



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE COMPÓSITOS ÁCIDO
HÚMICO-ÓXIDOS DE HIERRO EN LA DINÁMICA DE
ANTIBIÓTICOS EN MATRIZ SUELO-SOLUCIÓN.”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial
de los requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

Loreto Jacqueline Villacura Monsalves

Director de Seminario de Título: Dra. Carmen Pizarro Arriagada.

Co-Director de Seminario de Título: Dra. Mónica Antilén Lizana.

Profesor Patrocinante: MCs. Sylvia Copaja Castillo.

Diciembre de 2016

Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la candidata:

LORETO JACQUELINE VILLACURA MONSALVES

“DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE COMPÓSITOS ÁCIDO HÚMICO-ÓXIDOS DE HIERRO EN LA DINÁMICA DE ANTIBIÓTICOS EN MATRIZ SUELO-SOLUCIÓN.”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Director Seminario de Título Carmen Pizarro Arriagada

Co-Director Mónica Antilén Lizana

Profesor Patrocinante Sylvia Copaja Castillo

Presidente María Inés Toral

Corrector Marcia Cazanga Solar

Cinco firmas manuscritas en tinta azul, correspondientes a los miembros de la Comisión de Evaluación mencionados en el texto adyacente.

Diciembre de 2016.



Loreto Villacura Monsalves nació el 21 de Diciembre de 1990 en la ciudad de Copiapó, ubicada en la zona norte de Chile. Sus padres provenientes de la Región de los Ríos, Darío Villacura, quien se desempeñaba como minero, y Praccelia Monsalves se establecieron en esta ciudad en búsqueda de mejores oportunidades laborales. A la edad de 3 años nació su único hermano Eduardo Villacura. Estudió su enseñanza básica y media en el Liceo Católico Atacama, egresando el año 2008. En el año 2009 se trasladó a vivir a la ciudad de Santiago e ingresó a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile a la carrera de Química Ambiental. En el año 2013 falleció su madre pilar fundamental para ella y su familia. Su unidad de Investigación la realizó el año 2014 en el Laboratorio de Química Orgánica y Ambiental de la misma Facultad, el mismo año se graduó como Licenciada en Ciencias Ambientales, con mención en Química de la Universidad de Chile. El año 2015 realizó su práctica profesional en la SEREMI de Salud Atacama, en la Unidad de Salud Ambiental, el mismo año comenzó a realizar su Seminario de título en el Laboratorio de Química Analítica y Ambiental de la Facultad de Química y Biología de la Universidad Santiago de Chile y en el Laboratorio de Química de Suelos de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

Dedicado a mi familia, en especial a mi padre y hermano por su apoyo incondicional, y a mi madre que a pesar de su ausencia física, siempre estará conmigo, los amo.

AGRADECIMIENTOS.

Primero quisiera agradecer a la profesora Dra. Carmen Pizarro, por abrir las puertas del Laboratorio de Química de Suelos de la Facultad de Química y Biología de la Universidad Santiago de Chile y permitirme trabajar con ella, siendo la Directora de este trabajo, además de hacerme parte de su equipo de investigación junto con el profesor Dr. Mauricio Escudey, gracias por siempre responder mis dudas y ayudarme. A quienes forman parte de este equipo, Camila, Lissette, Fernanda, Esperanza, Elena y Jorge, con los que compartí grandes momentos que siempre guardaré.

También quisiera agradecer a la profesora Dra. Mónica Antilén por su constante preocupación y apoyo como Co-Directora, por permitirme trabajar en el Laboratorio de Química de Suelos de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile.

A mi profesora patrocinante MCs. Sylvia Copaja por su constante apoyo y preocupación durante todo el pregrado, por abrirme las puertas junto con el profesor MCs. Héctor Bravo, del Laboratorio de Química Orgánica y Ambiental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, en mis primeros pasos a la investigación. También quienes forman parte de este laboratorio sobre todo a Gigliola y Dani, por su apoyo y motivación en esta última etapa.

Finalmente, agradecer a todas las personas que formaron partes de este proceso:

A mi familia; en especial a mi Mamá que sé que siempre estuvo conmigo, a mi papá, por la fortaleza que me transmitía, mi hermano con su apoyo incondicional, a mis tías, sobre todo a mi tía Guillermina, a mi tía Delicia y mi tía Roxana que no me dejaron sola en ningún momento y a mis primos, en especial a mi querido primo Sebastián y a mis abuelitas.

A mis amigos y amigas de Copiapó y del colegio; Que a pesar de la distancia siempre estuvieron conmigo, Daniela, Fernanda, Stefanie, Nicole, Elisa, Diego, Giselle y todo el grupo de Copialovers.

A mis amigos de esta larga etapa Natalia, Paulina, Belén, Katherine, María José, Patricia, Camila y Adrián, fueron parte importante y fundamental en este proceso.

A mis queridas compañeras del Hogar Mario Ojeda, en especial a mis compañeras de pieza Carolina, Valentina, Constanza y Abigail gracias por su paciencia, compañía, penas y alegrías vividas.

A Manuel por no dejarme caer en este último paso, por apoyarme, acompañarme, entregarme la confianza y animarme a seguir siempre adelante.

Por último, a parte del cuerpo administrativo de la Universidad de Chile, a nuestra amable secretaria Marisol, a DBE, a la Sra. Margarita, a las trabajadoras sociales, Carla y Pamela, por siempre intentar ayudarme en lo que más podían, por dejarme ser parte del Hogar Universitario Mario Ojeda, a la Sra. Mónica y a todas las tías que trabajaban en el hogar.

Agradecer al proyecto Fondecyt Regular 1130094 y al Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y la Nanotecnología, Cedenna, Proyecto Basal FB 0807, por el financiamiento de este Seminario de Título.

TABLA DE CONTENIDOS.

ÍNDICE DE FIGURAS.	ix
ÍNDICE DE TABLAS.	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.	xiv
RESUMEN.	xv
ABSTRACT.	xvii
I. INTRODUCCIÓN.	1
1.1 Antecedentes Generales.....	1
1.1.2 Antibióticos.	5
1.1.3 El Suelo y los Antibióticos.....	6
1.1.4 Óxidos de Hierro.	8
1.1.5 Materia Orgánica (MO).....	9
1.2 Antecedentes Específicos.	11
1.3 Hipótesis.....	21
1.4 Objetivos.	21
1.4.1 Objetivo General.	21
1.4.2 Objetivos Específicos.	21
II. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
2.1 Materiales.	22
2.2 Equipos.....	22
2.3 Reactivos.	23
2.4 Métodos.....	24
2.4.1 Suelo Diguillín (DIG).	24

2.4.2	Extracción de Ácido Húmico.....	25
2.4.3	Preparación de Compósitos AH-OFe.....	28
2.4.4	Caracterización de Compósitos AH/OFe.....	29
2.4.5	Ensayos de Adsorción.....	31
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
3.1	Extracción de Ácido Húmico.....	34
3.2	Síntesis de Óxidos de Hierro.....	34
3.3	Caracterización de Óxidos de Hierro y Compósitos (AH-Fh y AH-Mt).....	37
3.3.1	Espectroscopía Mössbauer y Medidas Magnetométricas.....	37
3.4	Estudios de Adsorción.....	52
IV.	CONCLUSIONES.....	62
V.	REFERENCIAS.....	64
VI.	ANEXOS.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1: Posibles vías de entrada de medicamentos veterinarios en el medio ambiente. (Boxall y col., 2003).....	3
Figura 2: Estructura química de Ciprofloxacino (CIPRO)	6
Figura 3: Modelo de la estructura del Ácido Húmico. (Stevenson, 1982).	10
Figura 4: Etapas de la reacción que ocurre en el cátodo en un electrodo.	12
Figura 5: Diagrama resumen de los métodos electroquímicos más comunes.	13
Figura 6: Voltamograma obtenido a partir de una señal de excitación triangular en VC.	14
Figura 7: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de distintos Óxidos de Hierro. (Vanderberghe, 1991)	16
Figura 8: Imagen satelital de lugar de muestreo suelo DIG.....	24
Figura 9: Esquema resumen de metodología utilizada para la extracción de ácido húmico.	27
Figura 10: Diagrama de flujo resumen de metodología utilizada.....	33
Figura 11: Gráficos de la curva de valoración obtenida en la síntesis de Fh (A) y de la conductividad en función del tiempo para el layado de Fh por diálisis (B).....	35
Figura 12: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente para la síntesis de Ferrihidrita (A) y espectro Mössbauer referencial (Vanderberghe, 1991) de Ferrihidrita (B).....	38
Figura 13: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente para la síntesis de Mt1 (A) y espectro Mössbauer referencial (Vanderberghe, 1991) de Magnetita (B).	39
Figura 14: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente para Mt2 (A) y Mt3 (B).	40
Figura 15: Gráfico de la Saturación magnética para cada síntesis de magnetita.	42

Figura 16: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente para AH-Fh (A) y espectro Mössbauer referencial (Vanderberghe, 1991) de Fh (B).	43
Figura 17: Espectro Mössbauer para compuesto AH-Fh experimental a 20K (A) y espectro Mössbauer referencial (Henríquez, 2008) a 20K de Fh estabilizada en sílice (B).	43
Figura 18: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente para AHMt (A) y espectro Mössbauer referencial (Vanderberghe, 1991) de Fh (B).	45
Figura 19: Espectro Mössbauer para AH-Mt a 20 K (A) y espectros Mössbauer referencial (Marco, 2015) para magnetita a bajas temperaturas (75, 50, 30 y 20 K) (B).	46
Figura 20: Gráfico de la Saturación magnética para AH-DIG, AH-Mt en comparación con Mt3.	46
Figura 21: Gráficos del pZ en función del pH para la síntesis de Ferrihidrita (A) y la síntesis de AH-Fh (B).	47
Figura 22: Gráfico de barras obtenido de los resultados para tamaño de partículas mostrados en la Tabla 11.....	48
Figura 23: Gráfico para la distribución del tamaño de partículas de la Ferrihidrita sintetizada.....	49
Figura 24: Gráficos para la distribución del tamaño de partículas de Mt1 (A) y Mt3 (B).	50
Figura 25: Gráficos para la distribución del tamaño de partículas de AH-Fh (A) y AH-Mt (B) preparados.....	50
Figura 26: Voltamograma de CIPRO a concentración variable de 3×10^{-5} a 3×10^{-4} mol/L en 10 mL de buffer fosfato pH 7.....	52
Figura 27: Curvas de calibración promedio de CIPRO a potencial fijo de 1 V (A) y potencial variable (B). Cada punto es el promedio de 6 repeticiones.....	52

Figura 28: Cinética de adsorción de 10 mg de ferrihidrita (Fh) en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.	53
Figura 29: Cinética de adsorción de 10 mg de AH Diguillín (DIG) en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.	54
Figura 30: Cinética de adsorción de 10 mg de AH-Fh en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.	55
Figura 31: Cinética de adsorción de 10 mg de magnetita (Mt3) en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.	57
Figura 32: Isoterma de adsorción de 10 mg de Fh en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.	58
Figura 33: Isoterma de adsorción de 10 mg de AH DIG en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.	59
Figura 34: Isotermas de adsorción de 10 mg de AH-Fh en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.	59

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1: Declaración emitida por el SAG de venta de antimicrobianos 2015.....	2
Tabla 2: Detección de antibióticos en suelo fertilizado con estiércol de cerdo (Schlusener y col, 2013).	3
Tabla 3: Parámetros hiperfinos* de espectros Mössbauer a temperatura ambiente de distintos Óxidos de Hierro.	15
Tabla 4: Características Suelo Diguillín.	24
Tabla 5: Resultados de masa total obtenida y rendimientos para cada semana de extracción AH DIG.	34
Tabla 6: Condiciones de síntesis para materiales sintetizados.....	36
Tabla 7: Parámetros hiperfinos de Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de ferrihidrita experimental y referencial.	38
Tabla 8: Parámetros hiperfinos experimentales (Mt1, Mt 2 y Mt3) y teóricos obtenidos en el análisis de los Espectros Mössbauer a temperatura ambiente.	41
Tabla 9: Parámetros hiperfinos experimentales de AH-Fh obtenidos del espectro a temperatura ambiente.	44
Tabla 10: Parámetros hiperfinos experimentales de AH-Mt obtenidos del espectro a temperatura ambiente.	45
Tabla 11: Resultados de porcentajes de tamaños de partículas basados en la Ley de Stoke obtenidos para Fh, Mt1, Mt3, AH-Fh, AH-Mt y AH.....	48
Tabla 12: Concentraciones máximas, constantes de equilibrio cinético y valores de R^2 para los modelos de Pseudo-primer y Pseudo-segundo orden para ferrihidrita (Fh).	54
Tabla 13: Concentraciones máximas, constantes de equilibrio cinético y valores de R^2 para los modelos de Pseudo-primer y Pseudo-segundo orden para AH-DIG.	55

Tabla 14: Concentraciones máximas, constantes de equilibrio cinético y valores de R^2 para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden para AH-Fh.	56
Tabla 15: Concentraciones máximas, constantes de equilibrio cinético y valores de R^2 para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden para Mt3.	57
Tabla 16: Parámetros de adsorción de CIPRO sobre las muestras de los materiales para los distintos modelos de adsorción.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS.

AH	Ácido Húmico.
AH-Fh	Compósito Ácido Húmico-Ferrihidrita.
AH-Mt	Compósito Ácido Húmico-Magnetita.
CIPRO	Ciprofloxacino.
OFe	Óxidos de Hierro.
Fh	Ferrihidrita.
Mt	Magnetita.
SH	Sustancias Húmicas.
VC	Voltametría Cíclica.

RESUMEN.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la eficiencia de adsorción de ciprofloxacino (CIPRO), antibiótico perteneciente a la familia de las fluoroquinolonas, en compósitos a base de un ácido húmico natural, extraído del suelo Digillín, (AH DIG) y óxidos de hierro (ferrihidrita (Fh) y magnetita (Mt)). Para ello, se sintetizaron compósitos a base de AH y Fh y/o Mt, los que fueron caracterizados por Espectroscopía Mössbauer.

En el proceso de síntesis se tuvo especial cuidado con el control del pH, con el fin de evitar variación de la solubilidad por parte del AH. Desde los parámetros hiperfinos obtenidos de los modelos de ajuste planteados a los espectros Mössbauer, es posible inferir que los materiales sintetizados correspondieron efectivamente a óxidos de hierro tipo ferrihidrita y magnetita, de acuerdo al procedimiento de síntesis planteado para cada uno de estos óxidos.

Los estudios de adsorción de los materiales se desarrollaron utilizando voltametría cíclica, que permitió evaluar electroquímicamente la concentración de CIPRO en el sobrenadante. La cinética de adsorción para Fh se ajustó a un modelo de segundo orden, AH DIG se ajustó a un modelo de primer orden y el compósito AH-Fh se ajustó a un modelo de primer orden, donde el compósito alcanzó una mayor $q_{mcal}=124,21 \mu\text{mol/g}$ con un $K=1,70 \times 10^{-2} \text{g}/\mu\text{mol}\cdot\text{min}$.

Los materiales alcanzaron su tiempo de equilibrio entre los 60 y 120 min, siendo la más rápida la Fh con 60 min. Para las isotermas el orden creciente de adsorción fue Fh, que se ajustó al modelo de Freundlich, AH DIG y AH-Fh, que se ajustaron al modelo de Langmuir-Freundlich, con una máxima q_{mcal} de $99,24 \mu\text{mol/g}$ y $106,62 \mu\text{mol/g}$ respectivamente. Por su parte, para la magnetita, los datos obtenidos desde los ensayos de cinética se ajustaron a ambos modelos, pero por la alta dispersión de los datos no son válidos. Sin embargo, se pudo establecer un tiempo de equilibrio de 60 min.

A partir del presente estudio se puede concluir que los compósitos preparados a base de AH y óxidos de hierro pueden proyectarse como potenciales remediadores ambientales

para la remoción de antibióticos desde matrices naturales, además se podría estudiar una proporción distinta de ácido húmico y óxidos de hierro a la estudiada (60/40).

ABSTRACT.

This work aims to study the efficiency of adsorption of ciprofloxacin (Cipro), an antibiotic belonging to the family of fluoroquinolones in composites based on a natural humic acid extracted from the ground Digillín (AH DIG) and iron oxides (ferrihydrite (Fh) and magnetite (Mt)). To do this, composites were synthesized based AH and Fh and / or Mt, which were characterized by Mossbauer Spectroscopy.

In the synthesis process special care was taken to pH control with phenomena avoid solubility by the AH. Since the hyperfine parameters obtained from fitting models to Mössbauer spectra raised is possible to infer that the synthesized materials actually corresponded to iron oxides and magnetite ferrihydrite type, according to the synthesis method proposed for each of these oxides.

The adsorption studies materials developed using cyclic voltammetry, which allowed electrochemically evaluate CIPRO concentration in the supernatant. The adsorption kinetics for Fh was adjusted to a second order model, AH DIG to a first-order model and the composite was adjusted AH- Fh to a first-order model, where the composite reached more $q_{mcal}=124,24 \mu\text{mol/g}$ was adjusted, with $K=1,70 \times 10^{-2} \text{ g}/\mu\text{mol}\cdot\text{min}$.

The materials reached their equilibrium time between 60 and 120 min, the fastest being Fh with 60 min. For the isotherms in increasing order of adsorption was Fh, which was fitted to the Freundlich model, AH DIG and AH-Fh, which fitted the Langmuir-Freundlich model, with a maximum q_{mcal} of $99.24 \mu\text{mol/g}$ and $106.62 \mu\text{mol/g}$ respectively. Meanwhile, for the magnetite, the data obtained from the kinetic tests were adjusted to both models, but due to the high dispersion of the data are not valid. However, it could set a time of 60 min equilibrium.

From this study it can be concluded that the composites prepared from AH and iron oxides can be projected as potential environmental remedial to remove antibiotics from natural matrices, also could study a different proportion of humic acid and iron oxides to the study (60/40).

I. INTRODUCCIÓN.

1.1 Antecedentes Generales.

1.1.1 Problemática Ambiental de los Compuestos Antimicrobianos.

El impacto medio ambiental que podrían ocasionar los compuestos antimicrobianos en el suelo se ha transformado en una preocupación a nivel mundial, que no solo preocupa a organizaciones ligadas al cuidado del medio ambiente, sino que también a organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), las cuales en la 34ª sesión de la Comisión del código alimentario (*Codex Alimentarius*), que se llevó a cabo en Ginebra el año 2014, expresaron su preocupación ante el problema que ocasiona el uso extendido de antibióticos con fines veterinarios o que promueven el crecimiento del ganado en la industria, representando un problema de seguridad alimentaria mundial, ya que puede ser un vector de propagación de la resistencia a los antibióticos entre los animales y los humanos.

La problemática expresada por las organizaciones mencionadas anteriormente, ha sido estudiada gradualmente por la comunidad científica, la cual ha mostrado un interés público que ha ido progresando en las últimas dos décadas. Esto ligado al crecimiento, tanto nacional como internacional, en el consumo de estos productos antimicrobianos especialmente utilizados en la cría de animales.

En la Tabla 1 se muestra la declaración de venta de antimicrobianos emitida por el Servicio Agrícola y Ganadero (SAG) en el año 2015, para la base de datos de la Organización Mundial de Sanidad Animal (OIE) encargada del seguimiento del uso de agentes antimicrobianos.

Tabla 1: Declaración emitida por el SAG de venta de antimicrobianos 2015.

Clase de antimicrobiano	Cantidad total* (Kg)	Clase de antimicrobiano	Cantidad total* (Kg)
Aminoglucósidos	8931	Penicilinas	19859
Anfenicoles	425530	Pleuromutilinas	28338
Arsenicales	0	Quinizalinas	0
Cefalosporinas	478	Polipéptidos	10421
Fluoroquinolonas	7585	Sulfonamidas	12724
Glicopéptidos	0	Tetraciclinas	111128
Linconsamidas	28032	Otros	7803
Macrólidos	117803	Total (Kg)	778631
Nitrofuranos	0		

* Promotor de crecimiento y terapéutico. (Servicio Agrícola y Ganadero, 2015).

Sumada a la incesante demanda de antimicrobianos, los residuos que se producen en industrias que emplean animales en su producción, son utilizados para la remediación de suelos. La aplicación de estiércol contaminado con antibióticos es una práctica agrícola en Europa, Estados Unidos y otras partes del mundo. De este modo, los compuestos antibióticos se transfieren a suelos agrícolas (Figura 1 y Tabla 2).

Los ingredientes activos llegan a la capa superior del suelo, en el que cualquiera de ellos se puede acumular (Jacobsen y col., 2004), o puede ser lavados por las aguas superficiales, también pueden percolar a las aguas subterráneas (Lindsey y col., 2001; Kolpin y col., 2002; Bat y Aga, 2005) donde pueden afectar la salud humana y del medio ambiente (Boxall y col., 2003).

Tabla 2: Detección de antibióticos en suelo fertilizado con estiércol de cerdo (Schlusener y col, 2013).

País	Antibióticos	Concentración Máxima (μgKg^{-1})	Referencias
Estados Unidos	Sulfametazina	0,7	Shelver WL y col., 2010
Dinamarca	Clortetraciclina	20-30	Halling-Sorensen y col., 2005
Dinamarca	Tilosina A	25-50	Halling-Sorensen y col., 2005
Alemania	Tetraciclina	295	Hamscher y col., 2005
Alemania	Clortetraciclina	39	Hamscher y col., 2005
Alemania	Sulfametazina	2	Hamscher y col., 2005



Figura 1: Posibles vías de entrada de medicamentos veterinarios en el medio ambiente. (Boxall y col., 2003).

Los procesos de adsorción influyen fuertemente en el transporte, destino y biodisponibilidad de muchos contaminantes orgánicos en ambientes de suelos y sub-superficiales. Estudios demuestran que antibióticos como tetraciclinas interactúan fuertemente con minerales de arcilla y óxidos hidratados quedando retenidos en los suelos. (Figuerola y col., 2004; Kulshrestha y col., 2004; Figuerola y Mackay, 2005; Gu y Karthikeyan, 2005a).

Sin embargo, la materia orgánica (MO), especialmente en altas concentraciones, puede facilitar el transporte de contaminantes orgánicos en el suelo y en las aguas subterráneas aumentando así su movilidad (McCarthy y Zachara, 1989; Murphy y col., 1994). Así, la MO sería uno de los factores que promueven la adsorción de diversos compuestos que incluyen antibióticos tales como tetraciclinas, sulfonamidas y fluoroquinolonas en la matriz del suelo (Thiele-Bruhn y col., 2005), además de constituir una fase adsorbente importante para los contaminantes orgánicos en suelos (Schwarzenbach y col., 2002; Essington, 2004). La interacción entre la materia orgánica y el antibiótico produce una desactivación de la actividad farmacológica del antibiótico. Por esto, el estudio de la materia orgánica del suelo se hace tan importante.

Por otra parte, en estudios realizados con óxidos de hierro se ha encontrado que existe un mecanismo de formación de complejos de superficie entre oxitetraciclina con goetita y hematita, y pueden ser descritos por la interacción de las especies de aniones divalentes del antimicrobiano con la superficie del óxido, aumentando las interacciones de adsorción (Figuerola y Mackay, 2005). Otro estudio, muestra que se produce una fuerte interacción entre ciprofloxacino y óxidos hidratados de Fe y Al en condiciones de pH donde la forma de ion híbrido de ciprofloxacino es predominante, ya que se forman diferentes tipos de complejos de superficie entre ciprofloxacino y los dos óxidos (Gu y Karthikeyan, 2005b). Estudios donde se ha recubierto nanopartículas de magnetita con ácido húmico se ha observado un aumento en la adsorción, al ser comparado con nanopartículas de magnetita sin recubrir (Mevlut Bayrakci y col., 2014).

En consecuencia, con el fin de combinar el carácter multifuncional del ácido húmico (AH), así como esta capacidad de adsorción antes descrita, junto a las propiedades magnéticas y formación de complejos de las partículas de óxido de hierro, se pueden preparar compósitos a base de ácidos húmicos-óxidos de hierro con el objeto de estudiar su efecto en la dinámica de antibióticos en matrices naturales.

1.1.2 Antibióticos.

Un antibiótico en un sentido amplio es un agente quimioterapéutico que inhibe o suprime el crecimiento de microorganismos, tales como bacterias, hongos o protozoos, se pueden agrupar por su estructura química o por su mecanismo de acción. Los antimicrobianos se pueden dividir en diferentes sub-grupos como:

- Quinolonas.
- Tetraciclinas.
- β -lactámicos.
- Macrólidos.
- Sulfamidas.

Son moléculas complejas que pueden poseer diferentes funcionalidades dentro de la misma molécula, es decir, bajo diferentes condiciones de pH los antibióticos pueden ser catiónicos, aniónicos, neutros o Zwitteriones (Kümmerer, 2009).

Uno de los sub-grupos más utilizados en medicina veterinaria son las **quinolonas**, las cuales poseen estructuras bicíclicas heteroaromáticas, compuestas por un anillo piridona (con un ácido carboxílico en la posición 3 y un nitrógeno en la posición 1, el cual debe estar unido a una cadena lateral o cíclica R1) unido a un anillo aromático (Hassouan, 2006). Las diferencias estructurales radican tanto en el número y posición de los átomos de nitrógeno como en las cadenas laterales y la presencia de átomos de flúor en su molécula (fluoroquinolonas) (Peña y col, 2004).

En este trabajo se utilizó una fluoroquinolona, el Ciprofloxacino (CIPRO), su nombre IUPAC es Ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperazinil)-3-

quinolioncarboxílico). El Ciprofloxacino es el principal derivado de Enrofloxacino (ENRO) y se genera por la pérdida de un grupo N-etilo de ENRO, la estructura de CIPRO se muestra en la Figura 2. Este antimicrobiano corresponde a una quinolona de segunda generación que posee un amplio espectro, es uno de los antibióticos clínicos más utilizado en el mundo y según el Instituto de Salud Pública (ISP), CIPRO es el antibiótico más usado entre Junio del 2015 y Mayo del 2016, con 1.582.149 unidades vendidas en Chile.

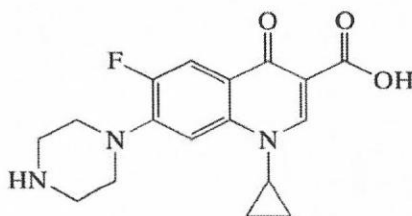


Figura 2: Estructura química de Ciprofloxacino (CIPRO).

En general, los residuos de antimicrobianos pueden provocar resistencia en los patógenos directa o indirectamente por transferencia de plásmidos de los no patógenos a los microorganismos patógenos (Wegener y col., 1998). Los residuos de antibióticos derivados y microorganismos resistentes pueden afectar a las funciones microbianas de la comunidad y del suelo natural e incluso pueden dañar a los animales y los seres humanos a través de la cadena alimentaria. Además, las infecciones por patógenos resistentes reducen la eficiencia de las farmacoterapias para los seres humanos y animales (Kennedy y col., 2000). Los residuos de antimicrobianos también pueden llegar a los cursos de agua, donde los posibles efectos incluyen: el desarrollo de resistencia a las bacterias acuáticas, toxicidad directa de la microflora y la microfauna y riesgos para la salud humana.

1.1.3 El Suelo y los Antibióticos.

El suelo es la parte más superficial de la litósfera y es el objeto de estudio de la Edafología, la cual lo define como ente natural organizado e independiente, con constituyentes, propiedades y génesis que son el resultado de una serie de factores activos (clima, organismos, relieve y tiempo) sobre un material pasivo (roca madre), éste se

encuentra formado por una mezcla de materia orgánica e inorgánica, además de agua y aire.

Su formación es un proceso que se ha llevado a cabo en una gran escala de tiempo, debido a que es una suma de procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren de forma lenta. Proviene de la roca madre la cual sufre la meteorización. Otros factores que determinan la formación del suelo son el clima, la temperatura y procesos químicos como la oxidación.

El suelo es un sumidero importante de contaminantes en el medio ambiente, puede actuar como una fuente de especies químicas para el medio ambiente acuoso, a través, de procesos de difusión, escurrimiento superficial o lixiviación (Thiele-Bruhn, 2003). Por lo tanto, es importante comprender los factores que controlan la movilidad de los compuestos antimicrobianos tanto en la superficie como en sub-superficie del suelo.

Los procesos de adsorción también son importantes, debido a la asociación de los antimicrobianos con partículas minerales y materia orgánica que determinará su transportabilidad mediante la escurrimiento superficial, la capacidad de lixiviación a través de los suelos y la movilidad en los acuíferos. En comparación con otros xenobióticos conocidos (por ejemplo, pesticidas, PAHs, PCBs), prácticamente no se encuentra información disponible sobre el destino ambiental de los compuestos antimicrobianos.

Estudios previos indican que ciprofloxacino tiene una alta afinidad para los suelos y se acumula principalmente en la capa superficial de éstos (Golet y col., 2003), sin embargo, sigue existiendo información limitada sobre los mecanismos de adsorción de ciprofloxacino con diferentes componentes del suelo. Nowara y col. en el año 1997, estudiaron la adsorción de varios derivados de fluoroquinolona, incluyendo ciprofloxacino, en los suelos y minerales de arcilla pura y se propuso que el enlace de cationes fue el principal mecanismo responsable de la adsorción de las fluoroquinolonas. Por otro lado, Lutzhoft y col. en el año 2000 observaron que la formación de complejos de fluoroquinolonas con ácido húmico era producido tanto por la partición de tipo hidrofóbico y las interacciones electrostáticas.

Con los antecedentes presentados anteriormente, queda de manifiesto la importancia del estudio de la adsorción de antimicrobianos (como el ciprofloxacino) en sustancias húmicas (SH) (como el ácido húmico (AH) y en óxidos de hierro (como la magnetita (Mt) y ferrihidrita (Fh)), ya que éstos forman parte fundamental del suelo, por un lado, en la materia orgánica en el caso de las SH y por otro lado, en las arcillas en el caso de los óxidos de hierro. Además del efecto sinérgico que podrían tener entre ellos. A continuación se presentan antecedentes generales de estos.

1.1.4 Óxidos de Hierro.

Los óxidos de hierro son uno de los principales componentes del suelo. Entre los óxidos de hierro se destacan: hematita (α -Fe₂O₃), maghemita (γ -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), ferrihidrita (Fe₅(OH)₈*4H₂O₃), goethita (α -FeOOH), entre otros. Estos compuestos pueden variar en sus características tales como morfología, tamaño y grado de cristalinidad, según las condiciones de formación de éstos (Cornell y Schwertmann, 2003).

- **Magnetita:** La magnetita es un óxido de hierro tipo espineta invertida que comúnmente se encuentra en suelos derivados de materiales volcánicos. Al contener en su estructura Fe⁺³, ubicado tanto en sitios tetraédricos como octaédricos y Fe⁺² en sitios octaédricos, tiene un comportamiento ferrimagnético, debido a que los momentos magnéticos de Fe⁺³ y Fe⁺² no se cancelan completamente, lo cual facilita su retiro del medio donde se encuentre actuando. Además en las cavidades que se forman por la distribución de sitios octaédricos y tetraédricos se pueden alojar microespecies.
- **Ferrihidrita:** La ferrihidrita, se caracteriza principalmente por ser un mineral de bajo grado de cristalinidad, además de ser un importante precursor de óxidos de hierro más estables y cristalinos. Su composición, especialmente respecto a OH y H₂O, parece ser variable.

- **Óxidos de Hierro y Antibióticos:** Estudios realizados por Sudipta Rakshit y colaboradores en el año 2013, demostraron que el antibiótico ciprofloxacino es adsorbido por nanopartículas de magnetita a través de reacciones de complejo de esfera interna, que implican la formación de enlaces químicos directos entre las moléculas de ciprofloxacino y la superficie de magnetita. Los principales grupos funcionales de ciprofloxacino que participan en el tipo de unión de esfera interna con la superficie de la nanopartícula son: amida (CONH_2), grupos fenólicos (OH) y amina ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). Sugiriendo con estos resultados, el potencial de la nanopartícula de magnetita como un excelente adsorbente para otros antibióticos. (Rakshit y col., 2013)

1.1.5 Materia Orgánica (MO).

La materia orgánica (MO) a pesar que es en promedio un 5% en suelos de uso agrícola, le confiere propiedades relevantes al sistema suelo, tales como: porosidad, fertilidad, permeabilidad y aireación. La importancia de estas propiedades se debe a que interfieren tanto en agricultura como en el medio en que se desarrolla, ya que influye en las propiedades físicas, químicas y actividad biológica que se producen, además relacionado con lo mismo, otras propiedades que entrega la MO son resistencia a la erosión, dinamismo, estabilidad térmica, amortiguación, depuración, mitigación del cambio climático por el intercambio de carbono, estabilidad en pH y sales, por el intercambio iónico. (Julca-Otiniano y col., 2006).

Entre los principales componentes de la MO se encuentran los constituyentes orgánicos, un conjunto complejo de sustancias constituidas por restos vegetales y organismos que están sometidos a un constante proceso de transformación y síntesis. Se presentan en cantidades inferiores a la fracción mineral y se dividen en **materiales vivos** (microbiota, mesobiota, macrobiota) y **materiales no vivos** (restos orgánicos frescos como tejidos vegetales y animales, excreciones de organismos, productos de descomposición y compuestos de síntesis). En éste último grupo se encuentra el **humus**, materia orgánica transformada y alterada, que constituye un conjunto muy

complejo de compuestos orgánicos coloidales de color oscuro sometidos a un constante proceso de transformación. Dentro del humus se encuentran las **sustancias húmicas** (SH), que son mezclas de restos orgánicos transformado biológicamente (Michael y col., 2001). Son consideradas como polielectrolitos biogénicos que poseen una estructura macromolecular con un gran número de grupos OH y COOH, y con amplio rango de pesos moleculares. Las SH se clasifican en **Ácidos Húmicos**, **Fúlvicos** y **Huminas**.

- **Ácido Húmico:** El ácido húmico (AH), se produce naturalmente por descomposición de residuos vegetales y es un tipo de materia orgánica biomacromolecular que se encuentra en el suelo. El AH (Figura 3) tiene una alta capacidad de interacción con diferentes tipos de especies debido a que contiene en su estructura múltiples funciones orgánicas (grupos carboxilo, fenoles, carbonilo, metoxilo, hidroxilo, amidas, fragmentos alifáticos, éter y amino) unidos covalentemente a un borde hidrófobo. (Bayrakci y col., 2014).

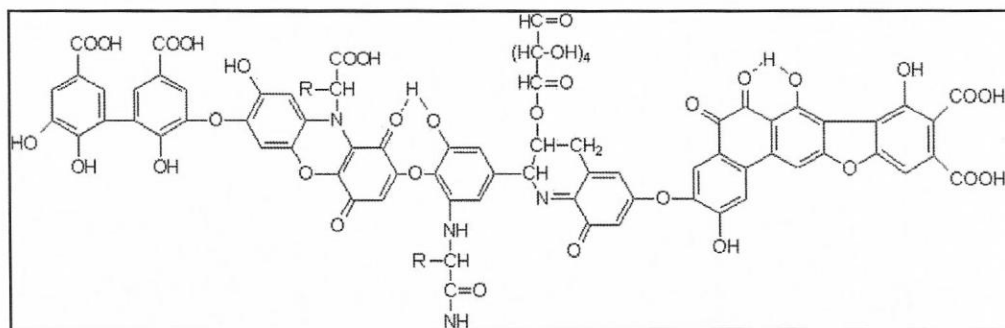


Figura 3: Modelo de la estructura del Ácido Húmico. (Stevenson, 1982).

Los AHs poseen una carga superficial variable dependiente del pH. Son insolubles a pH ácidos, a pH más básico los grupos ácidos liberan un ión hidrógeno, lo que da como resultado moléculas con carga negativa. Dado que los ácidos húmicos son solubles en medio alcalino, influyen en la migración de los cationes en el medio ambiente (Artinger y col., 2002) y, juegan un papel importante en la especiación, el transporte, y la deposición de compuestos que van desde los iones metálicos a compuestos lipófilicos (Tipping y col., 2002).

1.2 Antecedentes Específicos.

A continuación se describen los métodos de análisis que se utilizaron en este trabajo, en primer lugar los métodos electroanalíticos y a continuación una importante técnica de caracterización denominada Espectroscopía Mössbauer. También se presentan los modelos de adsorción utilizados en este Seminario de Título.

1.2.1 Métodos de Análisis.

Para medir la capacidad de adsorción de los materiales descritos anteriormente, es necesario elegir un método que permita garantizar la calidad de los resultados analíticos en estos estudios. En este trabajo se eligió un método electroquímico, voltametría cíclica, que permite evaluar electroquímicamente la concentración de CIPRO en el sobrenadante (Antilén y col., 2016).

1.2.1.1 Métodos Electroquímicos de Análisis.

La mayoría de los estudios en relación a la adsorción de materiales, se realizan por estudios de lotes o batch, donde se necesita un proceso de separación física de los materiales seguida de una determinación analítica. En la actualidad, la etapa de separación adsorbente-adsorbato se lleva a cabo mediante ultracentrifugación y/o filtración a través de membranas, por lo general 0,45 o 0,22 μm , seguido de un análisis de los contenidos en el sobrenadante (Mubarak y col., 2007). Sin embargo, los materiales que se utilizarán son conocidos por tener tamaños de partículas del orden nanométrico, la mayoría de ellos permanecerán en el sobrenadante, obteniéndose resultados analíticos erróneos, tanto en absorción atómica o HPLC. Todas las desventajas descritas anteriormente son solucionadas por métodos electroquímicos (Antilén y col., 2015).

En general, los métodos electroanalíticos se basan en las propiedades eléctricas de una disolución de analito cuando forma parte de una celda electroquímica. Una celda electroquímica de corriente continua consta de dos conductores eléctricos llamados electrodos. Para que circule una corriente en una celda es necesario que los electrodos se conecten externamente mediante un conductor metálico, que las dos disoluciones de

electrolito estén en contacto para permitir el movimiento de los iones de una a otra y que pueda tener lugar una reacción de transferencia de electrones en cada uno de los dos electrodos. En una celda electroquímica, el cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la reducción (Figura 4), mientras que el ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la oxidación (Skoog, 1992).

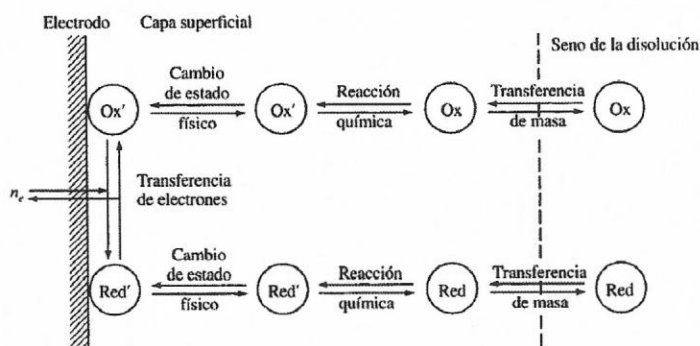
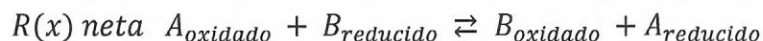
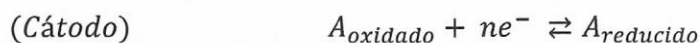


Figura 4: Etapas de la reacción que ocurre en el cátodo en un electrodo.

El agente oxidante capta electrones de una sustancia y se reduce, mientras que el agente reductor, cede electrones a otra sustancia y se oxida. La ecuación de un sistema redox es la siguiente:



La diferencia de potencial que se observa cuando se conectan dos semiceldas, se puede establecer, midiendo el potencial estándar de reducción (E°). Esto se logra conectando cada semicelda a un electrodo de potencial conocido, llamado electrodo de referencia.

Estos potenciales se calculan utilizando la ecuación de Nerst (1889), que a 25°C toma la siguiente expresión:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{(aC)^{\gamma} (aD)^{\delta}}{(aA)^{\alpha} aB^{\beta}} \quad /Ec. 1/$$



Donde a son las actividades de productos (numerador) y reactantes (denominador), y n es el número de electrones involucrados en la reacción de la semicelda.

Existen diversos métodos electroquímicos, en la Figura 5 se muestra un resumen de los más comunes.

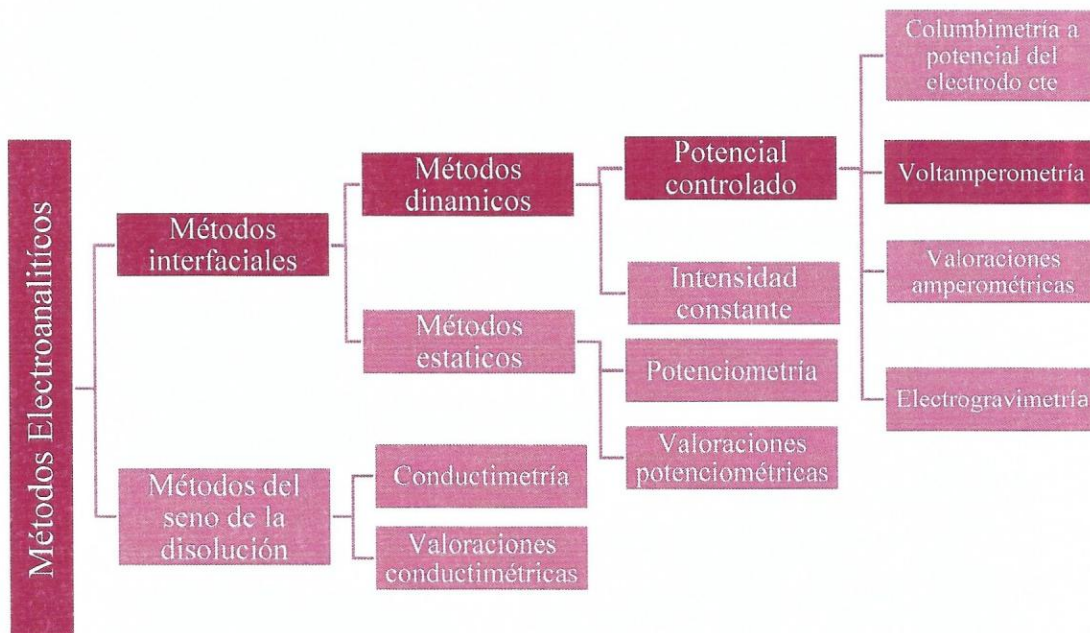


Figura 5: Diagrama resumen de los métodos electroquímicos más comunes.

La **voltamperometría** abarca un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información del analito, se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado en condiciones que favorezcan la polarización de un electrodo indicador o de trabajo, se basa en la medida de la intensidad de corriente que se desarrolla en una celda electroquímica en condiciones de polarización total de concentración. (Skoog, 1992) Dentro de la voltamperometría, se encuentra la voltamperometría cíclica (VC).

- **Voltamperometría cíclica:** En voltamperometría cíclica (CV) la variación de corriente en un electrodo estacionario pequeño colocado en una disolución no agitada, está provocada por una señal de potencial de forma triangular. Donde el potencial se barre linealmente desde un valor inicial de E_i hasta alcanzar un valor

E_b (potencial de inversión), en este punto se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar un potencial final E_f . Aunque el barrido de potencial frecuentemente se termina al final del primer ciclo (E_f). El registro, en respuesta a la perturbación, de la intensidad de corriente (I) en función del potencial aplicado se denomina Voltamperograma, que se puede observar en la Figura 6.

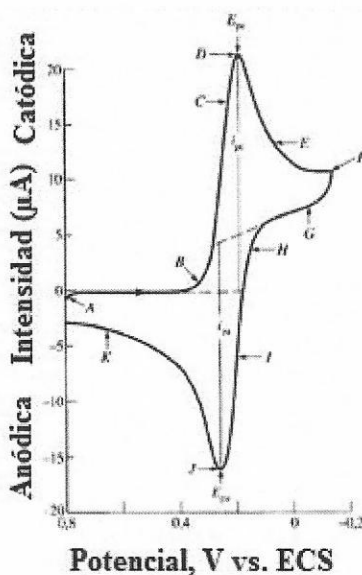


Figura 6: Voltamograma obtenido a partir de una señal de excitación triangular en VC.

1.2.1.2 Espectroscopía Mössbauer.

La Espectroscopía Mössbauer del elemento ^{57}Fe es una importante técnica que es capaz de distinguir cambios a niveles nucleares de los átomos de Fe. Esta propiedad permite diferenciar distintos tipos de compuestos, estado de oxidación y coordinación del hierro, efectos morfológicos y sustitución isomórfica (Vanderberghe, 1991), que se utiliza en la caracterización de Óxidos de Hierro. En este trabajo se utilizará para caracterizar los compósitos de Ácido Húmico recubierto con Óxidos de Hierro.

A modo de antecedentes generales de Espectroscopía Mössbauer se presentan los parámetros hiperfinos como: desplazamiento isomérico (δ) que se refiere al estado de oxidación y coordinación, el desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) concerniente al estado de

oxidación, coordinación, distorsión de la red, y el campo magnético hiperfino (B_{hf}) que se refiere a la estructura magnética, además de la temperatura de ordenamiento, tabulados en la Tabla 3 al mismo tiempo los Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de distintos Óxidos de Hierro en la Figura 7.

Tabla 3: Parámetros hiperfinos* de espectros Mössbauer a temperatura ambiente de distintos Óxidos de Hierro.

Mineral	Señal	B_{hf} (tesla)	$2\varepsilon_Q$ (mms^{-1})	δ (mms^{-1})	ΔEQ
Goethita	Sexteto Doblete	38,1	-0,28	0,37	0,55
Hematita	Sexteto	51,7	-0,20	0,36	
Ferrihidrita	Doblete 1 Doblete 2			0,37 0,38	0,6 0,9
Magnetita	Sexteto 1 Sexteto 2	49,1 46,0		0,28 0,66	
Maghemita	Sexteto	50,0			

* B_{hf} : Campo Hiperfino; $2\varepsilon_Q$: Desplazamiento cuadripolar; δ : Desplazamiento isomérico (relativo a αFe); ΔEQ : Desdoblamiento cuadripolar. (Vanderberghe, 1991).

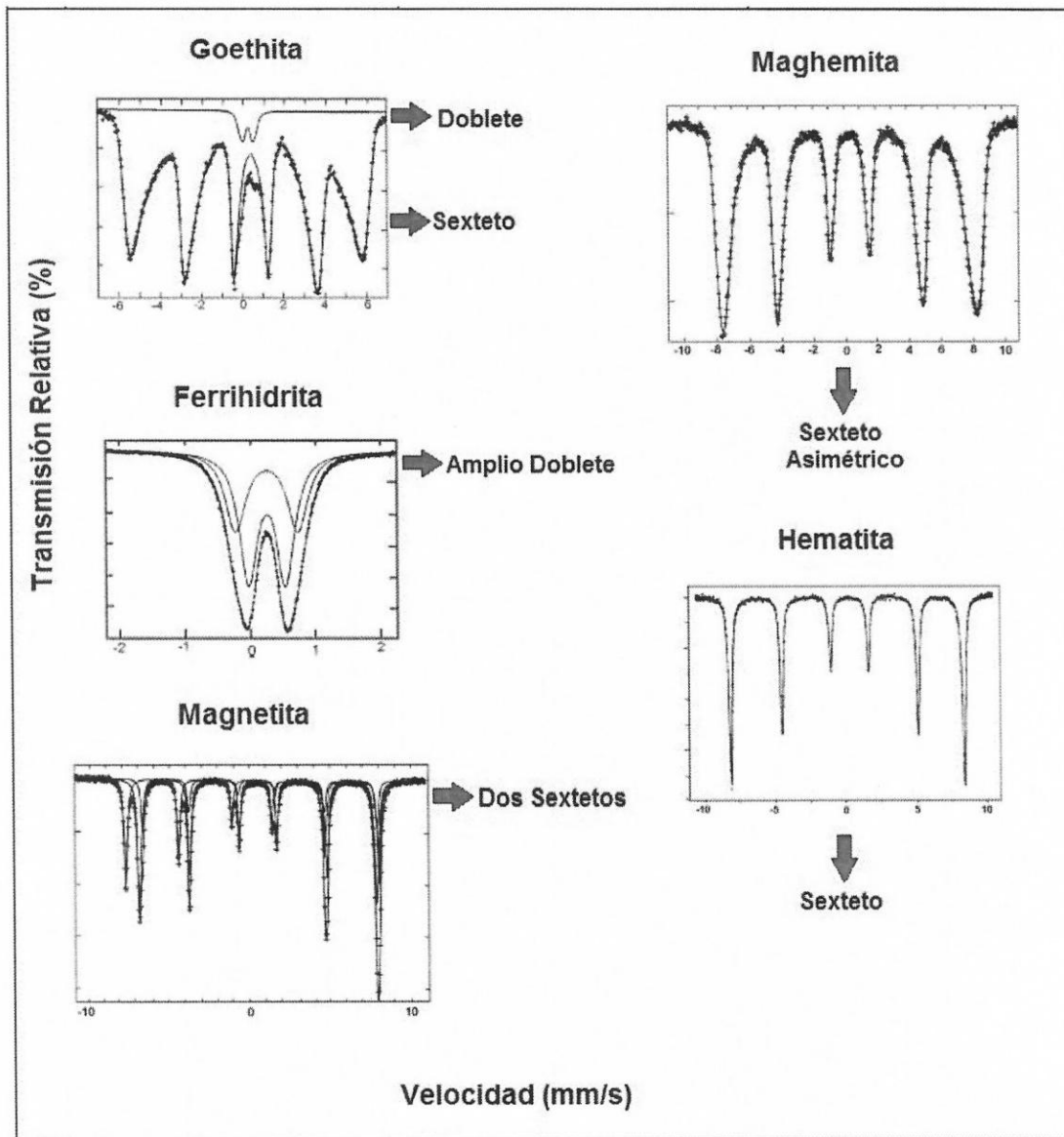


Figura 7: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de distintos Óxidos de Hierro.
(Vanderberghe, 1991)

1.2.2 Modelos de Adsorción.

Los modelos de adsorción buscan establecer una relación matemática para describir el proceso de adsorción que se está llevando a cabo, y determinar la capacidad de adsorción de un material en un determinado tiempo.

1.2.2.1 Cinéticas de Adsorción.

- **Cinética de pseudo-primer orden:** Lagergren en el año 1898, presentó una ecuación de velocidad de primer orden para describir el proceso cinético de la fase de adsorción líquido-sólido. Este modelo asume que un ion de soluto es adsorbido en un sitio de la superficie del adsorbente, como se observa en la siguiente ecuación:



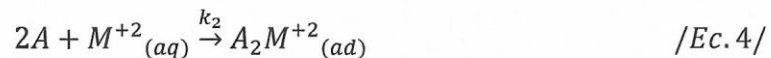
Donde A representa un sitio de adsorción vacío en el adsorbato, $M^{+2}_{(aq)}$ es el analito, y k_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden.

Luego de integrar la ecuación de velocidad cinética para este modelo se reordena de la siguiente forma:

$$\log(q_m - q_t) = \log q_{m\ cal} - \frac{k_1}{2,303} t \quad /Ec. 3/$$

Donde k_1 es una combinación de la constante de adsorción k_a y la constante de desorción k_d , y $q_{m\ cal}$ corresponde a la cantidad máxima adsorbida, la cual es determinada al aplicar el modelo. Si $q_{m\ cal}$ y q_m coinciden el modelo podrá dar una descripción perfecta de los datos experimentales (Cáceres y col., 2013; Qiu y col., 2009).

- **Cinética de pseudo segundo orden:** Ho en el año 1995, describe un proceso de cinética de adsorción de iones metálicos divalentes en turba, en el que la unión química entre los iones metálicos divalentes y grupos funcionales polares en la turba, son responsables de la capacidad de intercambio catiónico de la turba. Este modelo postula que la adsorción de soluto se produce en dos sitios de la superficie disponibles del adsorbente y se consigue el mejor ajuste de acuerdo a la expresión:



Luego de la integración de la ecuación de cinética de adsorción de pseudo segundo orden, la ecuación de velocidad cinética está dada por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(q_{m\ cal})^2 k_2} + \frac{1}{q_{m\ cal}} t \quad /Ec. 5/$$

La constante de velocidad observada de la ecuación de pseudo-segundo orden k_2 es una función compleja de la concentración inicial del soluto. Este gráfico lineal puede ser descrito como un proceso de quimisorción (Farmer y Fraser, 1977).

1.2.2.2 Isotermas de Adsorción.

- **Modelo de Langmuir:** Este modelo fue desarrollado por Irving Langmuir en el año 1918. La isoterma de Langmuir considera como supuesto principalmente que cada sitio de adsorción acepta solo una molécula y se disponen en forma de monocapa.

La ecuación propuesta por Langmuir se aplica para adsorción física y química, y tiene la siguiente expresión matemática:

$$q = \frac{q_m * K_L * C}{1 + C * K_L} \quad /Ec. 6/$$

Dónde q representa la cantidad de analito adsorbido (mg/g), q_m la capacidad máxima de adsorción (mg/g), K_L es la constante de Langmuir y por ultimo C que corresponde a la concentración de soluto en el equilibrio (mg/L).

- **Modelo de Freundlich:** Este modelo se considera al adsorbente energéticamente es heterogéneo, es decir la superficie es rugosa lo que indica que los sitios activos de adsorción no poseen la misma actividad y la adsorción no se da necesariamente en forma de monocapa. El modelo se basa en una adsorción únicamente física donde predominan enlaces tipo Van der Waals, puentes de hidrógeno y enlaces dipolo-dipolo (Yapar, 2004).

La ecuación propuesta por Freundlich es una distribución exponencial con dos constantes donde K_F representa la capacidad del adsorbente y n es una medida de afinidad entre adsorbente y adsorbato. (Freundlich, 1924)

Su expresión matemática es:

$$q = K_F * C^{1/n_F} \quad /Ec. 7/$$

En donde q es la concentración de soluto adsorbido (mg/g), K_F es la constante de afinidad de Freundlich que indica la capacidad de adsorción y la afinidad del adsorbato por el adsorbente y C es la concentración de soluto en el equilibrio (mg/L). Finalmente $1/n_F$ es una constante que representa la velocidad de saturación del adsorbato. Donde $1/n_F$ siempre presenta un valor positivo y se relaciona con la intensidad de adsorción. Este valor es adimensional e indica si la adsorción es irreversible, favorable o desfavorable dependiendo si el valor de $1/n_F$ es igual a 0, menor a 1 o mayor a uno respectivamente.

- **Modelo Langmuir-Freundlich:** Los modelos de Langmuir y Freundlich se pueden combinar para dar la ecuación compuesta de Langmuir-Freundlich (L-F):

$$q = \frac{q_m(C)^n}{K_d + (C)^n} \quad /Ec. 8/$$

Donde K_d es la constante de afinidad aparente de equilibrio, que incluye contribuciones K_2/K_1 , K_1 es la constante de velocidad de adsorción, K_2 es la tasa constante de disociación, y n es el coeficiente de Langmuir-Freundlich. Este valor n también puede ser empleado como un coeficiente empírico, que representa el tipo y el grado de cooperatividad presente en la interacción de unión (Sharman y Agarwal, 2001). La constante K_d se relaciona con la afinidad de adsorción, combinando el significado de K_L y K_F incluido en los modelos de Langmuir y Freundlich, respectivamente. Esto es así porque el modelo L-F se convierte en el modelo de Langmuir cuando $n = 1$ y se reduce a un modelo de tipo Freundlich cuando $Kd \gg (C)^n$.

1.3 Hipótesis.

La modificación de un Ácido Húmico por recubrimiento con un Óxido de Hierro (Magnetita o Ferrihidrita) genera un aumento en la adsorción, permitiendo obtener un material que potencialmente se podría aplicar como remediador ambiental de suelos contaminados con antibióticos.

1.4 Objetivos.

1.4.1 Objetivo General.

Preparar compósitos a base de Ácidos Húmicos y Óxidos de Hierro y evaluar el efecto de estos materiales en la dinámica de antibióticos en la matriz solución-suelo.

1.4.2 Objetivos Específicos.

1. Extraer Ácido Húmico de un suelo de origen volcánico.
2. Preparar y caracterizar compósitos a base de ácidos húmicos naturales y óxidos de hierro (Ferrihidrita y Magnetita).
3. Evaluar eficiencia del sistema Ácido Húmico / Óxido de Hierro en la adsorción de antibiótico mediante Isotermas de Adsorción.

II. MATERIALES Y MÉTODOS.

2.1 Materiales.

- ✓ Suelo volcánico.
- ✓ Navecillas para masar.
- ✓ Frascos plásticos (125 mL, 500 mL).
- ✓ Frascos plásticos de boca ancha. (500 mL, 1000 mL).
- ✓ Botellas de vidrio ámbar de 5, 10 y 1000 mL.
- ✓ Espátulas.
- ✓ Tubos de centrifuga de 250 mL.
- ✓ Vasos de precipitado en un rango de 10-1000 mL.
- ✓ Matraces de aforo en el rango de 10 a 1000 mL.
- ✓ Micropipetas de 20-1000 μ L y 10 mL.
- ✓ Puntas plásticas para micropipetas.
- ✓ Jeringas plásticas desechables de 5 y 10 mL.
- ✓ Probetas de vidrio en un rango de 10-1000 mL.
- ✓ Propipeta 20 mL.
- ✓ Bolsas de diálisis.
- ✓ Bandejas de plástico.
- ✓ Palangana.
- ✓ Regla de 30 cm.

2.2 Equipos.

- ✓ Balanza analítica Shimadzu, modelo AUX 120 EQUILAB y Mettler AE 100.
- ✓ pHmetros HANNA, modelo ph 100 Arquimed y Ezodo, modelo PL-600.
- ✓ Centrifuga MARTIN CHRIST.
- ✓ Agitadores orbitales, modelos Orbital Shaker Hilab innovation systems y Unimax 1010 Hedolph.
- ✓ Potenciostato CH Instruments, modelo 620D.
- ✓ Vibrador Ultrasónico BRANSON, modelo AEK 6.

- ✓ Vortex Heidolph, modelo Reax top.
- ✓ Baños termorregulador, modelo memmert EQUILAB.
- ✓ Biodestilador de Agua.
- ✓ Magnómetro portátil.
- ✓ Agitador recíproco New Bruswich Scientific.
- ✓ Espectrofotómetro de transmisión convencional.
- ✓ Estufa memmert modell 100-800.
- ✓ Conductivímetro, modelo WTW 521.
- ✓ Zeta Meter, modelo 4.0.
- ✓ Purificador de agua por osmosis inversa en 6 etapas Water In.

2.3 Reactivos.

- ✓ Agua destilada.
- ✓ Agua bidestilada.
- ✓ Agua desionizada grado Milli-Q.
- ✓ Ácido Clorhídrico (HCl), Merck p.a., 37%.
- ✓ Ácido Fluorhídrico (HF), Merck p.a., 40%.
- ✓ Hidróxido de Sodio (NaOH), Merck p.a., 56,11 g/mol.
- ✓ Hidróxido de Potasio (KOH), Merck p.a., 56,11 g/mol.
- ✓ Nitrato de Plata (AgNO₃), Merck p.a., 169,87g/mol.
- ✓ Nitrato de Potasio (KNO₃), Merck p.a., 101,11 g/mol.
- ✓ Nitrato de Hierro (III) nonahidratado (Fe(NO₃)₃*9H₂O), Merck p.a., 403,95 g/mol.
- ✓ Sulfato de Hierro (II) heptahidratado (FeSO₄*7H₂O), Merck p.a., 278,02 g/mol.
- ✓ Potasio DiHidrógeno Fosfato (KH₂PO₄), Merck p.a., 136,09 g/mol.
- ✓ Ciprofloxacino (C₁₇H₁₈FN₃O₃), grado HPLC, Sigma Aldrich, 331,34 g/mol.
- ✓ Ácido nítrico (HNO₃) 10% Suprapur® Merck.

2.4 Métodos.

2.4.1 Suelo Diguillín (DIG).

Se eligió un suelo chileno derivado de materiales volcánicos, que corresponden a un Andisol, denominado Diguillín (DIG) el cual se encuentra en la zona sur de nuestro país. La muestra de suelo DIG se recolectó en Julio del 2013 a 36° 53' Latitud Sur y 72° 10' Longitud Oeste (Figura 8), de un sector no sometido a fertilización. La profundidad de muestreo fue de 0-20 cm, se tamizó a 2 mm y se guardó a capacidad de campo.

El suelo Diguillín presenta una mineralogía dominada por alofán, aluminosilicato de bajo grado de cristalinidad. (Escudey y col, 2001a). En la Tabla 4 se muestran las características del suelo DIG de esta recolección, que fue previamente caracterizado, donde se destacan los parámetros de humedad, contenido de materia orgánica, pH, conductividad eléctrica y capacidad de intercambio catiónico. (Sandoval, 2014).

Tabla 4: Características Suelo Diguillín.

Parámetros	DIG
Humedad (%)	44,90
MO (%)	12,50
pH-KCl	5,62
pH-H ₂ O	6,18
CIC (cmol(+)/kg)	11,38
PESC	5,90
CE (mS/cm)	0,22



Figura 8: Imagen satelital del lugar de muestreo suelo DIG.

2.4.2 Extracción de Ácido Húmico.

La extracción de Ácido Húmico se realizó a través del método recomendado por IHSS (International Humic Substance Society). A continuación se describen las etapas por días de la aislación de AH desde la muestra de suelo.

- ✓ **Día 1:** En un vaso de precipitados plástico de 100 mL previamente tarado, se masó 15 g de muestra de suelo DIG. La muestra se trasvasijó a un tubo de centrifuga de 250 mL, se enjuagó el vaso con agua destilada para retirar los restos de suelo que pueden quedar en las paredes, y se agregó al tubo de centrifuga para humedecer el suelo. Luego, se ajustó el pH a valores entre 1,0 y 2,0 con Ácido Clorhídrico (HCl) 1 mol/L. Posteriormente por cada 1 g de muestra se adicionó 10 mL HCl 0,1 mol/L (150 mL en total). Se agitó la suspensión durante una hora a 210 rpm, y luego se centrifugó durante 20 minutos para descartar el sobrenadante, el cual corresponde a Ácidos Fúlvicos (AF). El sólido precipitado se neutralizó con Hidróxido de Sodio (NaOH) 1 mol/L hasta pH 7,0. Una vez realizado el ajuste del pH, bajo atmósfera de N₂ se adicionaron 10 mL de NaOH 0,1 mol/L por gramo de muestra de suelo. Se agitó la solución por 4 horas a 210 rpm, manteniéndola todo el proceso bajo atmósfera de N₂ y finalmente se dejó sedimentar toda la noche.
- ✓ **Día 2:** Se centrifugó durante 20 minutos, luego se separó el sobrenadante del sólido. El sólido se descartó y el sobrenadante, que es el que contiene el AH, se transfirió a otro tubo de centrifuga de 250 mL, el cual se acidificó con HCl 6 mol/L hasta pH 1,0. Finalmente nuevamente se dejó decantar AH por toda la noche.
- ✓ **Día 3:** Se descartó el sobrenadante y el AH precipitado se disolvió con un volumen mínimo de Hidróxido de Potasio (KOH) 0,1 M bajo N₂, luego se adicionó KCl sólido hasta que se obtuvo una concentración de 0,3 mol/L. Se centrifugó para remover los sólidos suspendidos (AF) y los AHs se precipitaron nuevamente adicionando HCl 6 mol/L hasta pH 1,0 con agitación constante para luego dejar reposar por una noche.

- ✓ **Día 4:** Después de centrifugar, se descartó el sobrenadante y se suspendió el AH precipitado con una solución de 0,1 mol/L HCl/0,3 mol/L HF, con el fin de eliminar restos de arcillas, agitando por toda la noche.

- ✓ **Día 5:** Luego de centrifugar se transfirió el precipitado a bolsas de diálisis y se lavó con agua destilada hasta que el agua indicó un resultado negativo de presencia de Cl⁻ realizando el test con AgNO₃. Finalmente una parte del AH dializados se secó en la estufa a 40°C por 48h.

En la Figura 9 se muestra un esquema resumen del procedimiento para la extracción del ácido húmico descrito anteriormente.

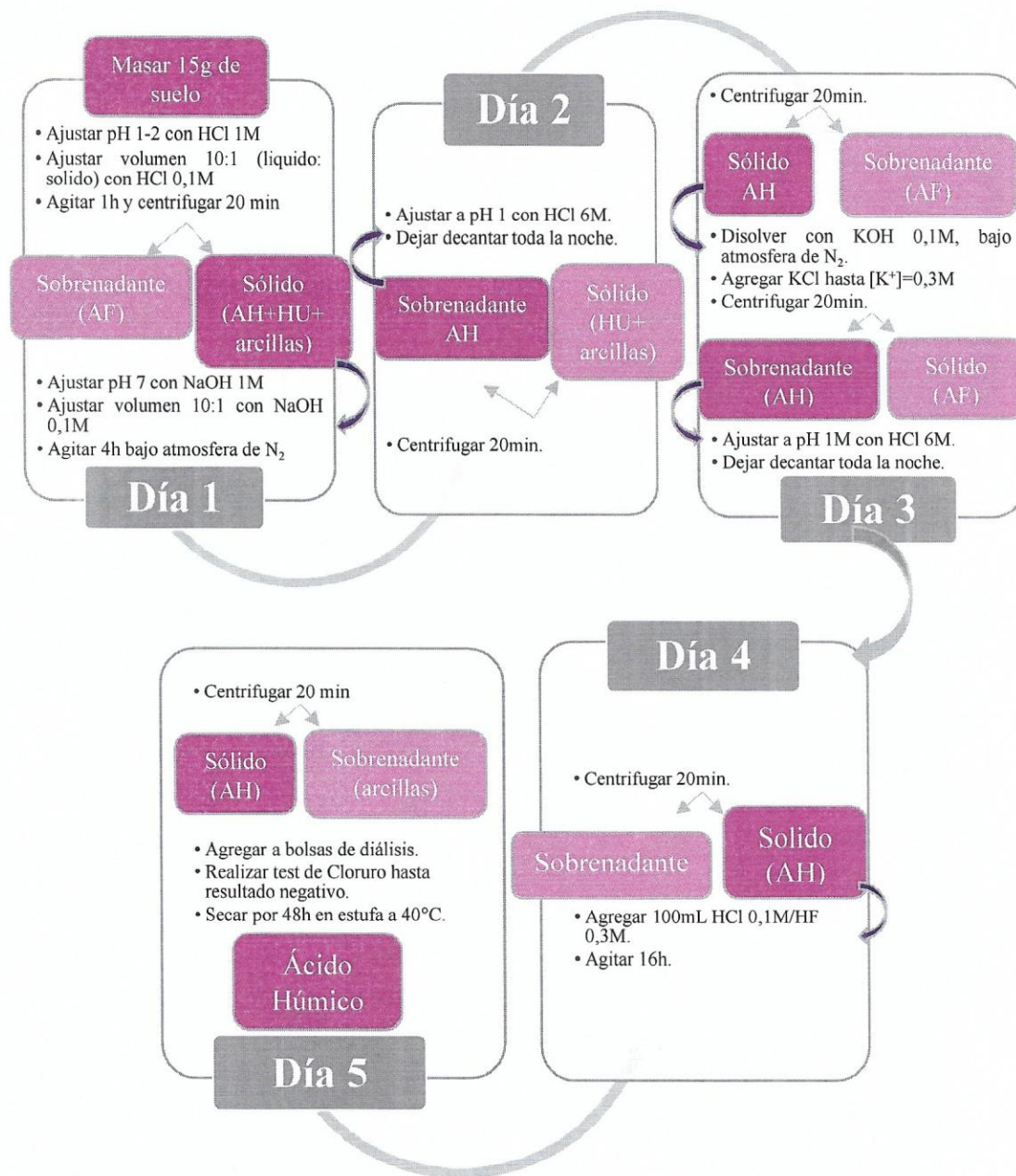


Figura 9: Esquema resumen de metodología utilizada para la extracción de ácido húmico.

2.4.3 Preparación de Compósitos AH-OFe.

El recubrimiento de ácido húmico con óxidos de hierro se realizó con el método descrito por Cornell & Schwertmann (2000), brevemente se describe la preparación de los dos sistemas.

2.4.3.1 Preparación de Compósito AH/Magnetita (AH-Mt).

La preparación de compósito, consiste en recubrir el Ácido Húmico natural con Magnetita sintética. Como se mencionó anteriormente la síntesis de la magnetita se basó en el método descrito por Cornell & Schwertmann (2000), con algunas modificaciones. Se disolvió una sal de Hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en 150 mL de agua bidestilada contenida en un balón que se encontraba sumergido en un baño de agua a 90°C . El agua bidestilada es previamente burbujeada con N_2 gaseoso, se mantuvo constante el flujo durante la reacción. Posteriormente, se disolvieron Nitrato de Potasio (KNO_3) e Hidróxido de Potasio (KOH) en 60 mL de agua bidestilada; la solución obtenida, se agregó por goteo al balón. Una vez transcurrido 15 minutos de la síntesis se agregó el Ácido Húmico.

2.4.3.2 Preparación de compósito AH/Ferrihidrita (AH-Fh).

Para recubrir el Ácido Húmico natural con Ferrihidrita sintética. Se realizó la síntesis de Ferrihidrita utilizando el método propuesto por Cornell & Schwertmann (2000) con algunas modificaciones que se detallan a continuación. Se masaron 8 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que se aforaron a 100 mL con agua bidestilada y se hicieron reaccionar con 50 mL de KOH 1M, agitando vigorosamente durante 5 minutos, luego se le agregó por medio de titulación y con control de pH KOH 1M y 0,1M, hasta la formación de un precipitado de color rojo oscuro característico de la Ferrihidrita, una vez observado la aparición de este precipitado se agregó 5 g del AH extraído. La suspensión obtenida se dejó decantar, se retiró el agua en exceso y posteriormente se lavó con agua bidestilada a través de diálisis.

2.4.4 Caracterización de Compósitos AH/OFe.

2.4.4.1 Espectroscopía Mössbauer.

La caracterización de los sistemas AH/OFe se realizó por medio de Espectroscopía Mössbauer.

El análisis Mössbauer se realizó en un espectrofotómetro de transmisión convencional con aceleración constante, utilizando una fuente radioactiva de ^{57}Co de ~ 50 mCi, inserto en una matriz de Rh. Los experimentos se realizaron a 298 K y a 20 K, el desplazamiento isomérico está referido a una lámina de $\alpha\text{-Fe}$. Los datos se recopilaron en una tarjeta ORTEC MCS, junto con un procesador IBM. Los datos se trataron a través del programa computacional NORMOS[®].

2.4.4.2 Medida Magnetométrica.

Estas mediciones se realizaron en los materiales de magnetita, AH y AH-Mt en un magnetómetro portátil, diseñado y construido por Coey y col en el año 1999. Las muestras a medir se pasaron en caída libre a través de dos magnetos, los cuales tienen un campo magnético constante de 0,3 Tesla ($T = \text{Kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-1}$). Para la calibración se utilizó una lámina de níquel de masa conocida y un blanco que contiene algodón en el porta muestra. Los valores de magnetización que se obtuvieron ($n=30$) por el equipo se promediaron y se dividieron por la masa en mg de la muestra. Finalmente, se obtuvo el valor de saturación magnética, expresado en $\text{J T}^{-1}\text{kg}^{-1}$.

2.4.4.3 Tamaño de Partícula.

Se midió distribución de tamaño de partícula a través del método basado en la Ley de Stokes (Price 1962), que relaciona la velocidad de sedimentación con el diámetro de las partículas.

Se masó 1 g de la muestra y se transfirió a una probeta de 100 mL, agregando agua bidestilada. Se utilizó una probeta con agua bidestilada como blanco, al cual se le midió la temperatura en el momento de extraer la fracción requerida.

Para obtener la fracción $< 20 \mu\text{m}$, se agitó la probeta y se dejó en reposo durante 5 min. Posteriormente se extrajeron 10 mL de suspensión a una profundidad de 11,9 cm (24°C) desde la superficie de la suspensión. Se transfirió la alícuota a un vaso de 15 mL y se seca en estufa a 105°C .

La fracción $< 2 \mu\text{m}$, se obtuvo después de 5 $\frac{1}{2}$ h. Posteriormente, se extrajo 10 mL de suspensión a una profundidad de 8,0 cm desde la superficie de la suspensión. Se transfirió la alícuota a un vaso pp de 15ml y se llevó a estufa para secar a 105°C .

El resto de las muestras que quedó en las probetas se transfirió a cápsulas de porcelanas que son secadas en estufa a 105°C .

Para corroborar la existencia de partículas menor a 10 nm se ocupó un segundo método, que se basa en el movimiento browniano de las partículas, en el que la dispersión de luz dinámica en las partículas finas y las moléculas que se encuentran en movimiento térmico aleatorio constante, difunde a una velocidad relacionada a su tamaño. Por lo que las partículas más pequeñas tendrán una difusión más rápida que las partículas más grandes.

Para esta medición se ocupó el equipo Zetasizer, el cual posee control de temperatura en toda su cadena de medición, también posee un láser, que ilumina las partículas donde se observa la fluctuación de la intensidad de dispersión en un ángulo específico con un tiempo, todo esto se detecta por un detector de fotodiodo de avalancha (APD). Los cambios de intensidad se analizaron con una cámara digital que genera una función de correlación, donde la curva es analizada para dar el tamaño y distribución de tamaño de las partículas.

2.4.4.4 Determinación de la Carga Superficial.

Se midió carga superficial por micromigración electroforética en un equipo Zeta Meter 4.0. Para las mediciones se utilizaron suspensiones de aproximadamente 10 mg de muestra (Fh y AH-Fh) en 200 mL de agua destilada con 2 mL KNO_3 0,1 mol/L. Se realizaron 10 medidas del potencial Z con respecto al pH de la suspensión y luego se calculó el promedio para cada pH.

2.4.5 Ensayos de Adsorción.

Para determinar la capacidad de adsorción de los materiales analizados se desarrollaron ensayos de adsorción por medio de cinéticas e isothermas, para esto se utilizó voltametría cíclica, que permite evaluar electroquímicamente la concentración de CIPRO en el sobrenadante método descrito por Antilén y col. (2016).

2.4.5.1 Disoluciones.

- ✓ **Buffer Fosfato pH 7:** Se preparó a partir de la mezcla de 250 mL de una solución 0,1 mol/L de fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4) con 145,5 mL de una solución 0,1 mol/L de hidróxido de sodio (NaOH) que se aforó a 500 mL con agua grado Milli Q, luego se ajustó a pH = 7,0 con gotas de NaOH 0,1 mol/L.
- ✓ **Disolución estándar de Ciprofloxacino 0,005 mol/L:** La disolución de ciprofloxacino (CIPRO) fue preparada diariamente, se masó 16,6 mg del fármaco Sigma-Aldrich y se aforó con una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 0,01 mol/L en un matraz de 10 mL. A partir de la disolución estándar se preparó todas las disoluciones de CIPRO en el intervalo de concentración de $3,0 \times 10^{-5}$ mol/L a $3,0 \times 10^{-4}$ mol/L donde se utilizó el buffer fosfato pH 7 como disolvente, con esta disolución se mantuvo constante la fuerza iónica y el pH durante todos los experimentos.

2.4.5.2 Estudios Electroquímicos.

Todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en un Potenciostato CH Instruments, modelo 620D en un sistema compuesto por una celda de vidrio de tres compartimientos / tres electrodos, bajo una atmósfera de argón de alta pureza. El electrodo de trabajo que se utilizó fue un electrodo de Carbono Vítreo, el cual se debe limpiar luego de cada medición con una suspensión de alúmina de 0,3 μm , puliendo sobre una felpa y luego se enjuagó con agua destilada y con agua grado milli q. Por otro lado se utilizó como electrodo auxiliar un alambre de Platino. Todos los potenciales citados en este trabajo

hacen referencia a un electrodo de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl). Todas las soluciones se prepararon y posteriormente se burbujearon con Argón durante 20 min.

2.4.5.3 Cinéticas de Adsorción.

Mediante cinéticas de adsorción se determinó el tiempo de equilibrio necesario, se hizo una suspensión de 10 mg del material (Fh, AH DIG, AH-Fh y Mt) en una solución que contenía una concentración 3×10^{-4} mol/L de CIPRO, en un intervalo de tiempo de 0,5 a 180 min. La concentración de CIPRO (C_e) se determinó con la curva de calibración que se obtuvo anteriormente, luego las concentraciones que se obtuvieron en función del tiempo (C_t) fueron ajustadas a modelos cinéticos de adsorción de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

2.4.5.4 Isotermas de Adsorción.

Para desarrollar las isotermas de adsorción se añadió 10 mg de cada material (Fh, AH DIG extraído y AH-Fh), a cada celda que contenía 10 mL de solución de CIPRO en el intervalo de concentración de 3×10^{-5} mol/L a 3×10^{-4} mol/L, se burbujeeó Argón durante un tiempo de equilibrio de 2 h. Luego, la concentración es determinada a partir del pico de oxidación que se obtuvo en el voltamograma, el que corresponde a la concentración de CIPRO que permanece en solución, la cual no fue adsorbida por el material. Para el cálculo de esta concentración se utilizó la curva de calibración que se realizó anteriormente.

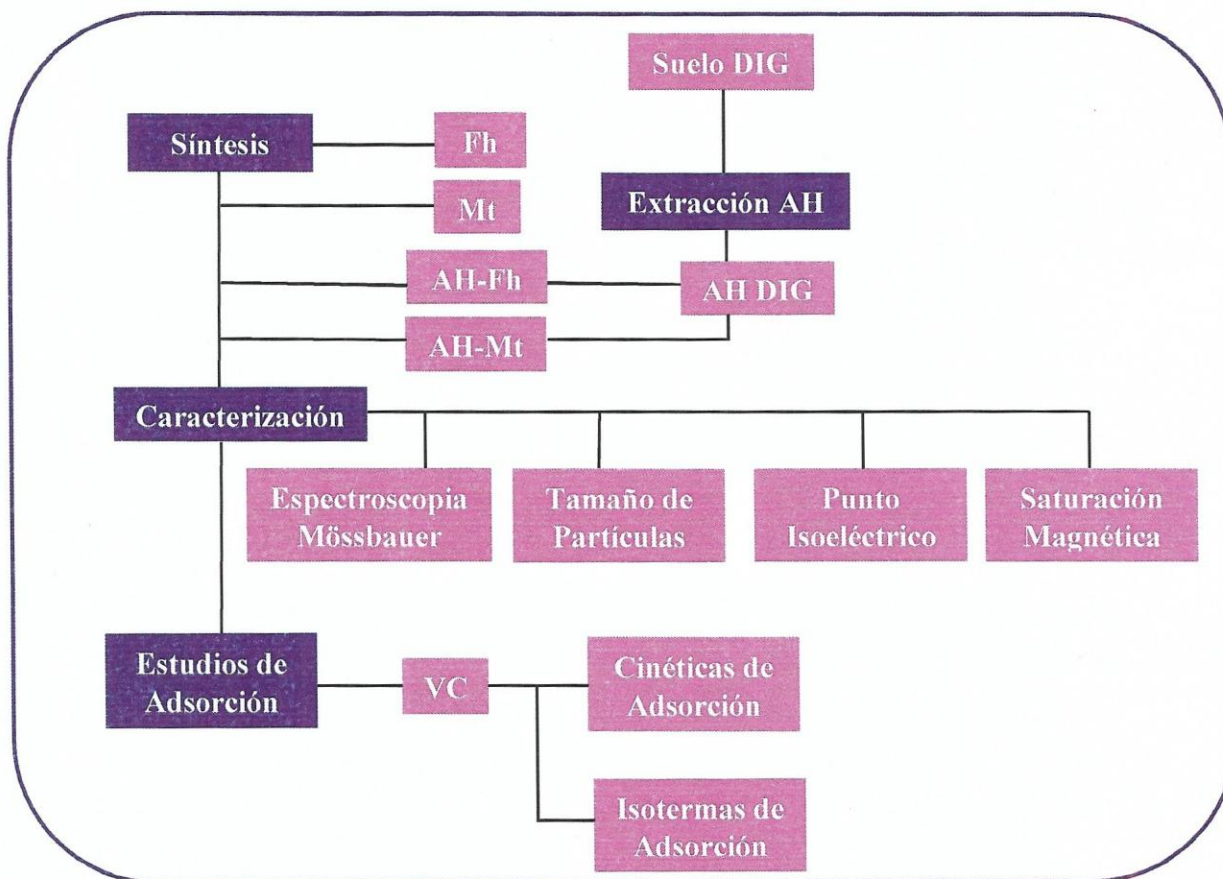


Figura 10: Diagrama de flujo resumen de metodología utilizada.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Extracción de Ácido Húmico.

La extracción de AH desde el suelo DIG se hizo en un total de 5 semanas. En la Tabla 5 se muestra la masa total obtenida en este tiempo, además del rendimiento a partir de la masa de suelo utilizada y el rendimiento a partir del porcentaje de materia orgánica que presenta el suelo Diguillin (12,5%).

Tabla 5: Resultados de masa total obtenida y rendimientos para cada semana de extracción AH DIG.

Tiempo Extracción (Semanas)	Rendimiento en base a masa de suelo (%)	Rendimiento en base a MO (%)
5	1,01	8,05

Considerando una extracción de 12,5% de materia orgánica en el suelo, debido a que el suelo tiene otros componentes, como las arcillas, y el AH estaría dentro de este 12,5%. Por lo tanto, en la Tabla 5 el 1,01% sería el porcentaje de AH que existe en los 15 g de suelo DIG y por otro lado, el 8,05% es el porcentaje de AH que existe dentro del porcentaje de MO que posee el suelo utilizado. Esta extracción al ser comparada con otras extracciones realizadas a distintos tipos de suelos en trabajos anteriores (Sandoval, 2014), se observa que el suelo DIG posee un mayor rendimiento que el suelo Collipulli, considerando que tiene un menor porcentaje de rendimiento de AH (1,1 %), debido a que, este suelo tiene menor porcentaje de MO (10,5%).

3.2 Síntesis de Óxidos de Hierro.

Se realizaron estudios previos para establecer los parámetros óptimos en los que se debe realizar el recubrimiento del ácido húmico con los óxidos de hierro.

Estos estudios previos se realizaron con los dos óxidos de hierro, ferrihidrita y magnetita.

3.2.1 Ferrihidrita (Fh).

La síntesis de Ferrihidrita (Fh) se realizó siguiendo el método descrito por Cornell & Schwertmann (2000) con algunas modificaciones y controlando que el pH durante el proceso de síntesis, el que no debe ser mayor que 7, con el objeto de que posteriormente se pueda utilizar esta síntesis en el recubrimiento del AH y no presente problemas de solubilidad. En la síntesis realizada se obtienen 1,70 g de Fh con un rendimiento de 84,93%.

En la Figura 11 el gráfico (A) corresponde a una curva de valoración realizada en la síntesis de Fh, donde en el eje de las abscisas se indica el volumen de KOH (1 mol.L⁻¹ y 0,1 mol.L⁻¹) agregado en la síntesis y por otro lado el eje de las ordenadas nos muestra el pH obtenido. En el gráfico (B) se observa la conductividad medida durante los días de lavado del material a través de diálisis.

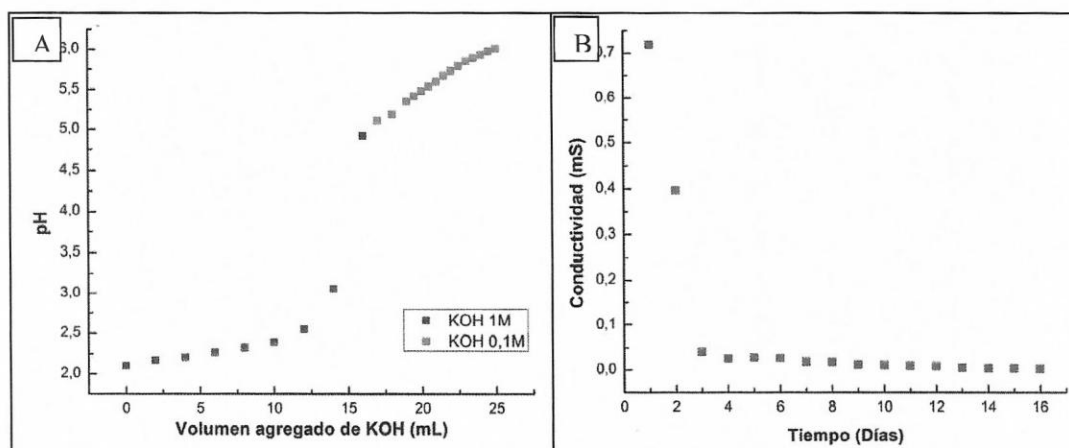


Figura 11: Gráficos de la curva de valoración obtenida en la síntesis de Fh (A) y de la conductividad en función del tiempo para el lavado de Fh por diálisis (B).

En la Figura 11 (A) se puede inferir que el punto de pre-equivalencia corresponde al Fe⁺³ (catión ácido), que al reaccionar con el agua, primero forma un complejo acuoso y luego reacciona con un hidroxilo del agua liberando un ion hidronio, por esta interacción es que se observa un pH ácido, en seguida, en el punto de equivalencia se iguala la cantidad de hierro que existe en solución con el KOH agregado, formándose el hidróxido de hierro, además existe una sal neutra KNO₃, que se observa por la inflexión significativa de la

curva. Por último, en la post-equivalencia se observa el exceso de KOH agregado. Por otro lado, de la Figura 11 (B) se puede inferir que a los 7 días ya se puede retirar el material de las bolsas de diálisis, ya que no existe una mayor diferencia en la conductividad en los próximos días de lavado.

3.2.2 Magnetita (Mt).

Los ensayos de síntesis de magnetita que se realizaron, se basaron principalmente en la metodología descrita por Cornell & Schwertmann (1991). Inicialmente, se realizó una síntesis de acuerdo al método anteriormente mencionado y con posterioridad, según los resultados obtenidos, se modificó el pH de la síntesis para evitar problemas de solubilidad al recubrir el Ácido Húmico.

En la Tabla 6 se indican algunas condiciones de síntesis (pH, Molaridad de KOH y masa obtenida) para los materiales sintetizados, donde Mt1 corresponde a la síntesis realizada de acuerdo a la propuesta original de Cornell y Shwertmann, mientras que Mt2 y Mt3 corresponden a aquellas síntesis con pH modificado.

Tabla 6: Condiciones de síntesis para materiales sintetizados.

Síntesis/Parámetros	Mt1	Mt2	Mt3
Molaridad KOH (M)	3,3	1,0	2,0
pH	11,2	6,9	7,2
Masa obtenida (g)	5,47	2,28	4,29

Se adicionó KOH, controlando la cantidad agregada, para que la calidad del producto no fuera afectada. Considerando estos resultados previos de pH, se demuestra que la síntesis Mt1 no sería adecuada para ser utilizada para el recubrimiento, ya que a este valor de pH el AH se encontraría en su forma soluble. Sin embargo, en la síntesis de Mt2 y Mt3 no influiría en la solubilidad del Ácido Húmico en el momento del recubrimiento. Al comparar las masas obtenidas de la síntesis (Tabla 6) se observa que en la síntesis de Mt1 se obtiene una masa mayor que la masa obtenida para la síntesis de Mt2.

Por lo tanto, considerando el pH y la masa obtenida de la síntesis, la mejor alternativa para realizar el recubrimiento del AH es la síntesis utilizada para obtener Mt3.

3.3 Caracterización de Óxidos de Hierro y Compósitos (AH-Fh y AH-Mt).

3.3.1 Espectroscopía Mössbauer y Medidas Magnetométricas.

El material obtenido de cada síntesis fue caracterizado por Espectroscopía Mössbauer, desde cuyos espectros se plantearon modelos de ajustes para obtener los parámetros hiperfinos que caracterizan a los óxidos de hierro sintetizados. En el caso de los materiales de magnetita, se realizó además medidas de saturación magnética.

3.3.1.1 Ferrihidrita.

Para ver si el producto de la síntesis corresponde a Ferrihidrita se realizó la caracterización por Espectroscopía Mössbauer, el espectro obtenido se observa en la Figura 12 (A). Al hacer una comparación cualitativa con el espectro de la Ferrihidrita entregado en bibliografía (Figura 12 (B)) se puede observar el doblete central correspondiente a Fe^{3+} paramagnético típico de estructuras tipo Ferrihidrita, esto sumado a los parámetros hiperfinos de desplazamiento isomérico (δ) relativo a αFe y el desdoblamiento cuadripolar (ΔEQ) tabulados en la Tabla 7, demuestran que el producto sintetizado corresponde a una estructura de tipo Ferrihidrita. Por lo tanto se podría seguir estas modificaciones al método para realizar el recubrimiento del ácido húmico.

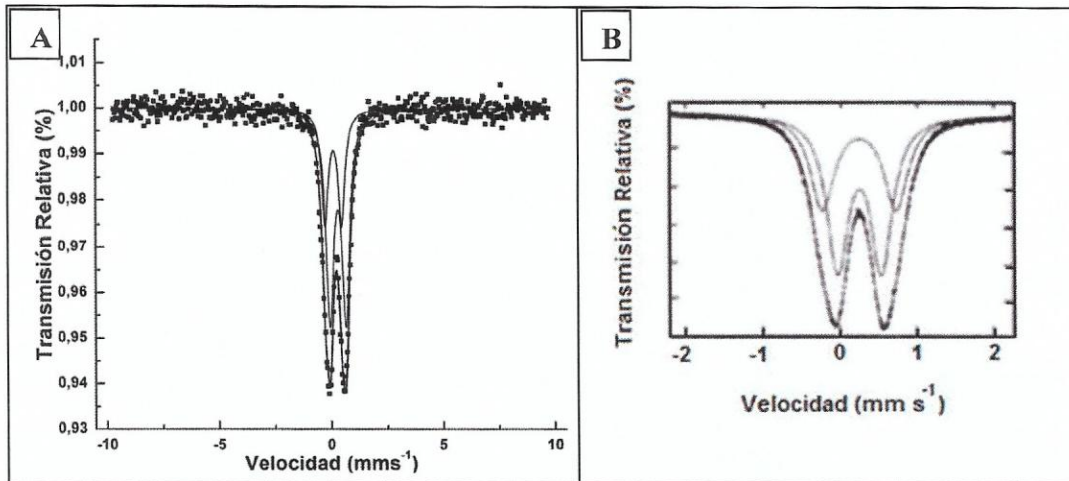


Figura 12: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente para la síntesis de Ferrihidrita (A) y espectro Mössbauer referencial (Vanderberghe, 1991) de Ferrihidrita (B).

Tabla 7: Parámetros hiperfinos de Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de ferrihidrita experimental y referencial.

Muestra	Señal	δ (mms ⁻¹)	ΔEQ	Área Relativa (%)
Fh Experimental	Doblete 1	0,41	0,72	67,6
	Doblete 2	0,21	0,74	32,4
Fh (Vanderberghe, 1991)	Doblete 1	0,37	0,60	--
	Doblete 2	0,38	0,90	--

3.3.1.2 Magnetita.

En la Figura 13 (A) se muestra el Espectro Mössbauer de la síntesis de Mt1, en el que se observan claramente los dos sextetos correspondientes a Fe⁺³, que ocupa sitios tetraédricos y Fe^{+2/+3}, que ocupa sitios octaédricos, los que coinciden con los dos sextetos observados en la Figura 13 (B) para magnetita. Al comparar los parámetros de la literatura (Tabla 8) de Campo Hiperfino (B_{hf}) y desplazamiento isomérico (δ) obtenidos del análisis del espectro anteriormente mencionado (Tabla 8), se puede observar que éstos son cercanos, por lo que se puede concluir que el material de la síntesis Mt1 corresponde a magnetita.

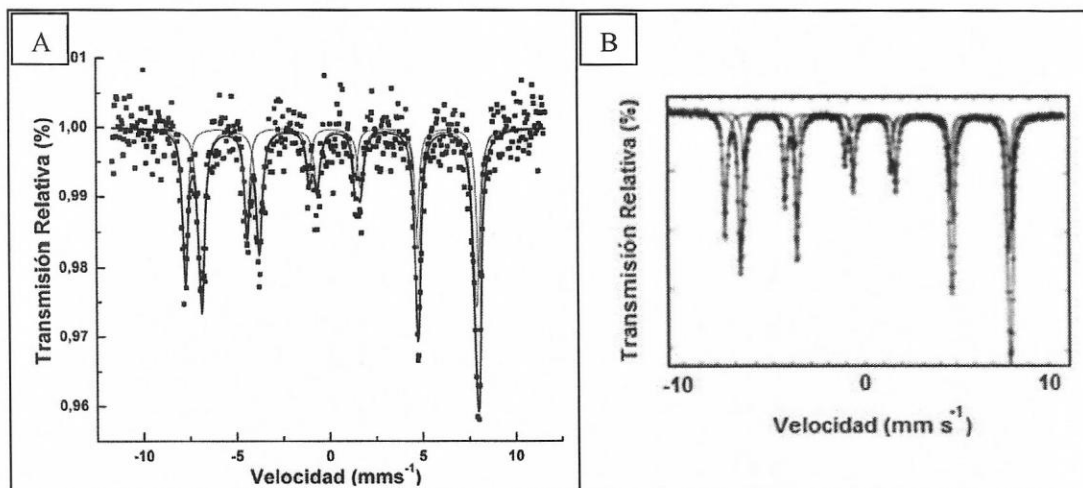


Figura 13: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente para la síntesis de Mt1 (A) y espectro Mössbauer referencial (Vanderberghe, 1991) de Magnetita (B).

En la Figura 14 se observan los Espectros Mössbauer de la síntesis de Mt2 (A) y de Mt3 (B). Al comparar estos espectros con el espectro entregado por la literatura (Figura 13 (B)), se observa que el espectro (A) no se asemeja al de la magnetita (Figura 13 (B)), observándose un prominente doblete central correspondiente a Fe^{3+} paramagnético similar al de la Figura 12 (B) (página 34) y una señal incipiente correspondiente a un sexteto que no fue posible asignar a alguna estructura de óxido de hierro, debido a la alta dispersión en la zona donde se despliega esta señal. Por otro lado, en el espectro observado en la Figura 14 (B) es posible observar los sextetos típicos de desdoblamiento magnético correspondiente a los sitios tetraédricos y octaédricos de la magnetita.

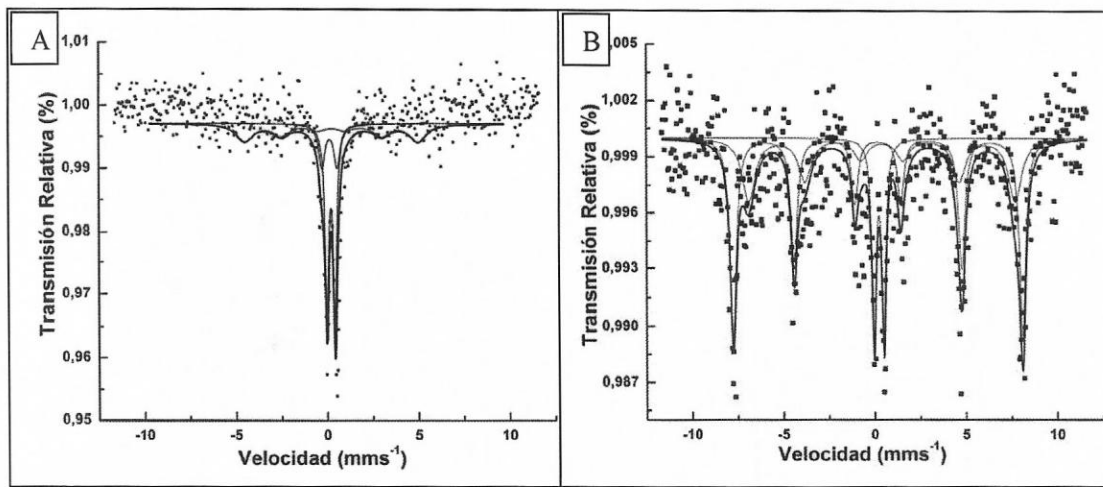


Figura 14: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente para Mt2 (A) y Mt3 (B).

A partir del modelo de ajuste planteado para Mt2 y Mt3 se obtuvieron los parámetros hiperfinos (Tabla 8). Para Mt2 se muestran el desplazamiento isomérico (δ) relativo a αFe y el desdoblamiento cuadrupolar (ΔEQ) de cada doblete, que al ser comparados con la literatura (Tabla 8) estos se asemejan a los parámetros hiperfinos de estructuras tipo ferrihidrita, por lo que al valor de pH modificado en esta síntesis (pH= 6,9) no fue adecuado para la formación de la magnetita.

Por otro lado, los parámetros obtenidos para Mt3 de Campo Hiperfino (B_{hf}) y desplazamiento isomérico (δ) indican que efectivamente el mineral sintetizado corresponde a magnetita (Tabla 8) observándose dos sextetos correspondientes a Fe^{+3} , que ocupa sitios tetraédricos y $\text{Fe}^{+2/+3}$, que ocupa sitios octaédricos, los que coinciden con los dos sextetos mostrados en la Figura 13 (B) y los obtenidos del análisis de Mt1 (Figura 13 (A)).

En la Tabla 8 se muestran los parámetros hiperfinos obtenidos desde los ajustes realizados en los espectros Mössbauer tomados a las muestras obtenidas desde las síntesis con pH modificado a temperatura ambiente.

Tabla 8: Parámetros hiperfinos experimentales (Mt1, Mt 2 y Mt3) y teóricos obtenidos en el análisis de los Espectros Mössbauer a temperatura ambiente.

Muestra	Señal	B_{hf} (tesla)	δ (mms^{-1})	ΔEQ
Experimental Mt1	Sexteto 1	48,9	0,28	
	Sexteto 2	44,8	0,64	
Experimental Mt2	Doblete 1		0,28	0,53
	Doblete 2		0,37	0,99
Experimental Mt3	Sexteto 1	49,2	0,31	
	Sexteto 2	45,3	0,53	
Magnetita (Vanderberghe, 1991)	Sexteto 1	49,1	0,28	
	Sexteto 2	46,0	0,66	
Ferrihidrita (Vanderberghe, 1991)	Doblete 1		0,37	0,60
	Doblete 2		0,38	0,90

Por lo tanto, si bien el pH es un factor importante en la formación de magnetita, se evidencia en las señales mejor definidas que la síntesis Mt2 se podría utilizar en el recubrimiento del ácido húmico.

Sin embargo, cuando el pH baja de 7 la síntesis de magnetita se ve significativamente afectada (Mt2) y en este rango se hace crítico el valor de pH, puesto que no puede ser menor a 7, debido a que en dichas condiciones la síntesis de magnetita no es efectiva.

Por otro lado, en la Figura 15, se observa la saturación magnética para cada síntesis de magnetita (Mt1, Mt2 y Mt3). En la síntesis de Mt1 se obtuvo una saturación magnética de $75,6 \pm 0,9 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}$ que es un valor de magnetización similar a una magnetita pura y estequiométrica que tendría un valor entre los 80 y $100 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}$ (Cornell y Schwertmann, 2003). Lo anterior se confirma al observar el espectro mostrado anteriormente en la Figura

13 (A). Por otro lado, las síntesis Mt2 y Mt3 arrojan un valor de saturación magnética de $0,015 \pm 0,001 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}$ y $57 \pm 1 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}$ respectivamente, lo que tiene concordancia con los espectros que se muestran en la Figura 14, donde (A) no corresponde a magnetita y justifica la nula saturación magnética de Mt2. De acuerdo a estos resultados obtenidos, sumados a lo descrito anteriormente, Mt2 no se sigue considerando en los análisis.

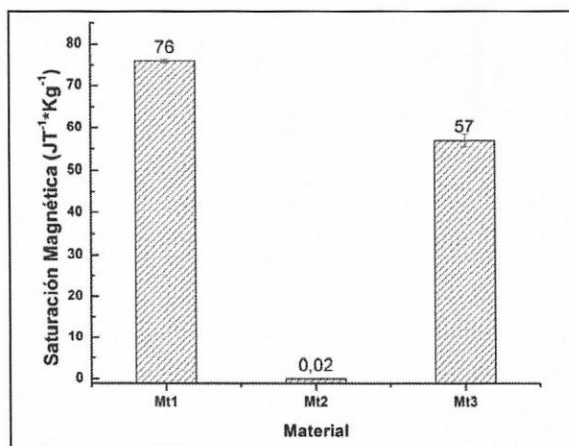


Figura 15: Gráfico de la Saturación magnética para cada síntesis de magnetita.

3.3.1.3 Compósito Ácido Húmico-Ferrihidrita (AH-Fh).

Una vez caracterizada la ferrihidrita se sintetizó el compósito, el cual también fue caracterizado por espectroscopia Mössbauer. Al comparar el espectro obtenido a temperatura ambiente en la Figura 16 (A) con el espectro de la ferrihidrita entregado en bibliografía (Figura 16 (B)) se puede observar el doblete central correspondiente a Fe^{3+} paramagnético típico de estructuras tipo Ferrihidrita, esto sumado al espectro Mössbauer medido a una temperatura de 20 K, Figura 17 (A), que se asemeja cualitativamente al espectro mostrado en la Figura 16 (B), también se puede observar en la Figura 17 (A) que existe una lenta relajación magnética, por lo cual se puede deducir la existencia de partículas nanométricas.

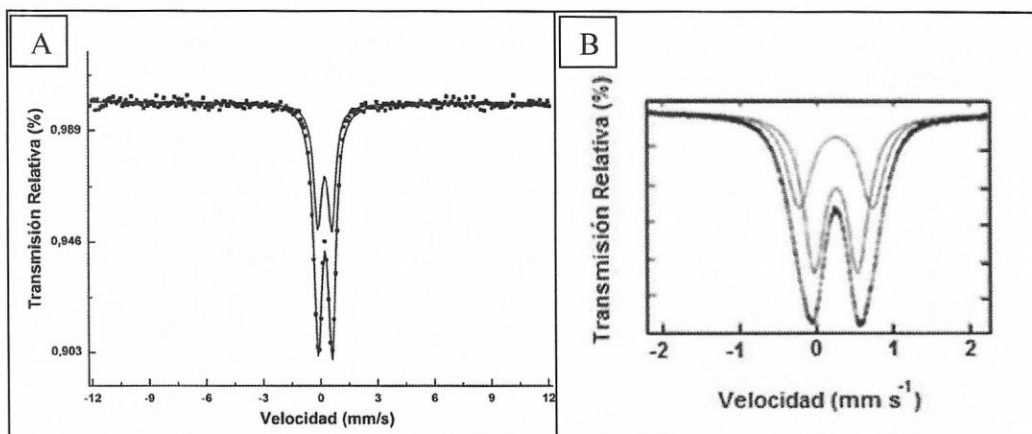


Figura 16: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente para AH-Fh (A) y espectro Mössbauer referencial (Vanderberghe, 1991) de Fh (B).

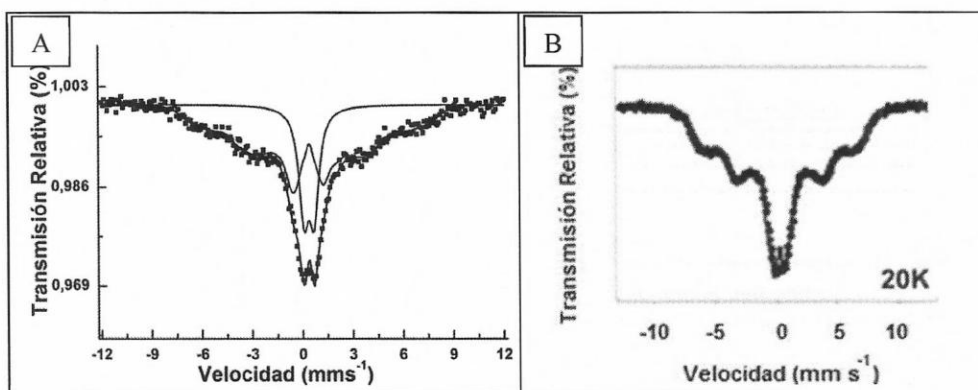


Figura 17: Espectro Mössbauer para compuesto AH-Fh experimental a 20K (A) y espectro Mössbauer referencial (Henríquez, 2008) a 20K de Fh estabilizada en sílice (B).

Los parámetros hiperfinos de desplazamiento isomérico (δ) relativo a αFe y el desdoblamiento cuadrupolar (ΔEQ) tabulados en la Tabla 9 para el espectro medido a temperatura ambiente, demuestran que el producto sintetizado posee una estructura de tipo Ferrihidrita. Por lo tanto se puede afirmar que la ferrihidrita mantiene su estructura al recubrir el ácido húmico.

Tabla 9: Parámetros hiperfinos experimentales de AH-Fh obtenidos del espectro a temperatura ambiente.

Señal	δ (mms-1)	ΔEQ
Doblete 1	0,34	0,72

3.3.1.4 Compósito Ácido Húmico-Magnetita (AH-Mt).

La síntesis de AH-Mt se realizó una vez caracterizadas las tres síntesis de Mt, en la cual se decidió utilizar Mt3 en la síntesis. Una vez sintetizado el compósito, también se caracterizó por espectroscopia Mössbauer. En la Figura 18 (A) se puede observar el espectro obtenido a temperatura ambiente que al comparar cualitativamente con el espectro de la Figura 13 (página 49) para la síntesis de magnetita experimental (A) y teórico (B), no se asemeja a estos, y tampoco al espectro de la Figura 14 (B) de Mt3 que es la magnetita utilizada en esta síntesis. Por lo tanto, en la Tabla 10 al observar los parámetros hiperfinos, hay una ausencia de B_{hf} y en la Figura 18 (A) existe un doblete central correspondiente a Fe^{3+} paramagnético típico de estructuras tipo Ferrihidrita, que al compararlo con el espectro de la literatura, mostrado en la Figura 18 (B), se confirma la semejanza. Sin embargo, en la Figura 20 se muestra un gráfico con las medidas de saturación magnéticas obtenidas para el Ácido Húmico (AH-DIG), compósito AH-Mt y la magnetita Mt3 sintetizada, donde se puede observar que la magnetización en el compósito está dada solo por la presencia de un material magnético, ya que como se muestra en dicha figura, el AH-DIG no aporta a la magnetización del compósito. El compósito presenta una baja magnetización de $14,3 \pm 0,9 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}$, comparada con una magnetización de $57 \pm 1 \text{ JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}$ de la magnetita sintetizada para este recubrimiento (Mt3). Por lo tanto, se puede concluir que el AH-DIG al tener una saturación magnética igual a 0, disminuye las propiedades magnéticas de Mt3, lo que también queda evidenciado en la Figura 20. Por lo anterior, ya que se comprueba la existencia de magnetización en el compósito es que se mide el espectro a una temperatura de 20 K (Figura 19 (A)). Al analizar el espectro a 20 K en la Figura 19 (A) se puede observar un pequeño sexteto, éste

muestra un grado de magnetización en el compuesto, además se asemeja al entregado por la literatura a bajas temperaturas (Figura 19 (B)). La presencia de dobletes a temperatura ambiente es indicativa de la presencia de las nanopartículas del mineral de magnetita (Gonser, 1975).

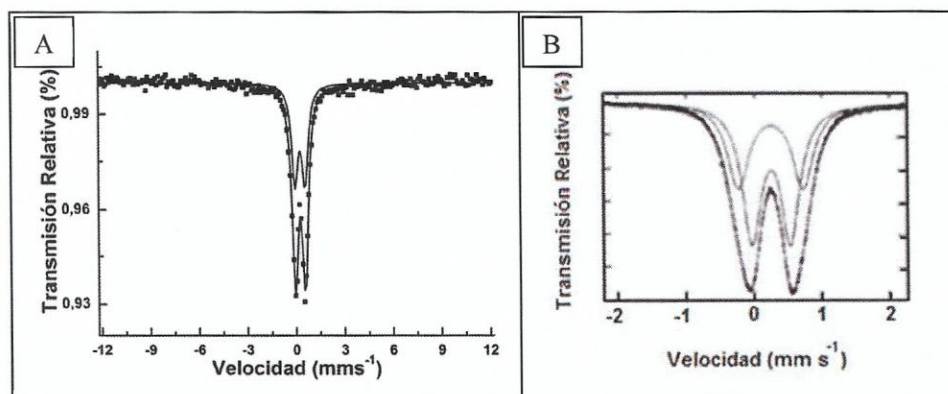


Figura 18: Espectro Mössbauer a temperatura ambiente para AHMt (A) y espectro Mössbauer referencial (Vanderberghe, 1991) de Fh (B).

Tabla 10: Parámetros hiperfinos experimentales de AH-Mt obtenidos del espectro a temperatura ambiente.

Señal	δ (mms ⁻¹)	ΔEQ
Doblete 1	0,35	0,63

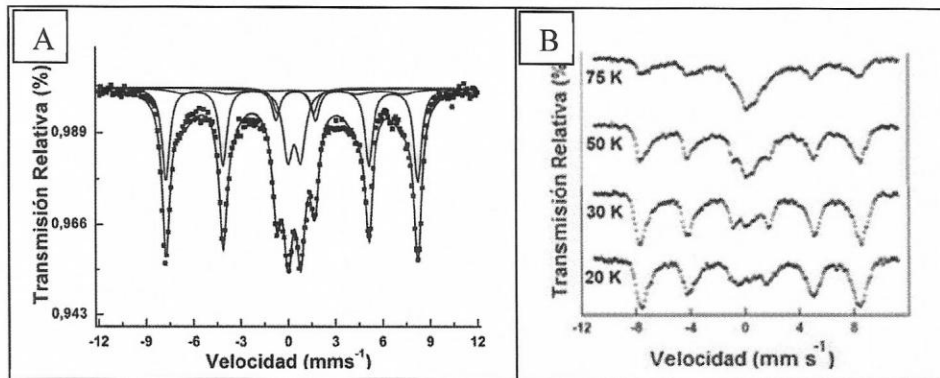


Figura 19: Espectro Mössbauer para AH-Mt a 20 K (A) y espectros Mössbauer referencial (Marco, 2015) para magnetita a bajas temperaturas (75, 50, 30 y 20 K) (B).

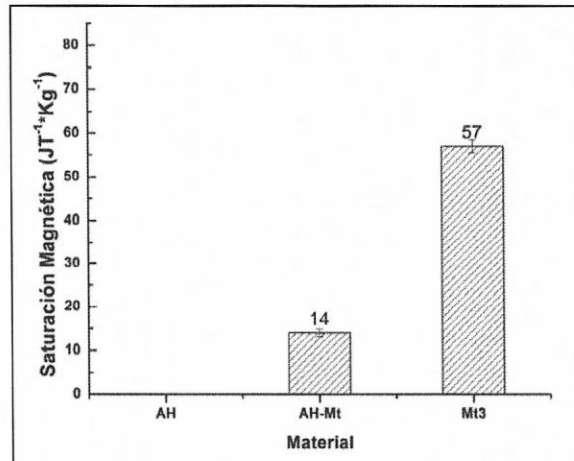


Figura 20: Gráfico de la Saturación magnética para AH-DIG, AH-Mt en comparación con Mt3.

3.3.2 Determinación de la carga superficial.

En la Figura 21 se muestra la curva de distribución de carga superficial de la Ferrihidrita (A) y del compuesto AH-Fh (B) sintetizados.

A partir de la Figura 21 se observa en (A) que la Ferrihidrita sintetizada presenta su Punto Isoeléctrico (PIE) a un valor de pH de 7,6, lo que significa que bajo este valor de pH la Ferrihidrita presentará carga superficial positiva, mientras que sobre este valor presentara carga superficial negativa.

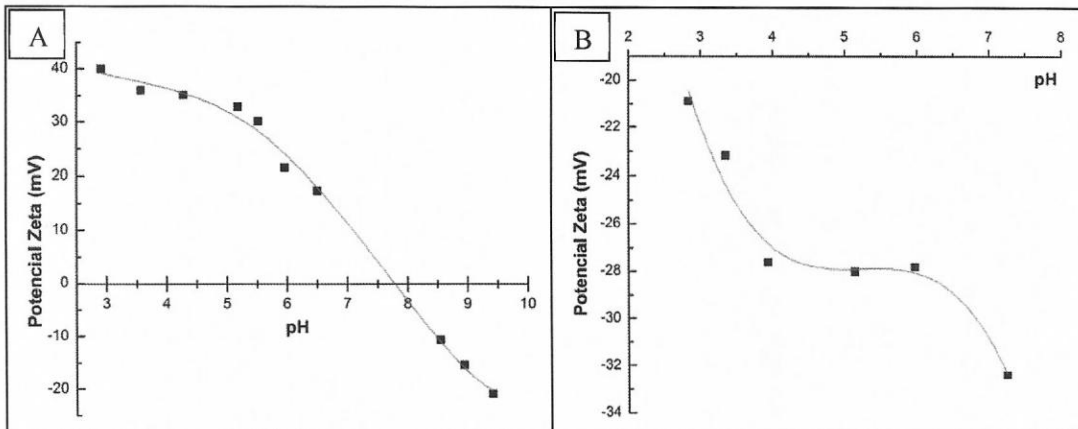


Figura 21: Gráficos del pZ en función del pH para la síntesis de Ferrihidrita (A) y la síntesis de AH-Fh (B).

Lo anterior es de suma importancia, ya que de esto dependerá la interacción que se producirá con el AH, el cual posee una carga superficial variable (siempre negativa) dependiente del pH. A pH más alto los grupos ácidos liberan el protón, lo que da como resultado moléculas con carga negativa. Por lo tanto si la Ferrihidrita se encuentra a un pH mayor al PIE, además de tener problemas de solubilidad el Ácido Húmico, esta molécula será repelida por la superficie de la Ferrihidrita, por presentar carga negativa. En cambio a pH menor al punto isoelectrico esta molécula con carga negativa será atraída. La carga negativa que le transfiere el ácido húmico a la ferrihidrita queda evidenciada en el gráfico de la Figura 21 (B), donde se puede observar que el compuesto AH-Fh posee carga negativa.

3.3.3 Tamaño de Partícula.

Los resultados obtenidos para el primer método que se utilizó para medir el tamaño de partículas (Método de Stokes) se muestran en la Tabla 11. De la Figura 22, obtenida de la Tabla 11 se puede observar el porcentaje de partículas menores a 2 y 20 μm , observando que la ferrihidrita es la que posee mayor porcentaje de estas partículas, siguiendo el ácido húmico.

Tabla 11: Resultados de porcentajes de tamaños de partículas basados en la Ley de Stoke obtenidos para Fh, Mt1, Mt3, AH-Fh, AH-Mt y AH.

Muestra	Partículas <20µm (%)	Partículas <2µm (%)	Partículas >20µm (%)	Partículas 20µm-2 µm (%)
Fh	8,3	8,1	81,3	0,2
Mt1	0,8	0,6	98,3	0,1
Mt3	0,4	0,3	99,0	0,1
AH-Fh	0,2	0,1	97,3	0,1
AH-Mt	0,3	0,2	97,9	0,1
AH	1,9	1,5	94,8	0,5

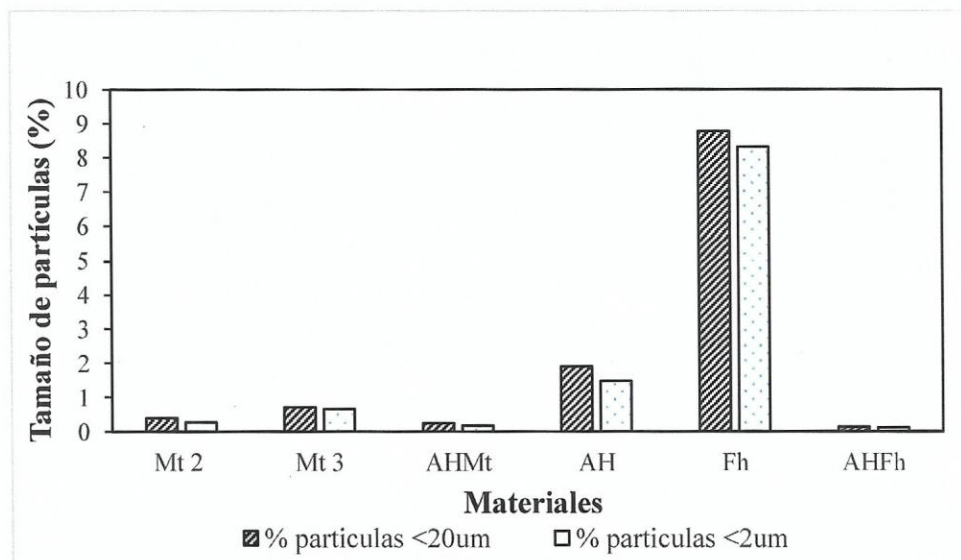


Figura 22: Gráfico de barras obtenido de los resultados para tamaño de partículas mostrados en la Tabla 11.

A todas estas muestras también se les midió la distribución del tamaño de partículas menor a 10 µm, por medio del método Zetasizer. Esta distribución se encuentra dentro del porcentaje medido anteriormente. Esto se hizo para evidenciar la información de la

existencia de partículas manométricas, por la relajación magnética observada anteriormente en los espectros Mössbauer.

3.3.3.1 Ferrihidrita.

De la Ferrihidrita sintetizada se tomó una muestra representativa, de la cual se obtuvo la distribución del tamaño de partículas menores a $10\ \mu\text{m}$. En la Figura 23 se presenta el gráfico de esta distribución, donde se observan dos picos. El primero muestra que hay partículas que van desde aproximadamente los 50 nm a los 1100 nm.

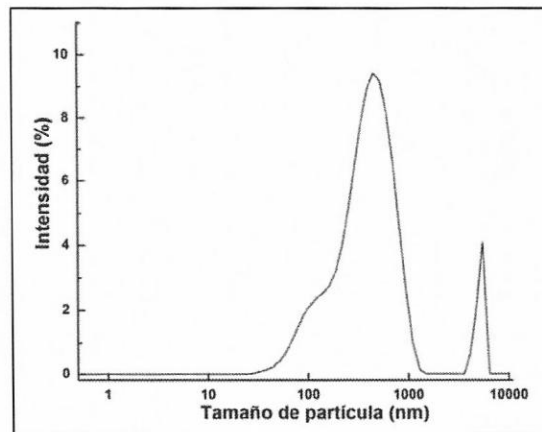


Figura 23: Gráfico para la distribución del tamaño de partículas de la Ferrihidrita sintetizada.

3.3.3.2 Magnetita.

De una muestra representativa de Mt1 y Mt3 se midió la distribución de tamaño de partícula para cada una de estas síntesis. La Figura 24 (A) corresponde a la distribución de partículas de Mt1, donde se observa un solo pico que alcanza el 100% de partículas en el orden de tamaño de los 801,3 nm. Por su parte, el gráfico de la Figura 24 (B) muestra dos picos, en el primero se observa que hay partículas que van desde aproximadamente los 40 nm a los 1100 nm y el segundo muestra partículas alrededor de 5000 a 5500 nm.

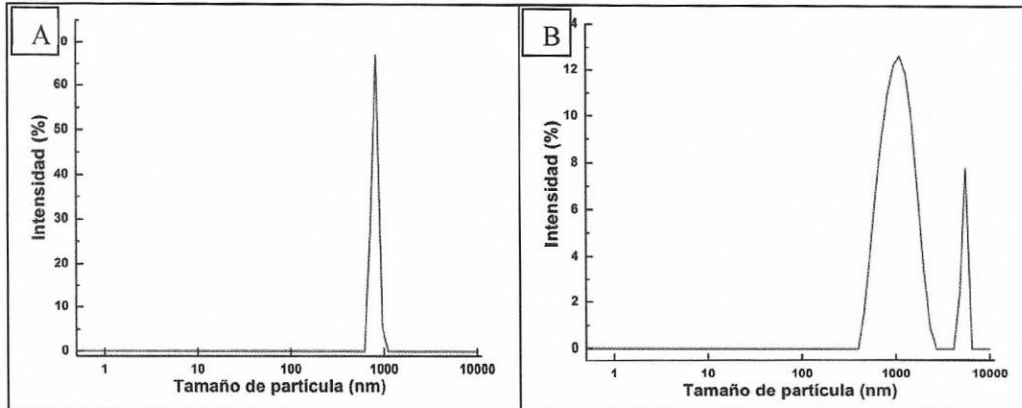


Figura 24: Gráficos para la distribución del tamaño de partículas de Mt1 (A) y Mt3 (B).

3.3.3.3 Compósitos AH-Fh y AH-Mt.

A los compósitos preparados se les midió la distribución de partículas menores a 10 μm de una muestra representativa de AH-Fh y AH-Mt (Figura 25).

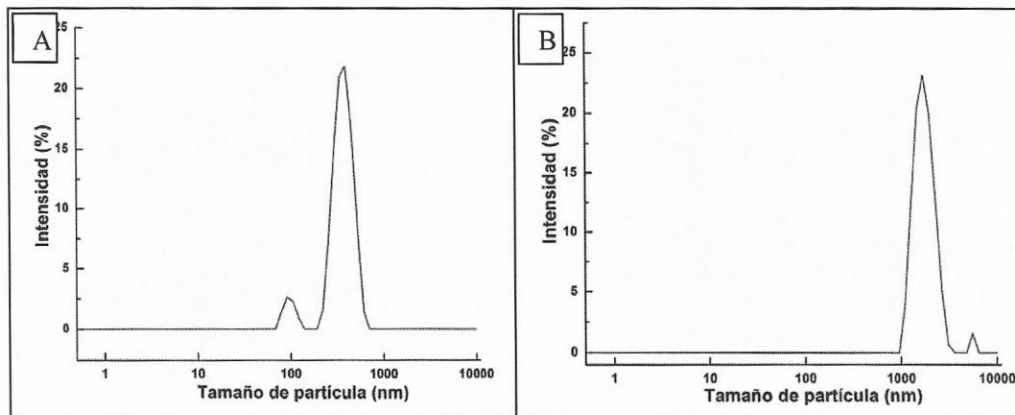


Figura 25: Gráficos para la distribución del tamaño de partículas de AH-Fh (A) y AH-Mt (B) preparados.

En la Figura 25 (A) se muestra la distribución de partículas menores a 10 μm de una muestra representativa del compósito preparado a base de AH-DIG recubierto con Ferrihidrita. En esta distribución, se observan dos picos en el rango de 90 a 1000 nm.

Por otro lado, en la Figura 25 (B) se observa la distribución para AH-Mt, en la que se muestran dos picos en el rango de 1000 a 8000 nm.

Con los resultados entregados, se puede confirmar la veracidad de la información entregada por los espectros Mössbauer, relacionada con el tamaño de las partículas de los materiales sintetizados.

3.4 Estudios de Adsorción.

Para realizar los estudios de adsorción previamente se realizaron las curvas de calibración a través de voltametría cíclica. En la Figura 26 se observa el voltamograma obtenido al variar la concentración de CIPRO, se muestra el pico que se produce al ocurrir la oxidación en el ánodo, esta reacción no es reversible. Por esto, al aumentar la concentración del antimicrobiano, también aumenta la intensidad de corriente en el rango de 3×10^{-5} a 3×10^{-4} mol/L.

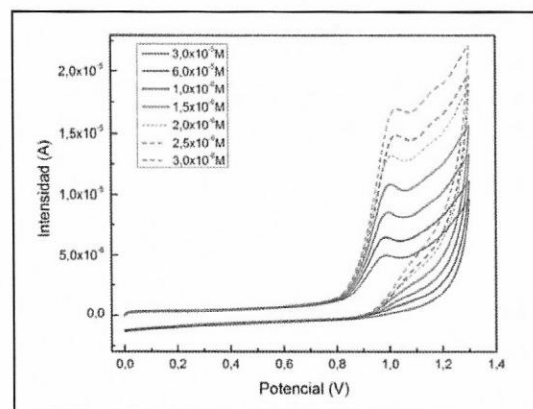


Figura 26: Voltamograma de CIPRO a concentración variable de 3×10^{-5} a 3×10^{-4} mol/L en 10 mL de buffer fosfato pH 7.

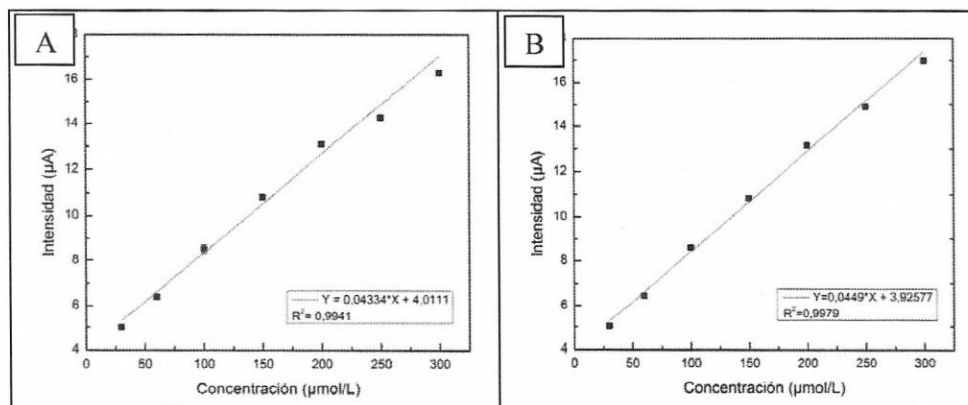


Figura 27: Curvas de calibración promedio de CIPRO a potencial fijo de 1 V (A) y potencial variable (B). Cada punto es el promedio de 6 repeticiones.

Al observar la Figura 27 y comparar la curva de calibrado obtenida a potencial fijo (A) con la curva a potencial variable (B) se puede afirmar que se obtuvo un mejor

coeficiente de correlación lineal en la curva a potencial variable correspondiente a 0,9979 en contraste con la curva a potencial fijo el cual el R^2 fue 0,9941. Además, se puede observar que la curva a potencial variable tiene una mejor sensibilidad que la curva a potencial fijo, ya que tiene una mayor pendiente, es por lo anterior que la curva de calibración a potencial variable se utilizó para el resto de los estudios.

3.4.1 Cinéticas de Adsorción.

3.4.1.1 Cinética de Fh.

De la cinética realizada con Fh se obtuvo el gráfico de la Figura 28 en el que se puede observar que la Fh se ajusta mejor al modelo de Pseudo segundo orden. Por lo tanto, la adsorción de CIPRO se produce en dos sitios de la superficie de Fh. Esto también es rectificado por los valores obtenidos del ajuste los cuales se muestran en la Tabla 12 donde se alcanza un q_{mcal} de $96,43 \mu\text{mol/g}$ con un R^2 de 0,9698.

Además en este gráfico se puede ver que la ferrihidrita comienza a alcanzar el equilibrio a los 40 min, por lo que con este antecedente se considera el tiempo de 1h para realizar las isotermas.

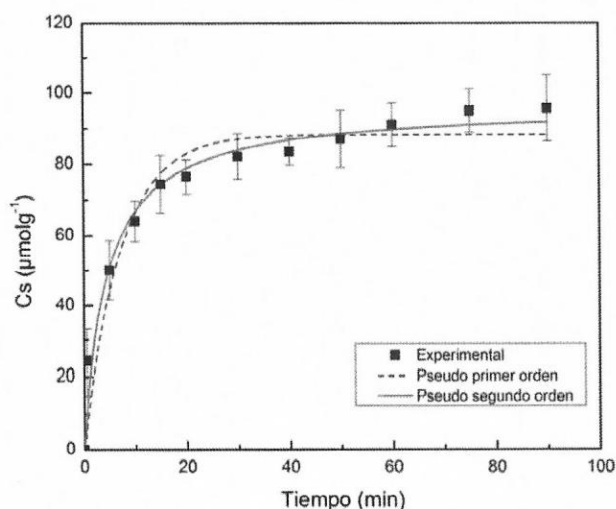


Figura 28: Cinética de adsorción de 10 mg de ferrihidrita (Fh) en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.

La Tabla 12 se obtuvo aplicando las ecuaciones cinéticas anteriormente explicadas /Ec. 3/ y /Ec. 5/, páginas 17 y 18.

Tabla 12: Concentraciones máximas, constantes de equilibrio cinético y valores de R^2 para los modelos de Pseudo-primero y Pseudo-segundo orden para ferrihidrita (Fh).

Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
q_{mcal} ($\mu\text{mol/g}$)	K_1 ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$)	R^2	q_{mcal} ($\mu\text{mol/g}$)	K_2 ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$)	R^2
88,35	$1,14 \times 10^{-1}$	0,9358	96,43	$2,34 \times 10^{-3}$	0,9698

3.4.1.2 Cinética de AH-DIG.

La cinética del ácido húmico derivado del suelo Diguillín (AH-DIG) que se realizó, se muestra en la Figura 29. En la cual se observa que el AH-DIG se ajusta de mejor manera al modelo de Pseudo primer orden, por lo que se puede inferir que un ion del compuesto antimicrobiano podría ser adsorbido en un sitio de la superficie del AH-DIG. En la Tabla 13 se informa un q_{mcal} de $122,44 \mu\text{mol/g}$ y un R^2 de 0,9413 para este ajuste, El equilibrio se comienza alcanzar a los 40 min, con el gráfico obtenido de la cinética se determinó 1,5 h como el tiempo en el que se realizarían las isothermas para AH-DIG.

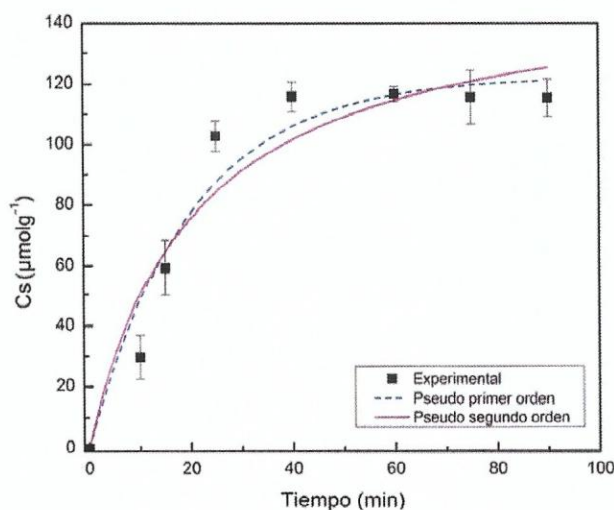


Figura 29: Cinética de adsorción de 10 mg de AH Diguillín (DIG) en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.

La Tabla 13, que se muestra a continuación, se obtuvo aplicando las ecuaciones cinéticas anteriormente explicadas en las páginas 17 y 18 (/Ec. 3/ y /Ec. 5/).

Tabla 13: Concentraciones máximas, constantes de equilibrio cinético y valores de R^2 para los modelos de Pseudo-primer y Pseudo-segundo orden para AH-DIG.

Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
q_{mcal} ($\mu\text{mol/g}$)	K_1 ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$)	R^2	q_{mcal} ($\mu\text{mol/g}$)	K_2 ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$)	R^2
122,44	$5,00 \times 10^{-2}$	0,9413	154,24	3,1186	0,9126

3.4.1.3 Cinética de AH-Fh.

La cinética realizada para el compuesto AH-Fh se muestra en la Figura 30 en la cual se puede observar que esta se ajusta a ambos modelos de Pseudo primer y Pseudo segundo orden, pero al observar los parámetros obtenidos en la Tabla 14 es el ajuste Pseudo primer orden el que tiene un R^2 mayor y un q_{mcal} más cercano al experimental. Lo anterior se puede explicar debido a que la ferrihidrita y el ácido húmico derivado del suelo Digillín se ajustan a distintos modelos, por esto, se podría considerar que el compuesto se ajustaría bien a los dos modelos.

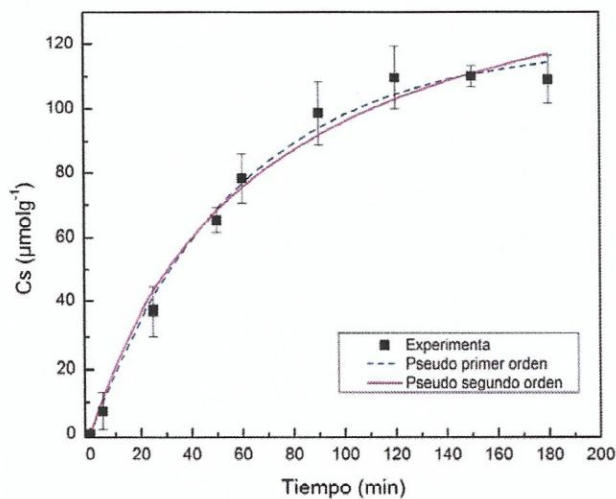


Figura 30: Cinética de adsorción de 10 mg de AH-Fh en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.

La Tabla 14 se realizó aplicando las ecuaciones cinéticas explicadas anteriormente (/Ec. 3/ y /Ec. 5/, páginas 17 y 18).

Tabla 14: Concentraciones máximas, constantes de equilibrio cinético y valores de R^2 para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden para AH-Fh.

Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
q_{mcal} ($\mu\text{mol/g}$)	K_1 ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$)	R^2	q_{mcal} ($\mu\text{mol/g}$)	K_2 ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$)	R^2
124,21	$1,70 \times 10^{-2}$	0,9914	161,69	$9,04 \times 10^{-5}$	0,9836

3.4.1.4 Cinética de Mt.

Con la magnetita sintetizada (Mt3) también se realizó cinética de adsorción (Figura 31, página 57), pero ésta arrojó una alta dispersión de los datos obtenidos, por lo que no tiene mucho sentido el ajuste que se realizó, en el cual los dos modelos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden se ajuntan, además según los parámetros observados en la Tabla 15, q_{mcal} se acerca al experimental en ambos modelos, con q_{mcal} de 25,10 $\mu\text{mol/g}$ y 27,20 $\mu\text{mol/g}$ para el modelo de Pseudo primer y Pseudo segundo orden respectivamente. Se tiene un mayor R^2 (0,9983) para el modelo de Pseudo primer orden. Debido al bajo valor obtenido de q_{mcal} en comparación a los otros materiales (Fh, AH-DIG y AH-Fh) y a la alta dispersión observada, no se considera Mt3 en las isotermas de adsorción. Por otro lado, se pudo obtener el tiempo en el que se alcanza el equilibrio Mt3, que corresponde a 1h.

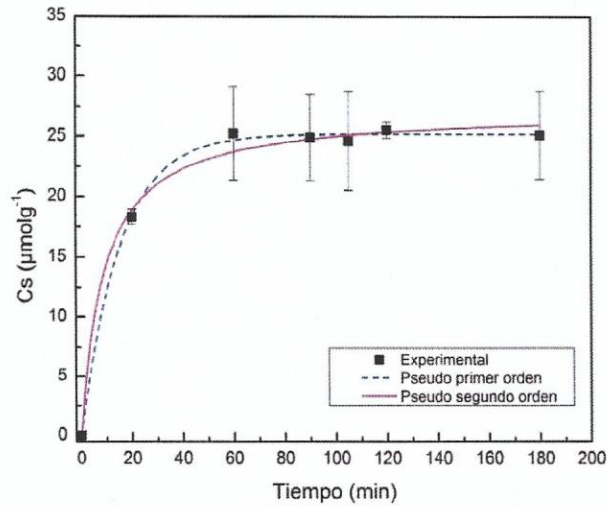


Figura 31: Cinética de adsorción de 10 mg de magnetita (Mt3) en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.

La Tabla 15 se realizó aplicando las ecuaciones cinéticas explicadas anteriormente en las páginas 17 y 18 (/Ec. 3/ y /Ec. 5/).

Tabla 15: Concentraciones máximas, constantes de equilibrio cinético y valores de R^2 para los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden para Mt3.

Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
q_{mcal} ($\mu\text{mol/g}$)	K_1 ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$)	R^2	q_{mcal} ($\mu\text{mol/g}$)	K_2 ($\text{g}/\mu\text{mol} \cdot \text{min}$)	R^2
25,19	$6,58 \times 10^{-2}$	0,9983	27,20	$4,19 \times 10^{-3}$	0,9920

3.4.2 Isotermas de Adsorción.

3.4.2.1 Isoterma de Fh.

Siguiendo el tiempo obtenido de la cinética de adsorción para Fh se obtuvo la isoterma mostrada en la Figura 32. En la cual se observa que el modelo de Freundlich es el que más se ajusta, sugiriendo una interacción física entre el CIPRO y la superficie de la Fh.

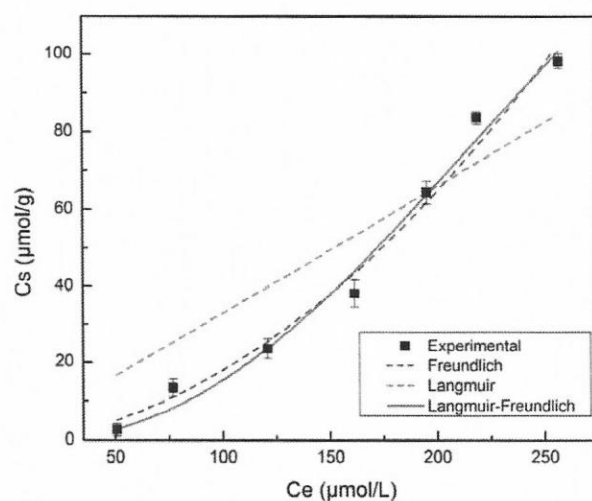


Figura 32: Isoterma de adsorción de 10 mg de Fh en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.

3.4.2.2 Isoterma de AH-DIG.

Para la isoterma de AH-DIG se tomó en cuenta los resultados de la cinética realizada, por lo que se observa en la Figura 33, el AH-DIG se ajusta de mejor manera al modelo de Langmuir-Freundlich. Además según lo mostrado en la Tabla 15 su $q_{m \text{ cal}}$ para este modelo es más cercano al experimental.

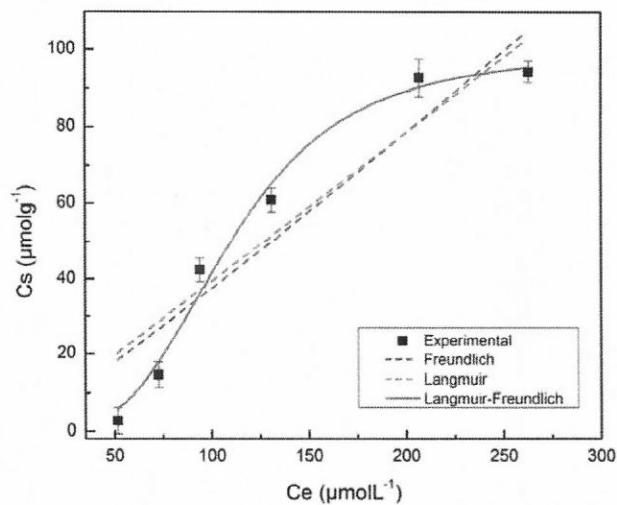


Figura 33: Isotherma de adsorción de 10 mg de AH DIG en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.

3.4.2.3 Isotherma de AH-Fh.

La isoterma mostrada en la Figura 34 se obtuvo a partir de los estudios cinéticos donde se determinó que el tiempo sería de 120 min.

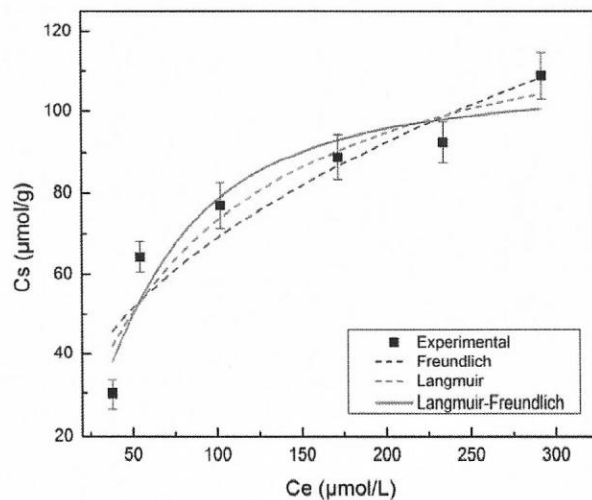


Figura 34: Isothermas de adsorción de 10 mg de AH-Fh en 10 mL de solución de CIPRO 3×10^{-4} mol/L en buffer fosfato pH 7.

Según lo observado en la Figura 34 el compósito AH-Fh se ajusta de mejor forma al modelo de Langmuir aunque según los parámetros observados en la Tabla 15, también se podría ajustar al modelo de Langmuir-Freundlich.

Los parámetros obtenidos para cada modelo de cada muestra se tabularon en la Tabla 16 y se calcularon a partir de las ecuaciones de los modelos descrito anteriormente en las páginas 18 y 19 (/Ec. 6/, /Ec. 7/ y /Ec. 8/).

En el modelo de Freundlich, k_f es la constante de capacidad de adsorción, es decir, la afinidad entre analito-adsorbente, mientras mayor sea k_f mayor será esta afinidad, esto nos permitirá comparar afinidades entre los materiales (Fh, AH-DIG y AH-Fh) (adsorbatos) y el analito (CIPRO). En la Tabla 16 se observa que según este modelo el compósito AH-Fh tendría una mayor afinidad entre analito y adsorbente, que Fh y AH-DIG. Por otro lado, $1/n_F$ es una constante que representa la velocidad de saturación del adsorbato. Donde $1/n_F$ se relaciona con la intensidad de adsorción. Esto es, $1/n_F$ menor a 1, que es el caso de AH-Fh, la adsorción será favorable, mientras que si $1/n$ es igual a 1, la adsorción es irreversible, por último si $1/n_F$ es mayor a 1, como lo observado para Fh y AH-DIG en la Tabla 16, la adsorción es desfavorable.

También en la Tabla 16 se puede observar para AH-Fh una alta constante de afinidad en el modelo de Langmuir, por lo que se puede decir que el compuesto antimicrobiano CIPRO tendría una fuerte afinidad con el compósito AH-Fh, en otras palabras existe una fuerza de enlace entre el adsorbato y el adsorbente, lo que podría significar también que puede ser más difícil la desorción, para lo cual serían necesarios otros estudios. Por otro lado, para este modelo en el caso de Fh y AH-DIG no coinciden las q_{mcal} con las experimentales, por lo que no se podrían ajustar a este modelo.

En el caso del modelo Langmuir-Freundlich, en la Tabla 16 se observa K_d , que está relacionada con la afinidad de adsorción, el mayor valor obtenido de K_d es para el compósito AH-Fh, donde además q_{mcal} es muy cercana a la q_m obtenida experimentalmente.

Tabla 16: Parámetros de adsorción de CIPRO sobre las muestras de los materiales para los distintos modelos de adsorción.

Modelo	Parámetros	Fh	AH-DIG	AH-Fh
Experimental	q_m^{exp} ($\mu\text{mol/g}$)	98,20	94,34	108,9
Freundlich	k_f	0,004	0,270	9,915
	n	0,541	0,934	2,374
	R^2	0,981	0,865	0,845
Langmuir	q_m^{cal} ($\mu\text{mol/g}$)	$2,96 \times 10^6$	$1,34 \times 10^4$	133,8
	k_l	$1,11 \times 10^{-7}$	$2,94 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-2}$
	R^2	0,827	0,861	0,886
Langmuir-Freundlich	q_m^{cal} ($\mu\text{mol/g}$)	249,6	99,25	106,6
	k_d	$7,38 \times 10^{-7}$	$3,52 \times 10^{-8}$	$1,32 \times 10^{-2}$
	n	0,404	0,274	0,602
	R^2	0,981	0,981	0,896

IV. CONCLUSIONES.

Se logró extraer ácido húmico desde el suelo Diguillín en un período de 5 semanas con un rendimiento de un 8% respecto a la materia orgánica contenida en este suelo, también se logró sintetizar ferrihidrita a un pH menor a 7 obteniendo un muy buen rendimiento de 84,93%. En cuanto a la síntesis de magnetita, esta se realizó modificando algunas variables experimentales como: molaridad de KOH, control del pH, la masa obtenida para cada síntesis. La modificación realizada no afectó mayormente la calidad del producto obtenido en el caso de Mt3. Una vez realizada la extracción y estableciendo las síntesis a realizar, se pudo realizar la síntesis de compósitos siguiendo las condiciones de síntesis de Fh y Mt3.

Con respecto a la caracterización, ésta se pudo realizar por espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente, obteniendo espectros del tipo ferrihidrita y magnetita. Al comparar los resultados de caracterización por espectroscopia Mössbauer y saturación magnética, de las dos síntesis (Mt2 y Mt3) con la síntesis original (Mt1), se pudo obtener con KOH 2M (Mt3), magnetita. La síntesis realizada con KOH 1M (Mt2) no se acercó a la síntesis original de magnetita (Mt1).

Al ser caracterizados los compósitos queda en evidencia que, en el caso de AH-Fh, la ferrihidrita mantiene sus propiedades, lo que se demuestra con los espectros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente (298 K) y a 20 K. Por otro lado, en el compósito AH-Mt una parte de la magnetita pierde sus propiedades magnéticas, esto queda evidenciado en la saturación magnética y espectro Mössbauer a temperatura ambiente, aunque se puede afirmar que esta propiedad magnética no se disipa completamente, ya que la saturación magnética es distinta de cero, lo que se ratifica con el espectro Mössbauer medido a temperatura de 20 K.

En general la magnetita es más difícil de manejar a nivel de laboratorio debido a las propiedades magnéticas que posee, su síntesis es más delicada y hay que tener un gran control del pH, ésta adsorbe menor cantidad del antimicrobiano estudiado (CIPRO) y los

datos obtenidos tienen una mayor dispersión, por lo que no se puede tener una buena reproducibilidad de los datos obtenidos, en cambio la ferrihidrita en condiciones experimentales es más manejable que la magnetita, posee una mayor adsorción, adsorbiendo casi 1/3 de la concentración de CIPRO del total agregado, además sus datos son más reproducibles. Por lo tanto, el compuesto de ferrihidrita (AH-Fh), es la mejor opción para continuar los estudios de adsorción.

Debido a lo anterior los estudios de adsorción que se realizaron con los materiales sintetizados, fueron las cinéticas de adsorción para Fh, AH, AH-Fh y Mt3. Los tiempos de equilibrio alcanzados para cada una fueron 60 min, 90 min, 120 min y 90 min respectivamente. Fh se ajustó a un modelo de pseudo segundo orden con un q_{mcal} de 96,43 $\mu\text{mol/g}$, AH DIG se ajusta a un modelo de pseudo primer orden con un q_{mcal} de 122,44 $\mu\text{mol/g}$, AH-Fh se ajustó a los dos modelos obteniendo un q_{mcal} de 124,21 $\mu\text{mol/g}$ para el ajuste de pseudo primer orden que es el que más se acercó al experimental.

Mientras que las Isotermas de adsorción solo se realizaron con Fh, AH y AH-Fh. Donde el orden creciente de adsorción fue Fh, que se ajustó al modelo de Freundlich, AH DIG y AH-Fh, que se ajustaron al modelo de Langmuir-Freundlich, con una máxima q_{mcal} de 106,6 $\mu\text{mol/g}$ y $R^2=0,90$ para el compuesto. Con estos resultados de adsorción se demuestra que estos materiales podrían ser utilizados como remediadores ambientales, ya que se produce la adsorción de CIPRO, donde el compuesto antimicrobiano podría quedar encapsulados en estos materiales (Fh, AH-DIG) y el compuesto AH-Fh. Donde el compuesto AH-Fh adsorbería una mayor cantidad de CIPRO que Fh y AH-DIG individualmente, además se puede deducir que por la fuerte afinidad que se produce entre AH-Fh y el antibiótico este quedaría altamente retenido. Sin embargo, no se puede afirmar el tiempo en el que el antimicrobiano CIPRO quedaría retenido en estos materiales, ya que serían necesarios estudios posteriores de desorción del antibiótico.

V. REFERENCIAS.

Al-Mustafa J., Tashtoush B. 2003. Iron (II) and iron (III) perchlorate complexes of ciprofloxacin and norfloxacin. *Coord. Chem.*, 56, 113-124.

Antilén M., Bustos O., Ramirez G., Canalesa C., Faundez M., Escudey M., Pizarro C. 2016. Electrochemical Evaluation of Ciprofloxacin Adsorption on Soil Organic Matter. *New J. Chem.*, 40, 7132-7139.

Artinger R., Rabung T., Kim J., Sachs S., Schmeide K., Heise K. 2002. Humic colloid-borne migration of uranium in sand columns. *J. Contam. Hydrol.*, 58, 1-12.

Bayrakci M., Gezici O., Zeki S., Ozmen M., Maltas E. 2014. Novel humic acid-bonded magnetite nanoparticles for protein immobilization. *Mater. Sci. Eng., C*, 42, 546-552.

Boxall A., Kolpin D., Halling-Sorensen B., Tolls J. 2003. Are veterinary medicines causing environmental risks? *Environ. Sci. Technol.* 37, 286A–294A.

Cáceres L., Rodríguez J., Parra J., Escudey M., Barrientos L., Castro V. 2013. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 613.

Cortés A. 1998. Introducción al comportamiento de los suelos frente a los contaminantes, Plaguicidas. Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos. Ed I. Morell y L. Candela, pp: 25-32.

Cunningham V. 2008. Special characteristics of pharmaceuticals related to environmental fate. *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Ris*, third ed. Springer, Berlin Heidelberg. 34.

Essington M. 2004. *Soil and Water Chemistry*, CRC Press: Boca Raton, FL.

Farmer V., Fraser A., Tait J. 1977. Synthesis of imogolite. *J. Chem. Soc. Commun.*, 462-463.

Figueroa R., Leonard A., Mackay A. 2004. Modeling tetracycline antibiotic sorption to clays. *Environ. Sci. Technol.* 38, 476-483.

Figueroa R., Mackay A. 2005. Sorption of Oxytetracycline to Iron Oxides and Iron Oxide-Rich Soils, *Environ. Sci. Technol.* 39, 6664-6671.

Gu C., Karthikeyan K. 2005a. Interaction of tetracycline with aluminum and iron hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2660-2667.

Gu C., Karthikeyan K. 2005b. Sorption of the Antimicrobial Ciprofloxacin To Aluminum and Iron Hydrous Oxides. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9166-9173.

Halling-Sorensen B., Jacobsen A., Jensen J., Sengelov G., Vaclavik E., Ingerslev F. 2005. Dissipation and effects of chlortetracycline and tylosin in two agricultural soils: a field-scale study in southern Denmark. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24, 802-810.

Hamscher G., Pawelzick H., Hoper H, Nau H. 2005. Different behavior of tetracyclines and sulfonamides in sandy soils after repeated fertilization with liquid manure. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24, 861-868.

Jacobsen A., Halling-Sørensen B., Ingerslev F., Hansen S. 2004. Simultaneous extraction of tetracycline, macrolide and sulfonamide antibiotics from agricultural soils using pressurised liquid extraction, followed by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1038, 157–170.

Julca-Otiniano A., Meneses-Florián L., Blas-Sevillano R., Bello-Amez S. 2006. Organic matter, importance, experiences and it role in agriculture. *IDESIA, Chile.* 24, 49-61.

Kennedy D., Cannavan A., McCracken R. 2000. Regulatory problems caused by contamination, a frequently overlooked cause of veterinary drug residues. *Journal of Chromatography A.* 882, 52.

Kümmerer K. Antibiotics in the Aquatic Environment. *Chemosphere.* 75: 434, 2009.

- Nowara A.**, Burhenne J., Spitteller M. 1997. Binding of fluoroquinolone carboxylic acid derivatives to clay minerals. *J. Agric. Food Chem.* 45, 1459-1463.
- Park J.**, Zhang D, Kim D., Kim S., Cho K., Jeong D., Shim J., Kim J., El-Aty A., Shin H. 2015. Single-step multiresidue determination of ten multiclass veterinary drugs in pork, milk, and eggs using liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *J. Sep. Sci.*, 38, 1625-1812.
- Qiu H.**, LV, L., Pan B., Zhang Q-J., Zhang W., Zhang Q-X. 2009. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10, 724.
- Rakshit S.**, Sarkar D., Elzinga E., Punamiya P., Datta R. 2013. Mechanisms of ciprofloxacin removal by nano-sized magnetite. *J. Hazard. Mater.*, 246, 221-226.
- Riley C.**, Ross D., Velde D., Takusagawa, F. 1993. Characterization of complexation of fluoroquinolone antimicrobials with metal ions by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 11, 49-59.
- Sandoval M.** 2014. Caracterización superficial de Ácidos Húmicos provenientes de suelos derivados de materiales volcánicos, con énfasis de sus propiedades surfactantes. Seminario de Título, Universidad Tecnológica Metropolitana de Chile.
- Schlüsener M.**, Spitteller M., Bester K. 2003. Determination of antibiotics from soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1003, 21-28.
- Schmidt M.**, Torn M., Abiven S., Dittmar T., Guggenberger G., Janssens I., Kleber M., Kögel-Knabner I., Lehmann J., Manning D., Nannipieri P., Rasse D., Steve Weiner S., Trumbore S. 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature*, 478, 49-56.
- Sharma S.**, Agarwal G. 2001. Interactions of Proteins with Immobilized Metal Ions: a Comparative Analysis Using Various Isotherm Models, *Analytical Biochemistry*, 288, 126-140.

Shelver W., Hakk H., Larsen G., DeSutter T., Casey F. 2010. Development of an ultra-high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry multi-residue sulfonamide method and its application to water, manure slurry, and soils from swine rearing facilities. *J. Chromatogr. A*, 1217, 1273-1282.

Schwarzenbach R., Gschwend P., Imoben D. 2003. *Environmental Organic Chemistry*. Editorial Wiley-Interscience, New Jersey.

Schwertmann U., **Cornell R.M.** 2000. *Iron oxides in the laboratory. Preparation and Characterization*. Editorial Wiley-VCH, Alemania.

Thiele-Bruhn S., Beck I. 2005. Effects of sulfonamide and tetracycline antimicrobials on soil microbial activity and microbial biomass. *Chemosphere*, 59, 457.

Tipping E. 2002. *Cation Binding by Humic Substances*. Editorial Cambridge University Press, Cambridge.

Vandenberghe R., De Grave E., Landuydt C., Bowen L. 1990. Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays. *Hyperfine Int.*, 53, 175.

Wegener H., Aarestrup F., Jensen L., Hammerum A., Bager F. 1998. The association between the use of antimicrobial growth promoters and development of resistance in pathogenic bacterial towards growth promoting and therapeutic antimicrobials. *Journal Animal Feed Science*. 7, 14.

VI. ANEXOS.

A continuación se muestra la Tabla 1 de los anexos, donde se tabulan los parámetros medidos cada semana en la extracción de ácido húmico.

Tabla 1: Parámetros medidos para cada día de extracción de ácido húmico.

	Día	Día 1					Día 2			Día 3				Día 5
Semana	# Muestra	Masa (g)	pH Muestra	pH _{inst.} HCl 1M	pH después de Agitar	pH _{inst.} NaOH 1M	pH después de Agit 4 h.	pH _{inst.} HCl 6M	Disol. 1 Vol _{agr.} (mL)	Disol. 2 Vol _{agr.} (mL)	pH desp de disol	pH _{inst.} HCL 6M	Masa AH (g)	
Semana 1	DIG1	15,0008	5,84	0,97	1,08	8,75	11,66	1	25	17	7,73	0,75	0,1632	
	DIG2	15,0001	5,82	0,93	1,13	8,65	11,75	0,97	25	28	12,34	0,92	0,1318	
	DIG3	15,0002	5,79	0,94	1,16	8,28	11,64	0,98	28	11	10,74	0,92	0,1318	
	DIG4	15,0001	5,77	0,94	1,16	9,65	11,9	0,96	30	28	11,68	0,72	0,1693	
	DIG5	15,0004	5,9	0,99	1,07	8,08	11,86	0,94	27	28	11,93	0,9	0,1180	
	DIG6	15,0005	5,8	0,96	1,14	8,37	11,91	0,97	27	28	11,5	0,94	0,1503	
	DIG7	15,0007	5,84	0,94	1,16	9,04	11,86	0,97	25	28	11,91	0,96	0,1503	
	DIG8	15,0008	5,86	0,98	1,22	9,36	11,91	0,96	25	28	11,85	0,9	0,1560	
	DIG9	15,0005	5,88	0,95	1,16	8,33	11,75	0,98	28	29	12,13	0,98	0,1560	
	DIG10	15,0003	5,82	0,94	1,25	9,23	11,91	0,95	28	29	11,91	0,86	0,2568	
Semana 2	D1	15,0001	5,58	0,98	1,29	7,14	12,11	0,95	28	26	11,5	0,95	0,1839	
	D2	15,0001	5,76	0,87	1,22	7,3	12,13	0,97	28	26	11,67	0,96	0,1716	
	D3	15,0001	5,94	0,95	1,48	7,2	12,12	0,97	28	26	10,14	0,97	0,2322	
Semana 3	D1	15,0004	5,71	0,99	0,99	7,06	12,48	0,83	27	-	9,36	0,72	0,2034	
	D2	15,0009	5,37	0,96	1,01	7,03	11,94	0,96	27	-	11,07	0,93	0,2092	
	D3	15,0009	5,6	0,92	0,9	7,33	11,69	0,94	27	-	10,08	0,94	0,1953	
	D4	15,0007	5,82	0,96	1,37	7,34	12,16	0,82	27	-	8,92	0,75	0,1770	
	D5	15,0008	5,91	0,96	0,89	7,22	11,68	0,75	27	-	11,44	0,76	0,1493	
	D6	15,0009	5,9	0,97	1,14	7,12	11,9	0,97	27	-	8,75	0,91	0,2108	
	D7	15,0002	5,78	0,98	0,97	7,13	11,87	0,86	27	-	9,05	0,94	0,1556	
	D8	15,0006	5,8	0,97	0,89	7,12	11,88	0,95	27	-	8,56	0,92	0,1960	
Semana 4	D1	15,0009	5,7	0,9	0,94	7,06	12,34	0,95	27	25	10,2	0,75	0,1919	
	D2	15,0009	5,49	0,98	0,95	7,16	11,75	0,95	27	25	11,6	0,79	0,1785	
	D3	15,0004	5,56	0,98	1,06	7,02	11,8	0,91	27	25	8,65	0,9	0,1855	
	D4	15,0006	5,97	0,97	0,88	7,06	11,71	0,96	27	25	8,67	0,76	0,1995	
	D5	15,0003	5,82	0,92	1,05	7,6	11,94	0,96	27	17	10,75	0,9	0,1714	
Semana 5	D1	15,0002	5,8	0,9	1,01	7,31	11,98	0,92	27	-	9,3	0,82	0,1924	
	D2	15,0008	5,59	0,98	1,19	7,02	11,86	0,97	27	-	10,2	0,93	0,1943	
	D3	15,0004	5,71	0,98	0,98	7,14	11,73	0,89	27	-	8,9	0,87	0,1833	
	D4	15,0006	5,92	0,97	1,2	7,08	12,1	0,96	27	-	9,45	0,79	0,1964	
	D5	15,0004	5,88	0,97	0,97	7,11	11,92	0,87	27	-	8,21	0,84	0,2056	
	D6	15,0007	5,63	0,92	1,06	7,25	11,87	0,94	27	-	9,36	0,91	0,1781	

En la Tabla 2 se muestra un ejemplo para la medición de migración electroforética.

Tabla 2: Parámetros considerados en la medición de migración electroforética.

pH _i	5,16	5,95	6,49	8,58	8,97	9,44	5,52	4,26	3,55	2,9
pH _f	5,2	5,97	6,5	8,51	8,9	9,37	5,51	4,29	3,58	2,92
pH _{promedio}	5,18	5,96	6,495	8,545	8,935	9,405	5,515	4,275	3,565	2,91
Dev. Estándar	0,028	0,014	0,007	0,049	0,049	0,049	0,007	0,021	0,021	0,014
T _i (°C)	24	27	27,5	30	30,5	30,5	26,5	28	29	29
T _f (°C)	26	27,5	27,5	30,5	30,5	30,5	28	28,5	29	29
T _{promedio} (°C)	25	27,25	27,5	30,25	30,5	30,5	27,25	28,25	29	29
t _{promedio} (s)	3,13	4,59	5,68	8,88	6,17	4,52	3,28	2,78	2,68	2,42

Calculo de Potencial Zeta.

Tabla 3: Datos considerados en el cálculo de potencial zeta (PZ), además de los resultados obtenidos para PZ para cada pH.

t _{promedio} (s)	Voltaje (v)	T _{promedio} (°C)	Factor Corrección	PZ	pH
2,417	200	29	0,8924	39,8743	2,91
2,675	200	29	0,8924	36,0285	3,57
2,775	200	28,25	0,9024	35,1217	4,28
3,283	200	27,3	0,9160	30,1302	5,52
3,125	200	25	0,9526	32,9220	5,18
4,592	200	27,3	0,9160	21,5450	5,96
5,683	200	27,5	0,9131	17,3509	6,5
-8,883	200	30,3	0,8763	-10,6535	8,55
-6,167	200	30,5	0,8740	-15,3060	8,94
-4,517	200	30,5	0,8740	-20,8975	9,41

PZ de la Tabla 3 son calculados con la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (/Ec.1/)

$$PZ = \frac{13,5 \times 1600 \times FC}{t \times V} \quad /Ec.1/$$

Donde, *PZ* es el Potencial Zeta (mV); 1600 es una constante obtenida multiplicando la longitud del tubo de la celda (10 cm) y la distancia de una división completa del micrómetro ocular; FC es el factor de corrección que considera la temperatura promedio; t es el tiempo promedio que tarda la partícula en moverse sobre una división del micrómetro ocular y V es la diferencia del potencial aplicado.

Luego el PIE es determinado mediante la gráfica de PZ vs pH donde a pZ=0, la carga es 0.

En la Tabla 4 se muestran las intensidades obtenidas a potencial variable a partir de voltamogramas entregados por la medición realizada por VC, también se muestra el promedio y la desviación estándar que se utilizaron para realizar la curva de calibración que se utilizó para los estudios.

Tabla 4: Intensidades obtenidas para cada concentración a potencial variable.

Curva N°1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Promedio	Desv. Estándar
Concentración (μmol/L)	I (A)	I (A)	I (A)	I (A)	I (A)	I (A)	I (A)	
30	5,104E-06	4,929E-06	5,054E-06	4,972E-06	5,047E-06	5,101E-06	5,03E-06	7,046E-08
60	6,588E-06	6,367E-06	6,462E-06	6,604E-06	6,373E-06	6,379E-06	6,46E-06	1,094E-07
100	8,393E-06	8,677E-06	8,521E-06	8,712E-06	8,712E-06	8,698E-06	8,62E-06	1,324E-07
150	1,079E-05	1,085E-05	1,079E-05	1,077E-05	1,090E-05	1,086E-05	1,08E-05	5,086E-08
200	1,326E-05	1,314E-05	1,309E-05	1,313E-05	1,311E-05	1,327E-05	1,32E-05	7,815E-08
250	1,505E-05	1,496E-05	1,492E-05	1,472E-05	1,494E-05	1,476E-05	1,49E-05	1,262E-07
300	1,704E-05	1,685E-05	1,689E-05	1,701E-05	1,704E-05	1,708E-05	1,70E-05	9,268E-08

