sustancias húmicas y goetita<sup>17</sup>, o en general para alcanzar el equilibrio de adsorción entre la materia orgánica natural y diferentes superficies minerales<sup>2,15,18,19</sup>.

Para las medidas de la concentración de sustancia húmica en disolución, se tomaron alícuotas de las diferentes suspensiones y se centrifugaron a 6000 rpm para separar la fase sólida (goetita + ácido húmico adsorbido) de la fase líquida (ácido húmico no adsorbido), utilizando para ello una centrífuga Hettich Zentrifugen EBA 21. No se puede realizar esta separación por filtración, ya que alguna fracción del ácido húmico puede quedar retenida en la membrana de celulosa, de manera que se estaría sobreestimando la adsorción. La concentración de ácido húmico en disolución se determina espectrofotométricamente midiendo la absorbancia de las disoluciones, previamente tamponadas con NaHCO<sub>3</sub> 0,05 M, a 360 y 400 nm. La concentración de ácido húmico adsorbida por la goetita se calcula como la diferencia entre la concentración total añadida inicialmente a la suspensión de goetita y la concentración libre en disolución, obtenida a partir de las medidas experimentales.

En la Figura 6.1 se muestra la isoterma de adsorción de ácido húmico sobre goetita a una concentración de óxido de 0,6 g L<sup>-1</sup>, a pH 4 y fuerza iónica 8·10<sup>-3</sup> M. La concentración de ácido húmico adsorbido se expresa como peso de adsorbato por unidad de superficie del adsorbente. Se observa que a partir de una concentración de 60 mg L<sup>-1</sup> de húmico total añadido (Figura 6.1.b) se alcanza la saturación de la superficie de la goetita en las condiciones de trabajo. A partir de la máxima adsorción de húmico

sobre goetita obtenida de la isoterma se calculan los gramos de húmico adsorbidos por peso de goetita, que resulta ser 0,075 g de ácido húmico por g de goetita.



**Figura 6.1.** Isotherma de adsorción de AH sobre goetita ( $0,6 \text{ g L}^{-1}$ ), pH 4,  $I = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

a) ácido húmico libre frente al ácido húmico adsorbido;

b) ácido húmico total añadido frente al ácido húmico adsorbido sobre la goetita.

Por tanto a la hora de recubrir la superficie del óxido metálico para realizar los experimentos de adsorción con pesticidas, una vez conocida la cantidad de ácido húmico necesaria para saturar la superficie, se añadió dicho ácido en exceso para asegurar el máximo recubrimiento del óxido metálico. Se dejó la suspensión durante 24 horas con agitación constante en un agitador de vaivén a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo necesario para que se establezca el equilibrio de adsorción se centrifugó la suspensión a 6000 rpm y se desechó el sobrenadante (ácido húmico en disolución). El sólido (goetita recubierta de ácido húmico) se somete a sucesivos lavados con agua bidestilada y posterior centrifugado de la suspensión hasta comprobar que la concentración de AH en el sobrenadante, medida espectrofotométricamente, es despreciable. Una vez obtenida una suspensión de goetita recubierta de ácido húmico, se congela y liofiliza para obtener la muestra sólida.

## 6.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para estudiar la interacción de paraquat y MCPA con goetita recubierta de ácido húmico (goetita R), se realizaron experimentos de adsorción para una concentración de goetita R de  $3 \text{ g L}^{-1}$ , a fuerza

iónica  $8 \cdot 10^{-3}$  M (KCl), y pH 4. Para ello se prepara una suspensión de goetita R al doble de concentración que la deseada y disoluciones de pesticida en las que las concentraciones de pesticida y la fuerza iónica es el doble que la requerida para el experimento y se mezclan volúmenes iguales de la suspensión con la correspondiente disolución de pesticida, de manera que la suspensión final contiene la concentración de óxido recubierto, pesticida y electrolito requeridas. Es necesario indicar que debido a las altas concentraciones de pesticida añadido en los diferentes experimentos de adsorción, el ajuste de la fuerza iónica se realiza teniendo en cuenta dicha concentración. Se realizan experimentos en batch, es decir, se preparan diferentes experimentos de manera que en cada uno de ellos se mantiene constante la concentración de goetita R y la fuerza iónica y se varía la concentración de pesticida para obtener las isotermas de adsorción. Se mantiene una agitación constante a temperatura ambiente. El ajuste del pH se realizó añadiendo HCl  $\sim 0,1$  M.

Los experimentos se realizaron por triplicado para asegurar la reproducibilidad de los resultados, dejando un tiempo de contacto de 96 horas, comprobando que en medidas realizadas para experimentos en los que el tiempo de contacto fue de 120 horas, la adsorción no varía. El pesticida libre se separa filtrando la suspensión con membranas de celulosa Millipore de tamaño de poro de  $0,45 \mu\text{m}$ . Previamente a las medidas se realiza un calibrado con disoluciones patrón del pesticida. Una vez conocida la concentración del pesticida libre, se calcula la concentración adsorbida como diferencia entre el total añadido y el libre medido experimentalmente.

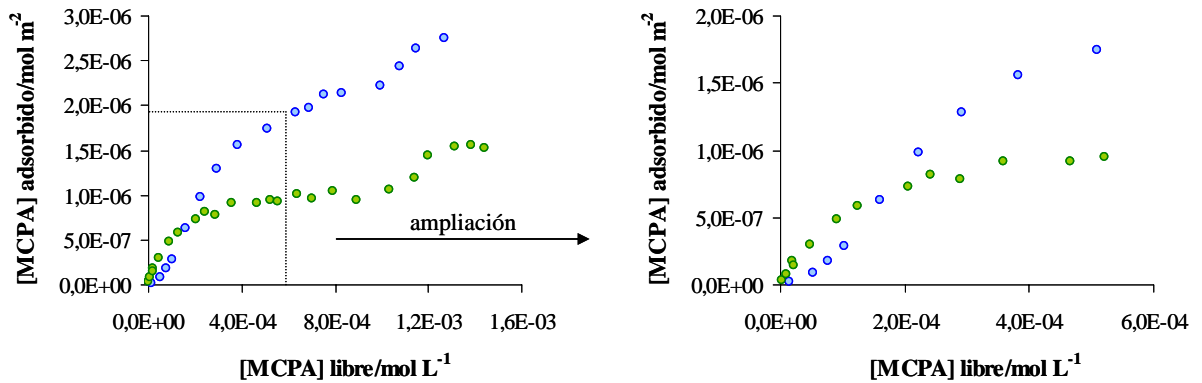
### 6.2.1 MCPA

Las medidas de la concentración de MCPA libre se realizan mediante cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa (las condiciones de medida se pueden ver en el Apartado 3.4.1).

Como se vio en el Capítulo 5 el MCPA se adsorbe sobre el óxido mineral, mientras que sobre las sustancias húmicas la adsorción no fue significativa incluso hasta una concentración de adsorbente de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  (Capítulo 3). Teniendo en cuenta la concentración de goetita en las suspensiones de trabajo ( $3 \text{ g L}^{-1}$ ) y el ácido húmico adsorbido en la goetita recubierta ( $0,075 \text{ g AH/g goetita}$ ), se calcula una concentración de ácido húmico de  $225 \text{ mg L}^{-1}$ , por lo que la adsorción del pesticida sobre la materia orgánica no será significativa. Se considera por tanto, que todo el MCPA que se adsorba lo hará sobre

posiciones de goetita no ocupadas por ácido húmico, y por tanto la concentración adsorbida se refiere al área superficial del adsorbente.

En la Figura 6.2 se compara la isoterma de adsorción de MCPA sobre goetita recubierta con la obtenida anteriormente para la adsorción de este pesticida sobre goetita sin recubrir (Apartado 5.2.2) en las mismas condiciones de pH y fuerza iónica.



**Figura 6.2.** Adsorción de MCPA. pH = 4; I = 8·10<sup>-3</sup> M.

(●) adsorción sobre goetita recubierta de ácido húmico; (○) adsorción sobre goetita.

Se observa una mayor adsorción de MCPA sobre la goetita, que sobre el óxido recubierto de ácido húmico. Además, se observa un cambio de forma, en el tramo inicial de las isothermas, de manera que mientras la isoterma de adsorción de MCPA sobre goetita es de tipo S, para la adsorción de este pesticida sobre goetita R es de tipo L.

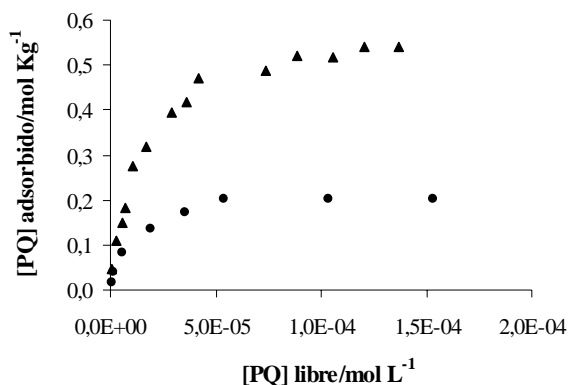
### 6.2.2 Paraquat

Para realizar los experimentos de adsorción de paraquat sobre goetita R se sigue el procedimiento indicado para el MCPA. Las medidas de la concentración del paraquat libre se realizan haciendo uso de la cromatografía líquida de alta resolución de par iónico (las condiciones de medida se pueden ver en el Apartado 3.2.2).

Como se vio en el Capítulo 3, a pH 4 el paraquat se adsorbe sobre el ácido húmico, mientras que en el estudio de la interacción de este pesticida con goetita (Capítulo 5) no se observó adsorción

significativa a ese valor de pH. Por ello se considera que en las condiciones de trabajo todo el paraquat que se adsorbe lo hace interaccionando con el ácido húmico que recubre la goetita, y por ello la concentración adsorbida se expresa como moles de paraquat por Kg de ácido húmico adsorbido.

En la Figura 6.3 se compara la isoterma obtenida para la adsorción de paraquat sobre goetita recubierta con la obtenida anteriormente al estudiar la adsorción de este pesticida sobre ácido húmico (Apartado 3.3.1) a la misma fuerza iónica y aproximadamente el mismo valor de pH (4,1). En ambos casos la concentración de paraquat adsorbido se refiere al peso de ácido húmico adsorbido, de modo que se pueden comparar los resultados de ambos experimentos.



**Figura 6.3.** Adsorción de paraquat.  $I = 8 \cdot 10^{-3}$  M.

- (●) adsorción sobre goetita recubierta, pH 4;
- (▲) adsorción sobre AH, pH 4,1.

Se observa que también es mayor la adsorción de paraquat sobre el ácido húmico disuelto que sobre el ácido húmico adsorbido sobre la goetita, por lo que se puede concluir que tanto para el MCPA como para el paraquat es mayor la adsorción sobre el adsorbente por el que tienen mayor afinidad cuando está aislado que cuando está asociado al otro componente del suelo.

### 6.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con este estudio se pretendió analizar la importancia relativa de los componentes orgánicos e inorgánicos del suelo en cuanto a la retención de pesticidas iónicos. Por otra parte, el hecho de disponer de información previa de la adsorción sobre los componentes individuales permitirá extraer algunas conclusiones concernientes a los efectos de la asociación materia orgánica-fracción mineral en los procesos de adsorción de dichos pesticidas.

Aun disponiendo de información sobre la interacción de un ion sobre dos adsorbentes individuales, la interpretación de los resultados de adsorción de dicho ion sobre la asociación de los dos adsorbentes puede ser compleja. En el caso de la adsorción de iones sobre superficies minerales recubiertas por sustancias húmicas esta complejidad se debe en gran parte a que la carga negativa de las sustancias húmicas adsorbidas puede alterar significativamente la carga superficial, el potencial Z, y la estabilidad coloidal de la superficie<sup>20,21,22</sup>.

La adsorción de iones sobre óxidos minerales recubiertos de materia orgánica dependerá de diversos factores que influyen sobre las características de cada una de las especies reaccionantes, como son el pH, la fuerza iónica, las características físico-químicas de los adsorbentes y adsorbatos, etc. Como se comentó anteriormente, algunos autores indican que los procesos de interacción entre los diversos componentes del suelo pueden bloquear grupos funcionales, tanto de la superficie mineral como de la materia orgánica que la recubre<sup>12,13</sup>. Sin embargo, existe también la hipótesis de que dichas asociaciones pueden reforzar la adsorción de pesticidas, de modo que esta adsorción puede verse incrementada cuando tiene lugar sobre el agregado resultante de la interacción de las fracciones inorgánica y orgánica. Esto implica que no se puedan hacer generalizaciones en cuanto a la interpretación de la adsorción en estos sistemas y que sea necesario analizar cada caso.

En primer lugar hay que recordar que en el estudio de la adsorción de los pesticidas sobre los componentes del suelo se encontró que el paraquat, catiónico, se adsorbe fundamentalmente sobre el componente orgánico y no se adsorbe significativamente sobre el óxido mineral, mientras que por el contrario el MCPA, aniónico, se adsorbe sobre la parte inorgánica de la superficie y prácticamente no interacciona con la fracción recubierta de materia orgánica. Por otra parte, tanto para el MCPA como para el paraquat, es menor la adsorción sobre goetita recubierta de ácido húmico que sobre los componentes por separado, lo que indica que en este caso el efecto que prima es el de bloqueo de posiciones, posiblemente unido en algunas condiciones a una modificación de la carga superficial.

Se ha observado que para una concentración de sustancia húmica en el medio, la adsorción de paraquat es considerablemente mayor cuando dicha sustancia está disuelta que cuando está adsorbida sobre las partículas de óxido en suspensión. En las condiciones en que se ha llevado a cabo el recubrimiento de la goetita (pH 4), se ha visto que está favorecida la adsorción del ácido húmico y que

la interacción con la superficie tiene lugar a través de las posiciones ácidas, por lo que una fracción de las mismas quedará bloqueada, no pudiendo interactuar con otras especies presentes en el medio. Por tanto, las condiciones experimentales que favorezcan la fijación de la materia orgánica sobre la superficie de las partículas minerales, provocarán una disminución en la magnitud de la interacción paraquat-materia orgánica. Sin embargo, también hay que destacar que la retención del paraquat sobre las partículas sólidas sólo será significativa en tanto que su superficie esté recubierta de sustancias húmicas.

A partir de los datos de adsorción de paraquat sobre goetita recubierta y de adsorción paraquat sobre ácido húmico en disolución (Figura 6.3), se estimó cuantitativamente el descenso de la adsorción de paraquat sobre ácido húmico cuando éste está adsorbido sobre la superficie, obteniéndose una disminución del 37 %. La primera interpretación que se hace de este comportamiento es que el descenso en la adsorción de paraquat se debe exclusivamente a una disminución, en el mismo porcentaje, de las posiciones disponibles en el ácido húmico como consecuencia de su adsorción sobre la superficie. Para ello, a partir del experimento de adsorción de paraquat sobre ácido húmico a fuerza iónica  $8 \cdot 10^{-3}$  M y pH 4,1 y haciendo uso de la constante condicional, se estimó la adsorción de pesticida sobre ácido húmico reduciendo un 37 % de las posiciones ácidas de la sustancia húmica. De esta forma se reproduce de forma aceptable la adsorción de paraquat sobre goetita recubierta (Figura 6.4), por lo que parece que el descenso observado en la adsorción de pesticida es debido fundamentalmente a la reducción de las posiciones ácidas del ácido húmico disponibles para complejar el pesticida, al estar interactuando con la superficie.

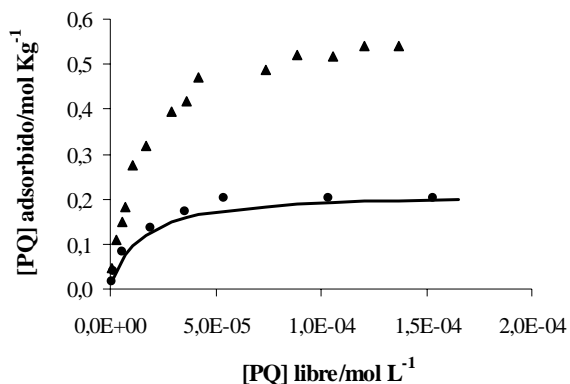


Figura 6.4. Adsorción de paraquat.  $I = 8 \cdot 10^{-3}$  M.

(▲) adsorción sobre AH, pH 4,1;

(●) adsorción sobre goetita recubierta, pH 4;

(línea) curva teórica.

En el caso del MCPA también se ha observado que para una concentración determinada de suspensión de goetita, la concentración adsorbida es menor cuando la superficie está parcialmente recubierta con materia orgánica. Si se tiene en cuenta que el MCPA interacciona con las posiciones activas del óxido mineral, y no con el componente orgánico, se entiende que el bloqueo de posiciones superficiales en un óxido por la fijación de la materia orgánica ocasiona el descenso de la cantidad de este pesticida adsorbido. Al contrario de lo que ocurriría con el pesticida catiónico, en el caso del pesticida aniónico MCPA, la retención sobre la superficie del óxido mineral disminuye a medida que aumenta la fracción recubierta por la materia orgánica.

Ya que el modelo CD-MUSIC permitió interpretar adecuadamente la adsorción del pesticida MCPA sobre la goetita, se hizo uso del mismo modelo en un intento de interpretación de su adsorción sobre la goetita recubierta.

En primer lugar es necesario estimar el número de posiciones activas en la superficie, es decir descontar el número de posiciones superficiales bloqueadas por las moléculas de ácido húmico adsorbidas. Conociendo la concentración de ácido húmico adsorbido sobre la superficie (Figura 6.1) en mg de AH/m<sup>2</sup> y con la información del número de posiciones ácidas por Kg de ácido húmico (Tabla 2.6), se puede calcular el número de posiciones ácidas de la sustancia húmica adsorbida sobre la superficie. Del experimento paraquat-goetita R se conoce el número de posiciones ácidas de la materia orgánica bloqueadas para la interacción con el pesticida como consecuencia de su interacción sobre la superficie. Suponiendo que estas posiciones son exclusivamente las que están adsorbidas sobre la superficie y dado que se conoce la densidad de grupos superficiales de la goetita (Tabla 4.1), se puede cuantificar las posiciones de la superficie tapadas por el ácido húmico adsorbido. Esta reducción de los grupos superficiales del óxido es del 37 %.

Debido a que la forma que presenta la isoterma de adsorción del MCPA sobre la goetita recubierta es de tipo L, se hizo uso de la ecuación de Langmuir, sin necesidad de modificarla con los parámetros introducidos en la ecuación 5.1. Se mantuvieron como valores fijos los parámetros obtenidos al realizar los ajustes de las curvas de carga de la goetita (Capítulo 4, Tabla 4.1), es decir, las constantes de afinidad protónica de los distintos grupos superficiales,  $\log K_{1,2}$  y  $\log K_{3,1}$ , las capacitancias  $C_1$  y  $C_2$ , y las constantes de interacción con los iones del electrolito,  $\log K_{\text{anión}}$  y  $\log$

$K_{\text{catión}}$ . En este caso las densidades de posiciones de adsorción se redujeron en función del grado de ocupación del ácido húmico adsorbido, de manera que se consideró únicamente el 63 % de las posiciones totales,  $N_{s,1} + N_{s,3}$ .

De acuerdo con el estudio de la adsorción de MCPA sobre goetita sin recubrir, se consideró la formación de complejos de esfera interna y externa, pero en este caso no se consiguió reproducir el comportamiento experimental, sobreestimando la adsorción del MCPA sobre la goetita recubierta. Por una parte, habría que tener en cuenta que además de las posiciones activas de la superficie bloqueadas por la interacción con los grupos funcionales del ácido húmico, las moléculas orgánicas podrían ejercer un impedimento estérico tapando posiciones superficiales susceptibles de ser ocupadas por el pesticida. Por otro lado el recubrimiento con ácido húmico puede modificar la carga superficial del óxido, lo que afectará a la interacción electrostática entre el pesticida y la superficie, y su magnitud será dependiente de la fuerza iónica del medio.

En cualquier caso sería necesario realizar este estudio variando las condiciones experimentales, de manera que sea posible justificar posibles variaciones de las constantes de interacción del MCPA con los grupos superficiales en la goetita recubierta.

Es necesario indicar que la interpretación de las interacciones mineral-sustancia húmica-anión o catión es muy compleja y la aplicación de los modelos de complejación superficial para este tipo de sistemas ha tenido un éxito limitado hasta el momento debido, en parte, a la naturaleza compleja de las sustancias húmicas. Además, mientras que los principales intentos de emplear este tipo de modelos se han realizado con sistemas que contienen cationes<sup>23,24,25,26</sup>, para sistemas con aniones se tiene muy poca información<sup>17,27</sup>.

## Bibliografía

- <sup>1</sup> J.M. Martín, J.M. Mouchel, P. Nirel, *Water. Sci. Technol.*, **18**, 83-92, 1986.
- <sup>2</sup> G.M. Day, B.T. Hart, I.D. McKelvie, R. Beckett, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **89**, 1-13, 1994.
- <sup>3</sup> J.L. Zhou, S. Rowland, R.F.C. Mantoura, J. Braven, *Water Res.*, **28**, 571-579, 1994.
- <sup>4</sup> L.E. Sojo, D.S. Gamble, C.H. Langford, R.H. Zienius, *J. Environ. Sci. Health. Part B*, **24**, 619-646, 1989.
- <sup>5</sup> J. McCarthy, B.D. Jiménez, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1072-1076, 1985.
- <sup>6</sup> C.W. Carter, I.H. Suffet, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 735-740, 1982.
- <sup>7</sup> B.M. Olson, *Can. J. Soil Sci.*, **70**, 515-518, 1990.
- <sup>8</sup> R. Celis, M.C. Hermosin, L. Cox, J. Cornejo, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1200-1206, 1999.
- <sup>9</sup> M.J. Frissel, G.H. Bolt, *Soil Sci.*, **94**, 284-291, 1962.
- <sup>10</sup> D.A. Laird, E. Barriuso, R.H. Dowdy, W.C. Koskinen, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 62-67, 1992.
- <sup>11</sup> L. Clausen, I. Fabricius, L. Madsen, *J. Environ. Qual.*, **30**, 846-857, 2001.
- <sup>12</sup> A. Pusino, W. Liu, C. Gessa, *Pestic. Sci.*, **36**, 283-286, 1992.
- <sup>13</sup> A. Pusino, W. Liu, C. Gessa, *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1026-1029, 1994.
- <sup>14</sup> S.U. Khan, *Pesticides in the Soil Environment*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- <sup>15</sup> J.A. Davis, R. Gloor, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 1223-1229, 1981.
- <sup>16</sup> G.U. Balcke, N.A. Kulikova, S. Hesse, F.D. Kopinke, I.V. Perminova, F.H. Frimmel, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 1805-1812, 2002.
- <sup>17</sup> J. Antelo, *Efecto de las Sustancias Húmicas en la Adsorción de Fosfato sobre Goetita*, Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, 2004.
- <sup>18</sup> B. Gu, J. Schmitt, Z. Chen, L. Liang, J.F. McCarthy, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 38-46, 1994.
- <sup>19</sup> M. Ochs, B. Cosovic, W. Stumm, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 639-650, 1994.
- <sup>20</sup> E. Tipping, D.C. Higgins, *Colloids Surf.*, **5**, 85-92, 1982.
- <sup>21</sup> L. Liang, J.J. Morgan, *Aquatic Sci.*, **52**, 32-55, 1990.
- <sup>22</sup> R. Kretzschmar, D. Hesterberg, H. Sticher, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 101-108, 1997.
- <sup>23</sup> J.J. Lenhart, B.D. Honeyman, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 2891-2901, 1999.
- <sup>24</sup> Q. Du, Z. Sun, W. Forling, H. Tang, *Water Res.*, **33**, 693-706, 1999.
- <sup>25</sup> M.A. Ali, D.A. Dzombak, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 291-304, 1996.
- <sup>26</sup> I. Christl, R. Kretzschmar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 3435-3442, 2001.
- <sup>27</sup> E. Karlton, *Eur. J. Soil Sci.*, **49**, 113-120, 1998.

## Conclusiones

Se ha estudiado la interacción de dos pesticidas orgánicos, paraquat y MCPA, de características fisicoquímicas distintas con sistemas modelo de los componentes del suelo, sustancias húmicas y goetita, así como su interacción con la asociación de la materia orgánica y el óxido mineral.

Las conclusiones obtenidas, siguiendo la estructura general seguida a lo largo de esta memoria, se pueden resumir en los siguientes apartados:

### ***1) Caracterización y estudio ácido base de las sustancias húmicas***

- 1.a) Los ácidos fúlvico y húmico presentan características típicas de las sustancias húmicas extraídas de suelos. Existen diferencias significativas entre ambas fracciones, ya que el ácido fúlvico presenta una mayor proporción de grupos funcionales oxigenados y un mayor contenido en C alifático, mientras que el ácido húmico presenta un mayor contenido en estructuras aromáticas y un peso molecular más elevado.
- 1.b) La carga de las sustancias húmicas aumenta al aumentar tanto el pH como la fuerza iónica del medio. El ácido fúlvico presenta una carga mayor que el ácido húmico en todo el intervalo de pH, para todas las fuerzas iónicas y para todas las concentraciones de sustancia húmica. A concentración baja de sustancia húmica ( $< 100 \text{ mg L}^{-1}$ ), por encima de un pH determinado, la concentración de grupos ionizados no varía proporcionalmente a la concentración de sustancia húmica. Este hecho se atribuye a cambios conformacionales en las moléculas disueltas al variar la concentración de la muestra.
- 1.c) El análisis de las curvas de carga de ambas fracciones indica que su acidez se debe principalmente a los grupos carboxílicos y fenólicos. Los parámetros condicionales de protonación determinados para ambas muestras indican un mayor carácter ácido de la muestra de ácido fúlvico ( $\log K_H \text{ AF} < \log K_H \text{ AH}$ ). Se observa una disminución en los valores de las constantes de protonación al aumentar la fuerza iónica, lo que se atribuye al efecto pantalla del electrolito sobre la carga superficial negativa de las sustancias húmicas. No se observó diferencia apreciable entre los valores de las constantes de protonación calculadas para las diferentes concentraciones de sustancia húmica. La abundancia de grupos ácidos (carboxílicos y fenólicos) no varía con la fuerza iónica, y la distribución de grupos carboxílicos es más heterogénea que la de grupos fenólicos.

- 1.d) De la aplicación de modelos electrostáticos se concluye que para comparar el comportamiento ácido-base de las dos fracciones el modelo Donnan es el más adecuado para interpretar el efecto que ejerce la fuerza iónica sobre las curvas de carga en este tipo de sustancias. El análisis de la heterogeneidad de ambas muestras permite determinar los parámetros intrínsecos de protonación.

## **2) *Interacción de pesticidas orgánicos con sustancias húmicas***

- 2.a) La optimización de las condiciones de los experimentos pone de manifiesto que para determinar la concentración de pesticida libre es necesaria su separación previa de las restantes especies que intervienen en el proceso de adsorción pesticida-sustancias húmicas. La diálisis, empleando una membrana con tamaño de poro de 1000 Da, resultó ser una técnica apropiada para la separación de la materia orgánica y del pesticida libre. Sin embargo, debido a que el proceso de diálisis es considerablemente más rápido que el equilibrio de complejación pesticida-sustancia húmica, es necesario realizar la diálisis una vez alcanzado el equilibrio.
- 2.b) La concentración de paraquat complejado tanto con ácido fúlvico como con ácido húmico aumenta con el pH, lo cual es indicativo de una interacción fundamentalmente electrostática entre los grupos ácidos ionizados de las sustancias húmicas y el pesticida catiónico. La concentración de paraquat complejado disminuye al aumentar la fuerza iónica del medio, lo que se atribuye al efecto pantalla que ejerce el electrolito de fondo sobre la carga de las sustancias húmicas. Comparando la interacción con ambas fracciones se observa una adsorción mucho mayor de paraquat sobre el ácido húmico que sobre el ácido fúlvico.
- 2.c) El modelo Donnan permitió justificar de forma aceptable el efecto electrostático encontrado tanto en el estudio ácido-base de las sustancias húmicas como en su interacción con paraquat. En el caso de la interacción de paraquat con ácido fúlvico, el modelo Donnan subestima la adsorción de pesticida a pH ~ 4, debido probablemente a que además de ser las condiciones experimentales en las que es menor la adsorción, son también las condiciones en las que tienen una participación significativa otro tipo de interacciones, además de la electrostática.

- 2.d) En el intervalo de pH estudiado, característico de medios naturales, se obtuvieron los parámetros intrínsecos de complejación considerando únicamente la participación de grupos carboxílicos en el proceso de interacción. Los resultados ponen de manifiesto un valor más alto de la constante de interacción del pesticida con el ácido húmico, lo que corrobora la mayor afinidad del paraquat por esta fracción. Haciendo uso de la máxima adsorción de paraquat y de la abundancia de grupos carboxílicos en ambas fracciones húmicas, se estimó el grado de ocupación de las posiciones ácidas obteniendo para el paraquat una ocupación del 19 % de los grupos carboxílicos disponibles del ácido húmico, mientras en el ácido fúlvico únicamente ocupa un 8,5 % de dichas posiciones.
- 2.e) Se estudió el efecto de la presencia de un catión mayoritario,  $\text{Ca}^{2+}$ , sobre la complejación del pesticida catiónico, paraquat, sobre el ácido húmico, a distintos valores de pH. Se observó un descenso en la adsorción de paraquat a medida que aumenta la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ . Para las concentraciones más altas de calcio no se observó efecto del pH sobre la adsorción de paraquat, mientras que para las concentraciones más bajas se observó un ligero efecto, en todo caso mucho menor que el encontrado en ausencia de  $\text{Ca}^{2+}$ . Este comportamiento se interpretó suponiendo que tanto la interacción del  $\text{Ca}^{2+}$  como del  $\text{PQ}^{2+}$  con el ácido húmico son fundamentalmente electrostáticas, y teniendo en cuenta los tiempos que tardan en establecerse ambos equilibrios de adsorción. De la comparación de la concentración de calcio complejado en las condiciones experimentales de este estudio, con el descenso de la adsorción de paraquat que ocasiona la presencia de calcio se concluye que el efecto del ion  $\text{Ca}^{2+}$  se debe no sólo a la ocupación de posiciones carboxílicas del ácido húmico, si no también a un efecto de pantalla que provoca una disminución de la carga negativa eficaz de la superficie, lo que dificulta la adsorción del  $\text{PQ}^{2+}$  sobre el ácido húmico.
- 2.f) No se observó una complejación significativa del pesticida aniónico MCPA con las sustancias húmicas para ninguna de las condiciones experimentales. Este comportamiento pone de manifiesto que a los valores de pH estudiados la carga negativa superficial de las moléculas de sustancia húmica es suficiente para dificultar el establecimiento de interacciones de corto alcance con el pesticida aniónico. Se concluye que a un pH natural el pesticida aniónico no va a interactuar significativamente con la materia orgánica.

### **3) Caracterización y estudio ácido-base de la muestra de goetita**

- 3.a) Los valores del área superficial y PZC obtenidos para la muestra de goetita son análogos a los recogidos en la bibliografía para otras muestras de goetita sintetizadas.
- 3.b) A la vista de las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica se comprueba que la morfología de los cristales de goetita es acicular. Este hecho, junto con los valores de longitud y anchura de los cristales y los valores del área superficial, indica que las propiedades de la muestra sintetizada son comparables a las que se pueden encontrar en la bibliografía. De esta forma se puede concluir que la superficie predominante en los cristales de goetita es la correspondiente a las caras (110) y (021).
- 3.c) El modelo de complejación superficial CD-MUSIC permite una descripción satisfactoria de las curvas de carga de la muestra de goetita, y la obtención de los parámetros que describen el comportamiento ácido-base de la superficie mediante un modelo de doble capa eléctrica.

### **4) Adsorción de MCPA y paraquat sobre goetita**

- 4.a) La adsorción de MCPA se ve afectada por fuerza iónica del medio, de manera que se produce un aumento de la adsorción a medida que disminuye la concentración de electrolito. Este hecho se justifica suponiendo que el efecto pantalla que ejerce el electrolito sobre la carga superficial prima sobre el efecto que ejerce en la ionización de los grupos superficiales. La concentración de MCPA adsorbido por unidad de superficie no varía con la concentración de goetita. Se comprobó que la adsorción depende de forma significativa del pH, de manera que a pH ~ 7, no se observa adsorción de MCPA, mientras que a pH 4 su adsorción es significativa. Este hecho se justifica teniendo en cuenta el efecto del pH sobre el número de posiciones superficiales cargadas positivamente.
- 4.b) Las isotermas de adsorción de MCPA sobre goetita tienen una forma tipo S. Se observó una primera etapa de adsorción que es atribuible a interacciones pesticida-superficie y posibles interacciones laterales entre las moléculas de pesticida, y una segunda etapa que se justifica en base a la interacción de nuevas moléculas de pesticida con las previamente adsorbidas, dando lugar a una segunda capa de recubrimiento de la superficie.

- 4.c) Los parámetros condicionales de adsorción de MCPA sobre goetita se obtuvieron mediante una modificación de la isoterma de Langmuir, consistente en combinar expresiones SSLM para la primera etapa y SLM para la segunda etapa. El comportamiento se ve corroborado por los valores de las constantes condicionales de adsorción, ya que mientras que la constante de interacción para la primera etapa de adsorción varía con la fuerza iónica, lo que indica que corresponde a un proceso fundamentalmente electrostático (pesticida-superficie), la constante de interacción condicional de la segunda etapa no varía con la fuerza iónica, es decir, corresponde a un proceso de interacción no electrostático (pesticida-pesticida).
- 4.d) La aplicación del modelo CD-MUSIC para interpretar la adsorción del pesticida aniónico MCPA sobre goetita, introduciendo la modificación de la isoterma de Langmuir en los equilibrios, permite reproducir de forma correcta los resultados experimentales, incluido el efecto de la fuerza iónica. De esta forma se concluye que en el proceso de adsorción del pesticida aniónico sobre el óxido de hierro se forman complejos de esfera interna y de esfera externa con los grupos monocoordinados de la superficie.
- 4.e) La adsorción de paraquat, se ve afectada por fuerza iónica del medio, aumentando la adsorción a medida que disminuye la concentración de electrolito. Este hecho se justifica del mismo modo que para el MCPA, es decir, el efecto pantalla prima con respecto al efecto sobre la ionización de los grupos superficiales de la goetita. En cuanto al efecto del pH, se observó que a valores de pH inferiores al PZC, pH 4, no se observó una adsorción significativa de paraquat, mientras que a valores de pH por encima del PZC, pH 10,5, fue posible definir las isotermas de adsorción del pesticida catiónico sobre la superficie. Este hecho es debido a que por debajo del PZC la carga neta de la superficie es positiva, conduciendo a interacciones electrostáticas repulsivas entre la superficie y el pesticida catiónico, y por encima de dicho punto negativa, de modo que la adsorción del catión  $PQ^{2+}$  se verá favorecida.
- 4.f) Para de obtener los parámetros condicionales de adsorción de paraquat sobre goetita se hizo uso de la isoterma de Langmuir mediante la cual se consiguió reproducir correctamente el comportamiento experimental. Las constantes de interacción condicionales varían con la

fuerza iónica, indicando que el proceso de adsorción entre ambas sustancias es fundamentalmente electrostático.

- 4.g) La aplicación del modelo CD-MUSIC al estudio de la adsorción del pesticida catiónico, paraquat, sobre goetita no permitió reproducir de forma correcta los resultados experimentales, sobreestimado la adsorción encontrada experimentalmente.

**5) Adsorción de paraquat y MCPA sobre goetita recubierta con ácido húmico**

- 5.a) Teniendo en cuenta la interacción de paraquat con sustancias húmicas y con goetita por separado, se puede concluir que la adsorción del pesticida catiónico tiene lugar fundamentalmente sobre posiciones del ácido húmico retenido sobre la superficie. En consecuencia se obtiene que la adsorción de paraquat por Kg de sustancia húmica es significativamente superior para el ácido húmico disuelto que para el ácido húmico adsorbido sobre la superficie. A partir de la disminución en la adsorción de paraquat sobre ácido húmico adsorbido sobre goetita (37%) y atribuyendo ésta a una pérdida proporcional en el número de posiciones ácidas del ácido húmico, se reproduce adecuadamente la adsorción de paraquat sobre goetita recubierta utilizando los parámetros condicionales de interacción de paraquat con ácido húmico en disolución. Esto indica que la reducción en la adsorción es consecuencia de a una disminución en el número de posiciones disponibles del ácido húmico al estar adsorbido sobre la superficie mineral.
- 5.b) La adsorción de pesticida aniónico sobre goetita es significativamente superior a la observada sobre goetita recubierta, para las mismas condiciones experimentales. Este hecho se justifica teniendo en cuenta el bloqueo de posiciones superficiales por parte del ácido húmico adsorbido, ya que el MCPA se adsorbe únicamente en las posiciones de la superficie que no están ocupadas por el ácido húmico. Además, se observa un cambio de forma, en el tramo inicial de las isotermas, de manera que mientras que la isoterma de adsorción de MCPA sobre goetita es de tipo S, para la adsorción de este pesticida sobre goetita recubierta es de tipo L. Este hecho indica que el ácido húmico adsorbido provoca un cambio en la afinidad de la superficie por el pesticida.

5.c) Debido a que el modelo CD-MUSIC permitió interpretar adecuadamente la adsorción del pesticida MCPA sobre la goetita, se hizo uso del mismo modelo para la interpretación de su adsorción sobre la goetita recubierta. Para comprobar si la disminución en la adsorción de MCPA sobre goetita recubierta se puede justificar como consecuencia de las posiciones tapadas por la sustancia húmica se estimó el número de posiciones activas en la superficie descontando el número de posiciones superficiales bloqueadas por las moléculas de ácido húmico adsorbidas, de forma que se consideró únicamente el 63 % de las posiciones totales de la superficie. Con estas consideraciones no fue posible reproducir adecuadamente el comportamiento experimental observado, de manera que es necesario indicar que no sólo influye el número de posiciones superficiales ocupadas por el ácido húmico, si no que dicho ácido puede, además de ejercer un efecto de bloqueo de la superficie del óxido, modificar sus propiedades de carga.

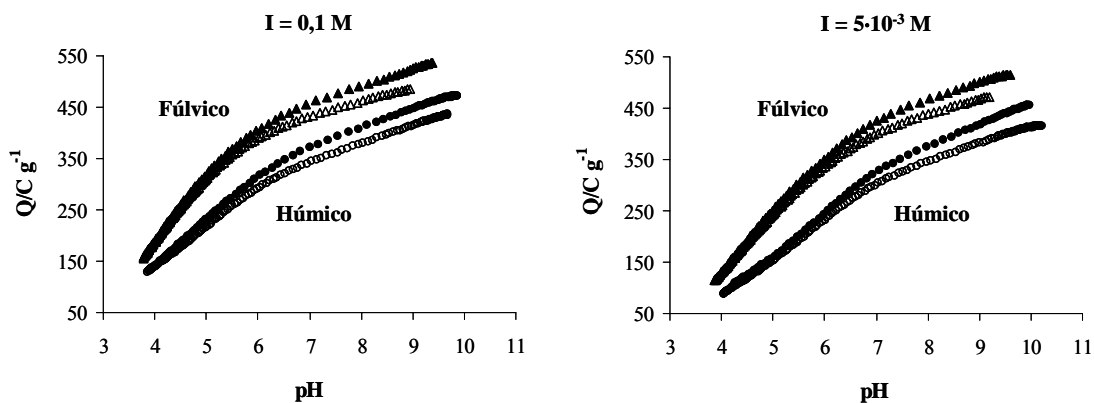
Apéndice I: Características y Propiedades  
Ácido-Base  
de las Sustancias Húmicas

Apéndice I.a: Abundancia relativa (%) de los tipos de C presentes en las SH obtenida mediante RMN de  $^{13}\text{C}$

<b>Muestras</b>	<i>C</i> <sub>alifático</sub> (0-45) ppm	<i>O-C</i> <sub>alifático</sub> (45-110) ppm	<i>C</i> <sub>aromático</sub> (110-160) ppm	<i>C</i> <sub>fenólico</sub> (140-160) ppm	<i>C</i> <sub>carboxílico</sub> (160-185) ppm	<i>C</i> <sub>carbonílico</sub> (185-240) ppm
<b>AH</b>	19,83	27,73	21,06	5,69	11,75	13,92
<b>AF</b>	30,03	31,63	13,78	3,47	16,65	4,44

Apéndice I.b: Efecto de la concentración de SH sobre las curvas de carga

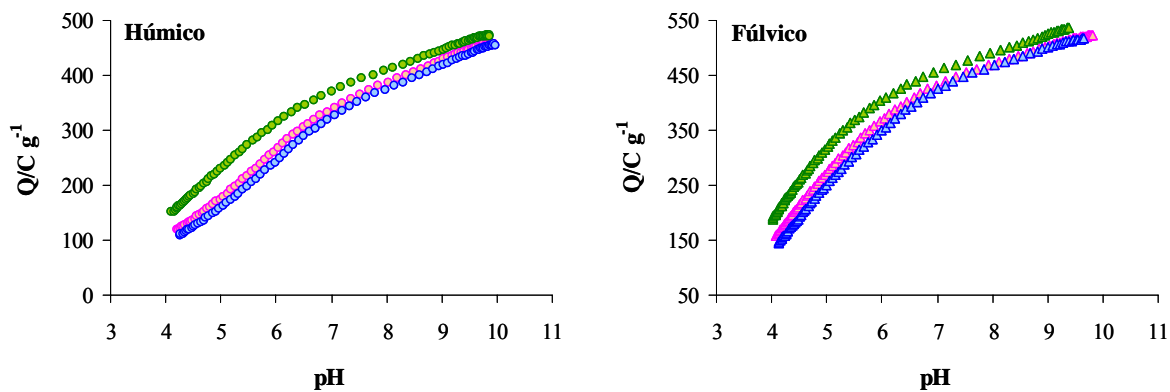
(lleno) [SH] = 50 mg L<sup>-1</sup>; (vacío) [SH] = 100 mg L<sup>-1</sup>



Apéndice I.c: Efecto de la fuerza iónica sobre las curvas de carga de las SH

(● y ▲) I = 0,1 M; (○ y △) I = 0,01 M; (◐ y ◑) I = 5·10<sup>-3</sup> M

[SH] = 50 mg L<sup>-1</sup>



### Apéndice I.d: Parámetros estadísticos de error

- RSS: Suma de los residuales al cuadrado

$$RSS = \sum_{i=1}^N [(y_i(\text{experimental}) - y_i(\text{teórico}))^2]$$

donde  $y_i$  (experimental) corresponde a los valores experimentales de la variable dependiente,  $y_i$  (teórico) es el valor de esta variable estimado a partir de las expresiones teóricas de las distintas isoterms y N es el número total de puntos experimentales considerados para el ajuste.

- RMSE: Desviación estándar o error cuadrático medio residual

$$RMSE = \sqrt{\frac{RSS}{N - n}}$$

donde N es el número de datos experimentales y n el número de parámetros a ajustar de manera que el término N-n representa los grados de libertad del sistema.

- $r^2$ : Coeficiente de determinación:

$$r^2 = 1 - \frac{RSS}{\sum_{i=1}^n [(y_i(\text{experimental}) - y_i(\text{medio}))^2]}$$

donde  $y_i$  (medio) es la media de todos los valores de  $y_i$  (experimental) considerados en el ajuste.

- $\sigma_i$ : Error estándar asociado a cada parámetro ( $K_i, M_i, m_i$ )

$$\sigma_i = (RMSE) \sqrt{C_{ii}}$$

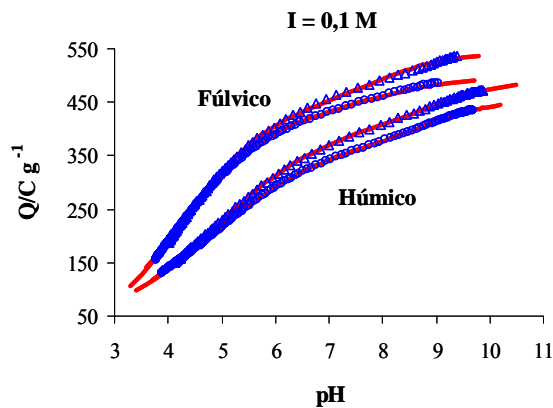
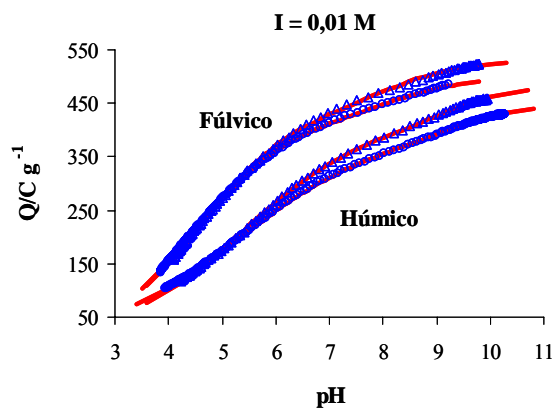
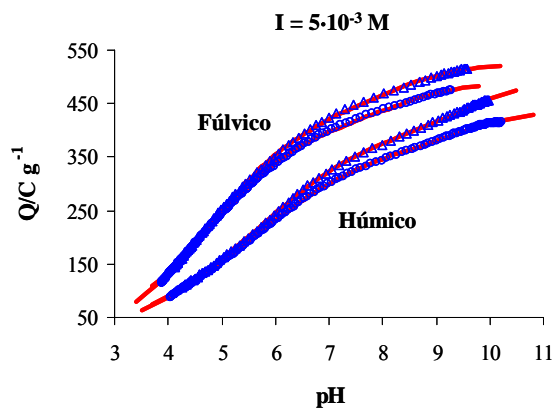
donde  $C_{ii}$  es un elemento de la diagonal de la matriz de covarianzas,  $C = (J^T J)^{-1}$ , siendo  $J^T$  la matriz traspuesta de la matriz J, que es la matriz Jacobiana cuyos elementos se definen como:

$$J_{KL} = \frac{\partial f_K}{\partial b_L}$$

donde  $K = 1, \dots, N$  y  $L = 1, \dots, n$ .

Apéndice I.e: Ajustes de la isoterma de Langmuir-Freundlich a las curvas de carga de las sustancias húmicas

( $\Delta$ ) curvas experimentales,  $[SH] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ; ( $\circ$ ) curvas experimentales,  $[SH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  
 (—) ajuste teórico;



Apéndice I.f: Parámetros condicionales de protonación de las sustancias húmicas

AH, 50 mg L<sup>-1</sup>

	<b>I = 5·10<sup>-3</sup> M</b>	<b>I = 0,01 M</b>	<b>I = 0,1 M</b>
<b>log K<sub>1,H</sub></b>	5,62 ± 0,03	5,38 ± 0,03	4,80 ± 0,01
<b>M<sub>1</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	4,42 ± 0,04	4,36 ± 0,05	4,38 ± 0,01
<b>m<sub>1</sub></b>	0,35 ± 4,11·10 <sup>-3</sup>	0,37 ± 4,55·10 <sup>-3</sup>	0,38 ± 1,65·10 <sup>-3</sup>
<b>log K<sub>2,H</sub></b>	9,63 ± 0,16	9,31 ± 0,09	8,97 ± 0,02
<b>M<sub>2</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	0,69 ± 0,15	0,67 ± 0,10	0,69 ± 0,02
<b>m<sub>2</sub></b>	0,85 ± 0,16	0,76 ± 0,12	0,74 ± 0,03
<b>RSS</b>	2,31·10 <sup>-2</sup>	2,13·10 <sup>-2</sup>	2,24·10 <sup>-3</sup>
<b>r<sup>2</sup></b>	1,00	1,00	1,00

AH, 100 mg L<sup>-1</sup>

	<b>I = 5·10<sup>-3</sup> M</b>	<b>I = 0,01 M</b>	<b>I = 0,1 M</b>
<b>log K<sub>1,H</sub></b>	5,52 ± 0,02	5,32 ± 0,03	4,75 ± 0,01
<b>M<sub>1</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	4,03 ± 0,03	4,10 ± 0,04	4,08 ± 0,02
<b>m<sub>1</sub></b>	0,36 ± 2,27·10 <sup>-3</sup>	0,33 ± 3,39·10 <sup>-3</sup>	0,36 ± 2,14·10 <sup>-3</sup>
<b>log K<sub>2,H</sub></b>	9,70 ± 0,10	9,32 ± 0,05	8,92 ± 0,02
<b>M<sub>2</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	0,56 ± 0,07	0,56 ± 0,06	0,62 ± 0,03
<b>m<sub>2</sub></b>	0,71 ± 0,09	0,74 ± 0,08	0,80 ± 0,04
<b>RSS</b>	2,16·10 <sup>-2</sup>	5,81·10 <sup>-2</sup>	1,66·10 <sup>-2</sup>
<b>r<sup>2</sup></b>	1,00	1,00	1,00

AF, 50 mg L<sup>-1</sup>

	<b>I = 5·10<sup>-3</sup> M</b>	<b>I = 0,01 M</b>	<b>I = 0,1 M</b>
<b>log K<sub>1,H</sub></b>	4,79 ± 0,04	4,58 ± 0,03	4,27 ± 0,02
<b>M<sub>1</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	4,66 ± 0,10	4,58 ± 0,07	4,70 ± 0,06
<b>m<sub>1</sub></b>	0,46 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,52 ± 0,01
<b>log K<sub>2,H</sub></b>	8,26 ± 0,09	8,16 ± 0,08	7,95 ± 0,07
<b>M<sub>2</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	0,81 ± 0,13	0,92 ± 0,10	0,92 ± 0,09
<b>m<sub>2</sub></b>	0,62 ± 0,11	0,61 ± 0,07	0,65 ± 0,08
<b>RSS</b>	4,05·10 <sup>-2</sup>	4,26·10 <sup>-2</sup>	4,27·10 <sup>-2</sup>
<b>r<sup>2</sup></b>	1,00	1,00	1,00

AF, 100 mg L<sup>-1</sup>

	<b>I = 5·10<sup>-3</sup> M</b>	<b>I = 0,01 M</b>	<b>I = 0,1 M</b>
<b>log K<sub>1,H</sub></b>	4,72 ± 0,02	4,50 ± 0,01	4,22 ± 0,01
<b>M<sub>1</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	4,36 ± 0,06	4,40 ± 0,04	4,45 ± 0,05
<b>m<sub>1</sub></b>	0,48 ± 0,01	0,48 ± 4,06·10 <sup>-3</sup>	0,52 ± 4,97·10 <sup>-3</sup>
<b>log K<sub>2,H</sub></b>	8,29 ± 0,09	8,18 ± 0,05	7,91 ± 0,08
<b>M<sub>2</sub> (mol Kg<sup>-1</sup>)</b>	0,74 ± 0,11	0,76 ± 0,07	0,73 ± 0,09
<b>m<sub>2</sub></b>	0,65 ± 0,11	0,62 ± 0,06	0,52 ± 0,07
<b>RSS</b>	6,22·10 <sup>-2</sup>	2,76·10 <sup>-2</sup>	2,18·10 <sup>-2</sup>
<b>r<sup>2</sup></b>	1,00	1,00	1,00

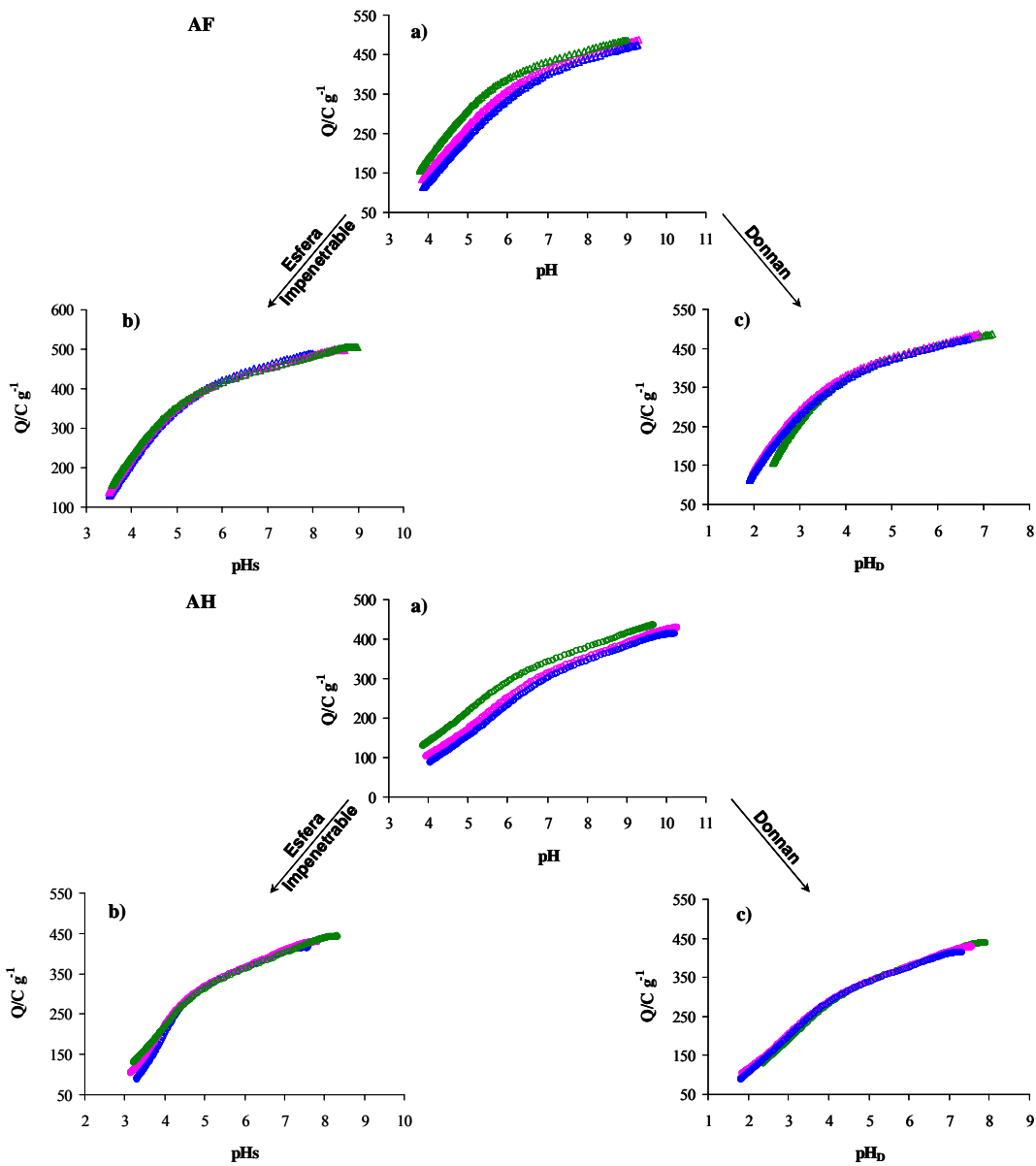
## Apéndice I.g: Parámetros de S y r (Modelo de esfera impenetrable)

<b>Modelo de Esfera Impenetrable</b>		
<b>Muestras</b>	<b>S/m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>r/m</b>
<b>AF, 50 mg L<sup>-1</sup></b>	4840	1,17·10 <sup>-9</sup>
<b>AF, 100 mg L<sup>-1</sup></b>	10696	1,74·10 <sup>-9</sup>
<b>AH, 50 mg L<sup>-1</sup></b>	2698	1,07·10 <sup>-9</sup>
<b>AH, 100 mg L<sup>-1</sup></b>	2307	0,99·10 <sup>-9</sup>

Apéndice I.h: Curva Maestra para la concentración alta de SH

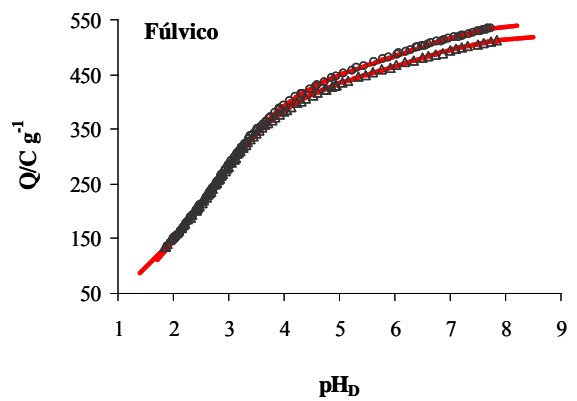
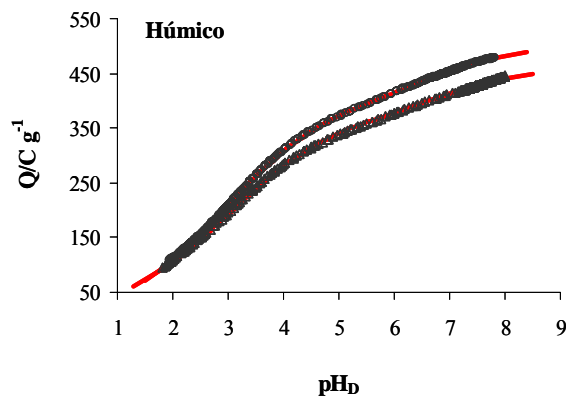
SH = 100 mg L<sup>-1</sup>; (Δ y ○) I = 5·10<sup>-3</sup> M; (Δ y ○) I = 0,01 M; (Δ y ○) I = 0,1 M

a) curvas experimentales; b) curvas maestras de esfera impenetrable; c) curvas maestras de Donnan



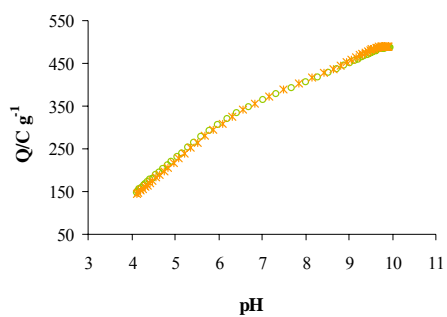
Apéndice I.i: Ajustes de las curvas maestras de las SH a la isoterma de Langmuir-Freundlich

(○) [SH] = 50 mg L<sup>-1</sup>; (△) [SH] = 100 mg L<sup>-1</sup>; (—) ajuste teórico



Apéndice I.j: Efecto de la naturaleza del electrolito en las curvas de carga de AH

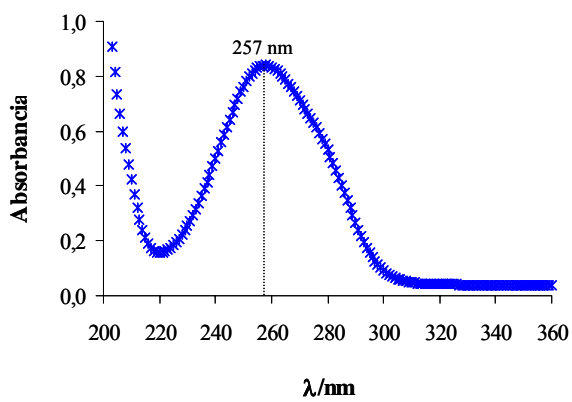
AH  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $I = 0,1 \text{ M}$ ; ( $\circ$ )  $\text{KNO}_3$ ; ( $*$ )  $\text{KCl}$



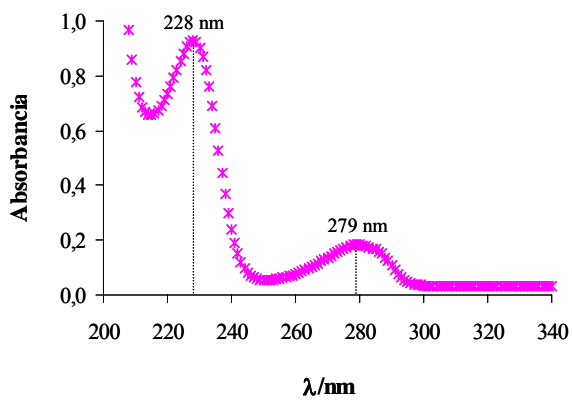
Apéndice II: Interacción de Pesticidas  
Orgánicos con Sustancias  
Húmicas

Apéndice II.a: Espectros UV-vis de los pesticidas orgánicos

Paraquat



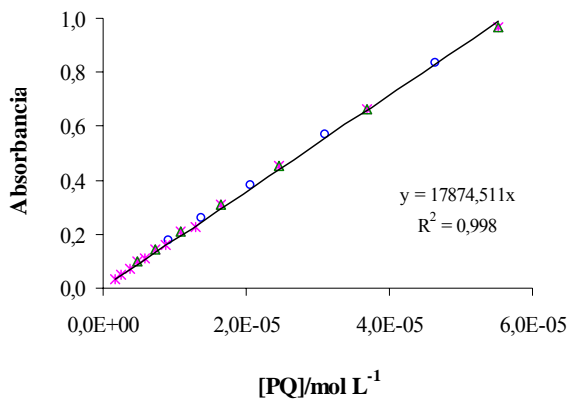
MCPA



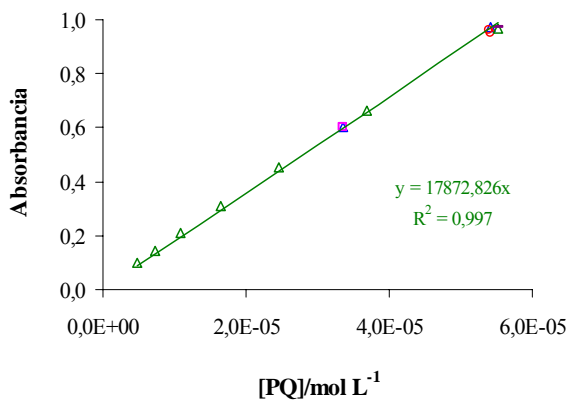
Apéndice II.b: Calibrados empleados en el cálculo de la concentración de los pesticidas orgánicos a partir de espectros UV-vis

Paraquat:

( $\Delta$ ) I = 0, ( $*$ ) I = 0,02M; ( $\circ$ ) I =  $8 \cdot 10^{-3}$  M.



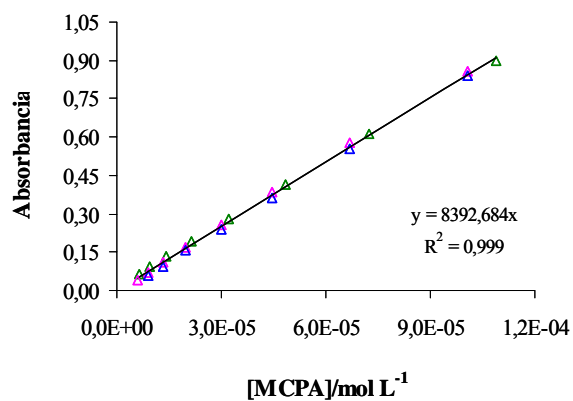
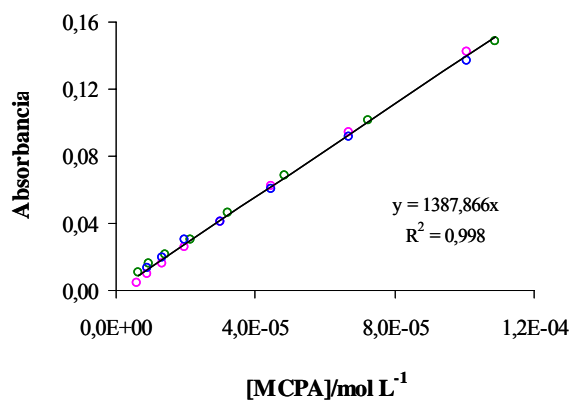
( $\Delta$ ) pH ~ 5,0; ( $\Delta$ ) pH 4,0; (-) pH 5,5; ( $\square$ ) pH 6,0; ( $\circ$ ) pH 10,0.



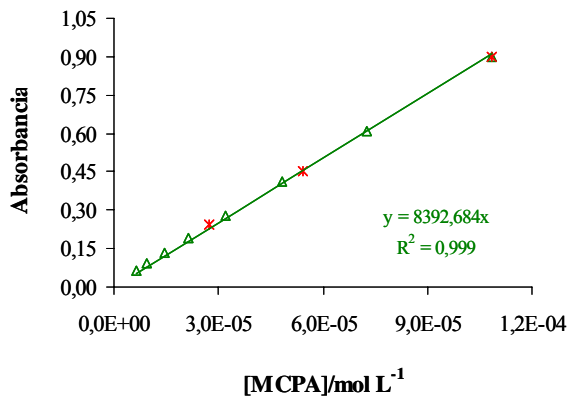
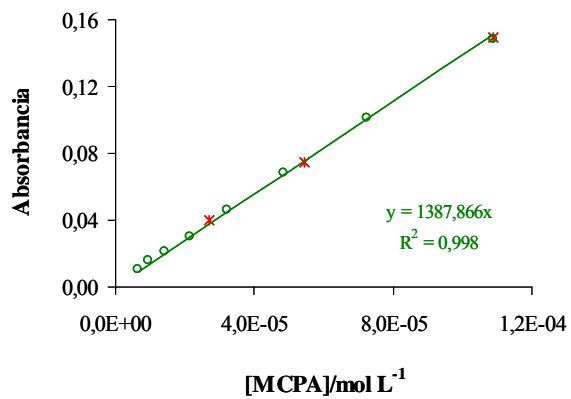
MCPA:

(○: 279 nm; △: 228 nm)

rosa: I = 0,02M; azul: I =  $8 \cdot 10^{-3}$  M; verde: I = 0.

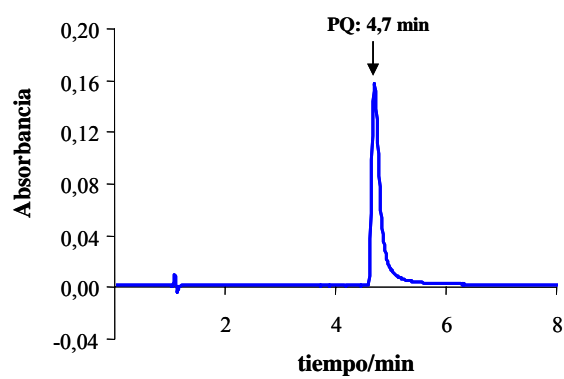


verde: pH ~ 5,5; rojo: pH 3,5.

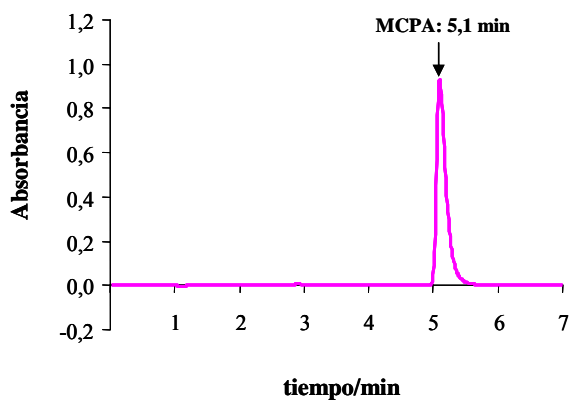


Apéndice II.c: Cromatogramas de los pesticidas

Paraquat



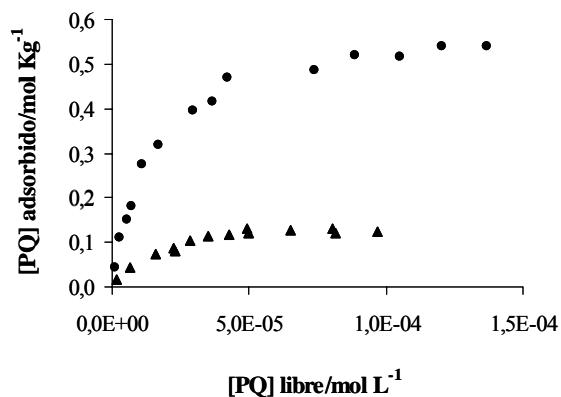
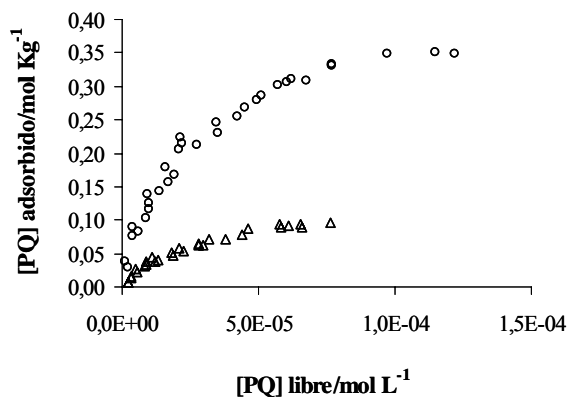
MCPA



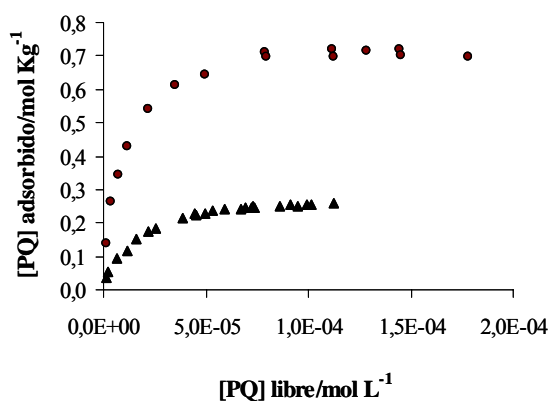
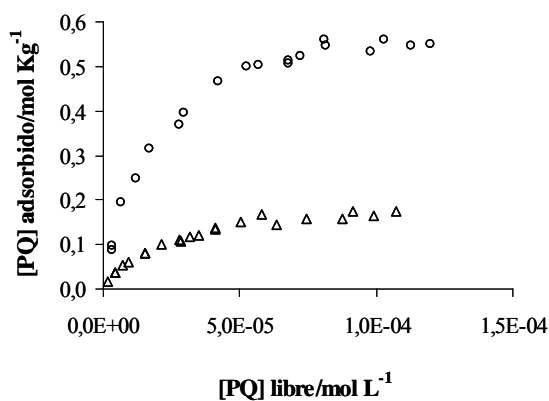
Apéndice II.d: Isotermas de adsorción de paraquat con las distintas fracciones de las SH

(○ y ●) PQ-AH; (△ y ▲) PQ-AF. llenos:  $I = 8 \cdot 10^{-3}$  M; vacíos:  $I = 0,02$ M

pH de disolución



pH = 6

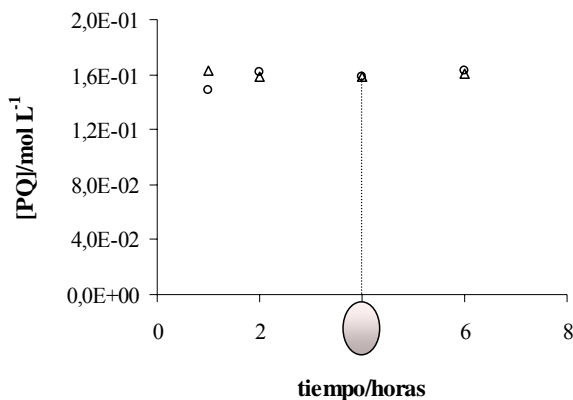


Apéndice II.e: Evolución del proceso de diálisis del paraquat con el tiempo

volumen dentro membrana = 2 mL, volumen fuera membrana = 25 mL.

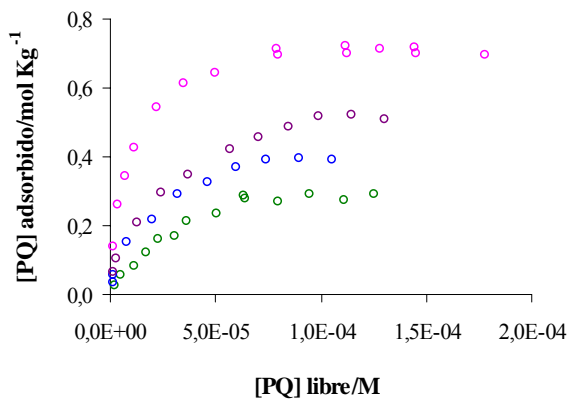
Paraquat en  $\text{CaCl}_2$ ,  $I = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ :

(○) PQ dentro; (△) PQ fuera

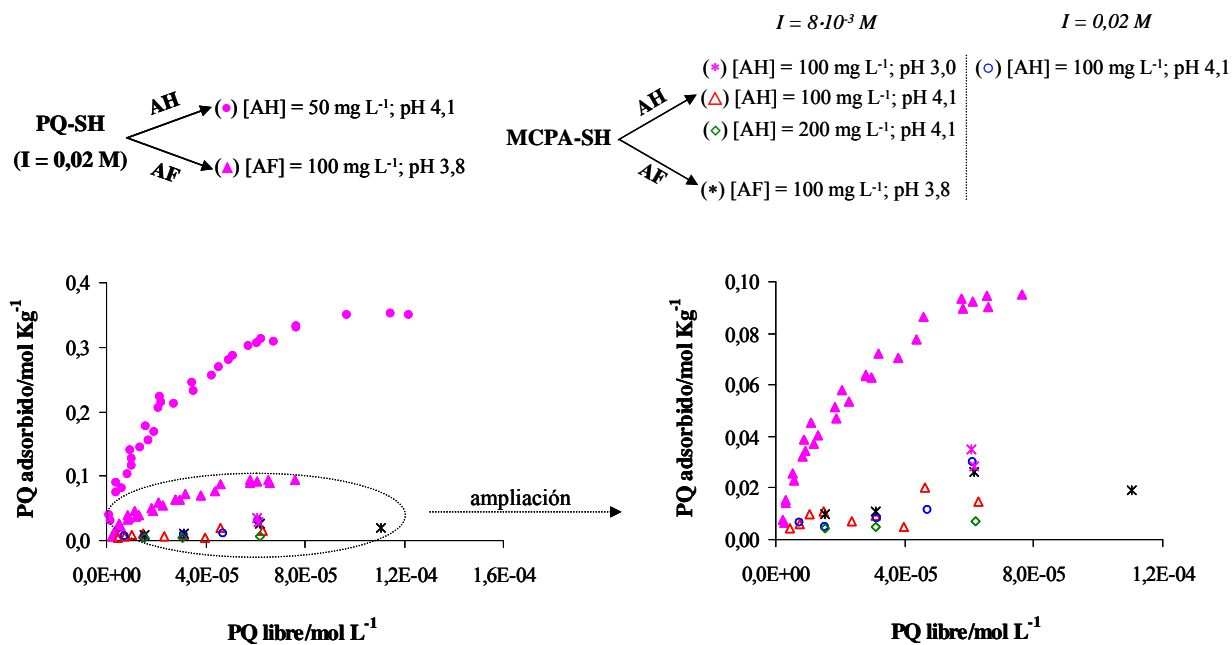


Apéndice II.f: Efecto de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la adsorción PQ-AH a pH 6

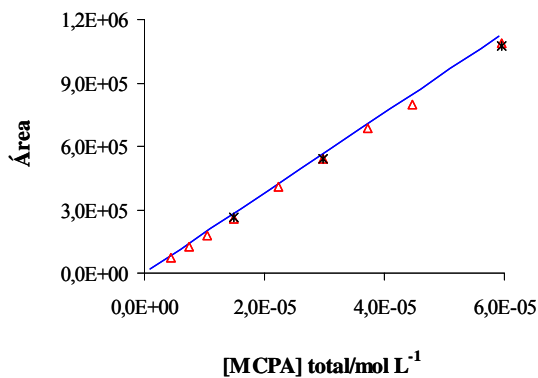
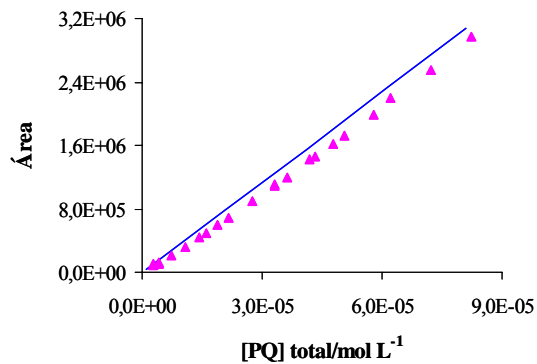
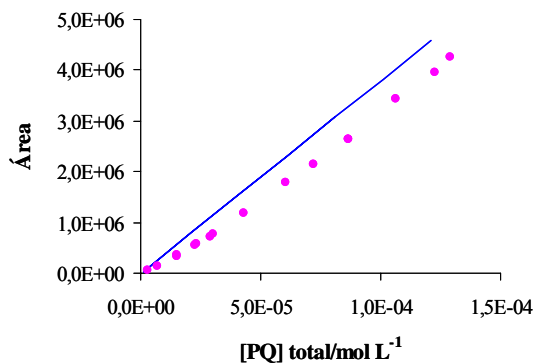
(○)  $[\text{Ca}^{2+}] = 0 \text{ M}$ ; (○)  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; (○)  $[\text{Ca}^{2+}] = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ; (○)  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$



Apéndice II.g: Comparación de la Isoterma de Adsorción de MCPA y PQ sobre las Sustancias Húmicas



Apéndice II.h: Series experimentales de la adsorción de MCPA y paraquat sobre las SH y calibrados utilizados para calcular las concentraciones adsorbidas



( ) Calibrados

(\*) AH-PQ (50 mg L<sup>-1</sup>); I = 0,02 M; pH 4,1

(▲) AF-PQ (100 mg L<sup>-1</sup>); I = 0,02 M; pH 3,8

(△) MCPA-AH (100 mg L<sup>-1</sup>); I = 8·10<sup>-3</sup> M; pH 4,1

(\*) MCPA-AF (100 mg L<sup>-1</sup>); I = 8·10<sup>-3</sup> M; pH 3,8



Capítulo 1. Introducción

Capítulo 2. Extracción, caracterización y propiedades ácido-base de las sustancias húmicas

Capítulo 3. Interacción de pesticidas orgánicos con sustancias húmicas

Capítulo 4. Síntesis, caracterización y propiedades ácido-base de goetita

Capítulo 5. Adsorción de pesticidas orgánicos sobre goetita

Capítulo 6. Adsorción de pesticidas orgánicos sobre goetita recubierta con ácido húmico