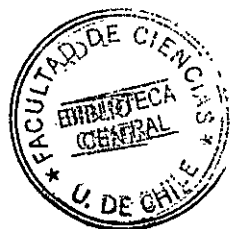


UCH-FRF
DOC-@
A 644
C.1



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

“ADSORCIÓN DE LOS HERBICIDAS ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) Y 1-(1,3-BENZOTIAZOL-2-IL)-3-METILUREA (METABENZOTIAZURÓN, MBT) EN SUPERFICIES MODELO Y EN SUELOS CHILENOS.”

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN QUÍMICA

ABDIEL ENRIQUE APONTE ROJAS

DIRECTORA DE TESIS: Dra. MARÍA ESTRELLA BÁEZ

2003

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado
de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato:

ABDIEL ENRIQUE APONTE ROJAS

Ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar
al grado de Doctor en Química, el día 5 de diciembre de 2003.

Directora de Tesis

Dra. María Estrella Báez

Comisión Informante de Tesis

Dr. Antonio Zanoocco (Presidente)

Dr. Mauricio Escudey

Dr. Hugo Pinochet

Dra. María Cecilia Rojas

Prof. María Inés Toral



[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

DEDICATORIA

“A mi amigo y sustentador en esta faena,
Dios Todopoderoso
a Él sea toda la Gloria, Honra y Honor”

*“A mis padres, Isaías y Aminta,
fuente de inspiración inagotable en esta vida.
A mis hermanos, Isaías, Amílcar, Damaris y Oswald y a todos mis
sobrinos”*

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Nutrición Vegetal de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile.

Infinitas gracias a una mujer entregada a su quehacer científico, con quien compartí no sólo los procesos de enseñanza y aprendizaje, sino también el conocimiento del Dios de esperanza que nos reunió en esta tarea y que fue fiel para permitirnos completarla. A la Dra. María Estrella Báez, mi directora de tesis por su apoyo incondicional en todo tiempo.

De igual manera mis agradecimientos van dirigidos a:

Programa Regional de Becas de Doctorado del DAAD (Servicio Alemán de Cooperación Académica) por su financiamiento económico durante el período de estudio.

Departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile por beca de apoyo para financiamiento parcial de tesis.

Laboratorio de Química Ambiental dirigido por la Prof. Inés Ahumada, Laboratorio de Química y Bioquímica de Suelos dirigido por la Prof. María Aguilera y CEPEDQ, de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas.

Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

Dr. Mauricio Escudey y Dr. Eduardo Besoain por sus valiosos aportes.

Comisión académica evaluadora, representada por: Dr. Antonio Zanocco, Dr. Mauricio Escudey, Dr. Hugo Pinochet, Dra. María Cecilia Rojas y Prof. María Inés Toral.

Profesores del Programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile.

Pamela Roa, una amiga valiosísima y secretaria excepcional.

A la familia Vega-Castillo por hacerme parte de su familia durante todos estos años en Chile. A mi abuelita chilena, la "Mama" por su permanente cuidado y atenciones. A todos mis hermanos y amigos en la fe.

Profesores de los Departamentos de Química de la Universidad de Panamá, muy especialmente a los colegas y amigos Nitzia, Nidia, Haydée, Alexander, Adolfo y Tito, por su valioso y desinteresado apoyo durante mi estadía fuera del país.

Al recuerdo sempiterno de mi amada abuela Chichi y de Jaime.

RESUMEN

El uso de plaguicidas como agentes químicos efectivos y específicos para proteger los cultivos es de carácter globalizado en nuestra época y debido a la continua necesidad de producir alimentos existe una demanda creciente. La evidencia científica indica que la mayoría de estas sustancias químicas sintéticas, o sus productos de degradación, independientemente de su uso, eventualmente llegarán a los ambientes acuáticos. En el caso de aguas subterráneas puede transcurrir mucho tiempo antes de que un contaminante liberado en la superficie terrestre sea detectado en el agua del acuífero; además, debido al movimiento de éstas, el proceso de contaminación puede hacerse extensivo a sitios alejados de los puntos de descarga. La dimensión y extensión de los efectos de la contaminación estarán relacionadas con la capacidad del suelo y del sistema hídrico subterráneo de degradar o diluir estas sustancias. Si bien los acuíferos se encuentran más protegidos que las aguas superficiales, una vez que el contaminante se incorpora a dicho medio, es más difícil de eliminar, dando lugar a un proceso de contaminación irreversible.

Puesto que una parte considerable de la agricultura en Chile se desarrolla en suelos derivados de cenizas volcánicas y debido al riesgo permanente de contaminación que representa para el propio suelo y para los recursos hídricos de la zona, el uso continuo y creciente de plaguicidas, es indispensable comprender y analizar el comportamiento de estos compuestos, una vez que son incorporados al medio ambiente. Conforme a esta necesidad, también resulta interesante y útil para fines comparativos, estudiar el comportamiento de estas moléculas en suelos de uso agrícola cuya génesis no esté vinculada a material volcánico.

El objetivo general de la presente tesis fue abordar en forma integral el estudio del comportamiento físico-químico de dos herbicidas de amplio espectro de aplicación, pertenecientes a dos importantes clases químicas, en suelos volcánicos caracterizados por la presencia de materia orgánica (MO), alofán y/u óxidos amorfos y cristalinos en proporciones variables y en suelos no alofánicos con predominancia de montmorillonita.

Los herbicidas estudiados fueron el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y metabenzotiazuron (MBT, 1-(1,3-benzotiazol-2-il)-3-metilurea) y se seleccionaron como matrices adsorbentes dos suelos pertenecientes al grupo de los Trumaos (Cunco y Hualpín, del orden Andisol), ricos en materia orgánica, alofán y óxidos amorfos y uno correspondiente al grupo de los Rojo Arcillosos (Galvarino, orden Ultisol), con bajo contenido de materia orgánica, abundante contenido de óxidos cristalinos y dominancia de arcillas del tipo 1:1. Asimismo y con la intención de diferenciar las propiedades de adsorción según la naturaleza y composición del suelo, se seleccionó un suelo de la Región Metropolitana de la serie Mapocho (orden Inceptisol), dominado por arcillas del tipo 2:1.

Con el propósito de identificar con mayor claridad las fuerzas intermoleculares que actúan en la interfase sólido-solución y que permiten la retención de las moléculas de soluto en la superficie adsorbente también se utilizaron superficies individuales modelo que representan a los distintos constituyentes del suelo. De esta forma se empleó un ácido húmico comercial y una montmorillonita saturada con sodio y además se sintetizaron ferrihidrita y alofán; simultáneamente se prepararon asociaciones binarias y ternarias de estos componentes individuales.

Los equilibrios de adsorción-desorción de 2,4-D y MBT en disolución se describieron de acuerdo al modelo de Freundlich y para evaluar la reversibilidad del proceso se utilizó el coeficiente de histéresis (H). Los coeficientes empíricos K_{OC} y K_{Fe} permitieron explicar el papel de la materia orgánica y la efectividad de los recubrimientos férricos en la adsorción, respectivamente.

Del comportamiento de adsorción observado en todas las superficies anteriores se logró extraer conclusiones acerca del fenómeno que ocurre en los suelos y del aporte de cada componente. En este sentido el ácido húmico se comportó como la superficie individual más adsorbente de MBT, mientras que la ferrihidrita lo fue para el 2,4-D. En el caso de los suelos, aquellos con mayor contenido de materia orgánica resultaron siempre con una mayor capacidad de adsorción de ambos herbicidas. De la información obtenida también se dedujo

que la fracción arcilla (montmorillonita) tiene un papel relevante en la adsorción de MBT en suelos con bajo contenido de materia orgánica.

En cuanto a la cinética de adsorción, ésta se ajustó a un modelo hiperbólico, donde la forma diferencial de la ecuación permitió el cálculo de la constante de velocidad y del orden de reacción del proceso global.

Para caracterizar termodinámicamente el sistema superficie-plaguicida se utilizó un método empírico que permitió el cálculo de los parámetros ΔG^0 , ΔH^0 y ΔS^0 a partir de la variación de la constante que define la condición de equilibrio (K_0) del soluto distribuido entre la solución y la matriz de suelo. La influencia del grado de recubrimiento molecular sobre la energía de adsorción se caracterizó mediante el calor isostérico (ΔH_i). Los parámetros termodinámicos calculados indicaron la dirección de la adsorción, la fuerza de las uniones presentes, el grado de interacción de las moléculas de soluto con el solvente y con otras moléculas, así como el reordenamiento molecular del sistema.

También se tuvo como objetivo del trabajo y teniendo como base el conocimiento del comportamiento de adsorción de los herbicidas en los suelos, establecer la probabilidad de lixiviación de éstos mediante la aplicación de un modelo simple de predicción de lixiviación (PESCOL) que utiliza como parámetros de entrada las propiedades hidrodinámicas de la columna de suelo, la constante de degradación del compuesto y las constantes de adsorción de Freundlich. Para los experimentos de lixiviación se utilizaron columnas empacadas de suelo sometidas a un flujo constante de agua. Por otra parte se realizaron experiencias de incubación en diferentes condiciones de temperatura y humedad para establecer la cinética de degradación de los compuestos. Según los resultados encontrados el 2,4-D es un compuesto altamente lixiviable en suelos montmorilloníticos, a diferencia del MBT, con menores probabilidades de lixiviación especialmente en suelos de alto contenido de materia orgánica, que además por su marcada capacidad de adsorción impusieron limitaciones en la aplicación del modelo.

El cálculo de los parámetros termodinámicos y el estudio en superficies modelo permitió una mejor aproximación a la interpretación integral del proceso de adsorción de estos compuestos en el suelo, un sistema donde la evidencia de mecanismos específicos es escasa y normalmente está planteada a partir de las propiedades químicas del compuesto, la composición mineralógica de la superficie y un coeficiente que sólo da cuenta de su capacidad de adsorción. El enfoque utilizado en esta investigación asumió como eje central las interacciones específicas que se desarrollan en una superficie más pura y menos compleja que los suelos, sin desconocer las limitaciones de los modelos matemáticos aplicados, por lo que las características particulares de cada fenómeno asociado con la retención de los dos herbicidas en estudio han sido descritas con mayor pertinencia.

La relevancia ambiental de este estudio es inherente a la demanda que plantea el cuidado de nuestro entorno natural y sus recursos. Fiel a sus postulados como ciencia de la materia y sus cambios, la Química ha llevado gran parte de sus principios y fundamentos para tratar de consolidar el conocimiento sobre el comportamiento de adsorción de dos herbicidas en una matriz reconocidamente compleja y heterogénea como el suelo.

ABSTRACT

The use of pesticides as effective and specific chemical vehicle for crops protection has a global character in the present time, an increasing demand existing in response to the need of food production. Research indicates that a large number of these synthetic chemicals, or their degradation products, despite uses, eventually will reach the aquatic environments. In the case of ground waters many time after application can elapse before a contaminant can be detected in the aquifer; in addition, contamination can be extended to sites localized far away from the discharge point, because of the motion of subsurface waters. Lengthening and extent of the contamination effects will be related with the soil and water capacities to degrade or dilute pesticides. Even though aquifers are more protected than surface waters, when the contaminants reach them, is more difficult to eliminate it, producing an irreversible contamination process.

Taking into account that most of agricultural activities in Chile are developed in volcanic-ash derived soils and in view of the permanent contamination hazard of soils and hydric resources, due to the continuous and increasing use of pesticides, is fundamental to understand and analyze the behavior of these contaminants once they are incorporated into the environment. Thus, attempting to make comparisons is also useful and interesting to study the behavior of these molecules in soils which origin is not associated with volcanic ashes.

The general objective of this work was to study the physico-chemical behavior of two herbicides belonging to different chemical families in allophanic soils, volcanic-ash derived, and characterized by variable amounts of organic matter (OM), allophane, and amorphous and crystalline oxide, and one non-allophanic soil with montmorillonite as the dominant clay fraction.

The herbicides under study were the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), and the ureic derived methabenzthiazuron (MBT, 1-(1,3-benzothiazol-2-yl)-3-methylurea). Two soils of the Trumaos group (Cunco and Hualpín, Andisol order), with high organic matter, allophane and amorphous oxide contents, and one belonging to the Rojo Arcillosos group

(Galvarino, Ultisol order), with low organic matter content, substantial amounts of crystalline oxides and a clay fraction dominated by 1:1 type minerals were selected as sorbent surfaces. To establish sorption differences related to the origin and soil composition, a soil from the Mapocho series (Inceptisol order) in the central region was selected, having a 2:1 type mineral like dominant clay fraction.

Model surfaces simulating the main active soil components were used to elucidate the nature of intermolecular forces acting in the solid-solution inter-phase and leading to the solute retention. To this end, four sorbents were used: a commercial humic acid, a sodium-saturated montmorillonite, ferrihydrite and allophane, the two latter synthesized; simultaneously binary and ternary associations of these single components were prepared.

Sorption-desorption equilibriums in solution were described according to the Freundlich model whereas the reversibility of the process was evaluated through the hysteresis coefficient (H). The empirical coefficients K_{OC} and K_{Fe} were used to explain the organic matter contribution and the effectiveness of ferrihydrite coating in sorption, respectively.

From the sorption behavior found in all surfaces under study conclusions about phenomena taking place in soils and the contribution of each constituent were obtained. In this way humic acid resulted the more adsorbent single surface for MBT, whereas ferrihydrite was for 2,4-D. Soils with the highest amounts of OM always showed the major sorption capacity of both herbicides. From experimental data it was deduced that montmorillonitic clay fraction has a significant influence in MBT sorption on soils with low organic matter content. Experimental kinetic data were fitted to a hyperbolic model using the differential form of the equation to estimate the global reaction rate constant and the reaction order.

To characterize thermodynamically the pesticide-sorbent surface system an empirical method based in the temperature dependence of the equilibrium constant (K_0), which represent the solute distribution between solution and soil matrix, allowed the calculation of the thermodynamic parameters ΔG^0 , ΔH^0 and ΔS^0 . The isostheric heat of sorption (ΔH_i) characterized the influence of the molecular coverage on sorption energetics. Thermodynamic

parameters were useful in assessing interactions driving the sorption process (solute-sorbent, solute-solvent and solute-solute), the strength of the forces involved and the molecular rearrangement of the system.

Another aim of this work taking into account the knowledge of herbicides sorption behavior was to establish the leaching probability of these chemicals through the soil by applying a simple leaching model (PESCOL) based in the hydrodynamics characteristics of a packed soil column, the degradation constant of the respective compound and the Freundlich empirical coefficients. During leaching experiments packed soil columns were irrigated under water constant flux. On the other hand, herbicides degradation rate were determined through incubation experiments at different temperature and moisture conditions. Results showed that 2,4-D is a highly lixiviable herbicide in montmorillonitic soils, conversely to MBT, which exhibit less significant leaching possibilities especially in soils rich in organic matter, where the high sorption capacity imposed some limitations to the model application.

The computation of thermodynamic parameters and the sorption studies using model surfaces allowed a better approximation and a more comprehensive interpretation of the processes associated to the phenomena in soils, a natural system where sorption specific mechanisms evidence is scarce and frequently derived just from the chemical pesticides properties, soil mineralogical composition and a coefficient describing the sorption capacity. The present investigation was focused in specific interactions taking place in more pure and simple surfaces than soils and the intrinsic limitations of the mathematic models applied were considered, so the phenomena associated with the herbicides retention have been properly evaluated.

The environmental implication of this work is inherent to the concern about our natural resources. Consequent with its principles as the science of the matter and the changes that undergoes, Chemistry has lead us to use several of its fundamentals to consolidate the knowledge about the sorption behavior of two herbicides on a markedly complex and heterogeneous environmental matrix.

ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Hipótesis de Trabajo	5
1.2.	Objetivo General	6
1.3.	Objetivos Específicos	6
II.	ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	7
2.1.	Composición del suelo	7
2.1.1.	Solución de suelo	7
2.1.2.	Minerales de arcilla	7
2.1.3.	Materia orgánica	8
2.1.4.	Óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos	8
2.1.5.	Carga superficial	9
2.2.	Adsorción e interacciones en el suelo	11
2.2.1.	Adsorción	11
2.2.2.	Aluminosilicatos y óxidos	11
2.2.3.	Interacciones con la materia orgánica	13
2.2.4.	Interacciones materia orgánica-arcillas	14
2.3.	Degradación y transporte de plaguicidas en el suelo	15
2.3.1.	Degradación	15
2.3.2.	Transporte	16
2.4.	Suelos chilenos	17
2.5.	Estudio de los procesos de adsorción y degradación de MBT y compuestos ureicos	18
2.6.	Estudios de adsorción y degradación de 2,4-D y fenoxiácidos	23
2.7.	Modelos de transporte de plaguicidas en el suelo: uso de columnas	27
2.8.	Metodologías de análisis de MBT y 2,4-D en suelos	29
2.9.	Uso de superficies modelo en estudios de adsorción	32
III.	MATERIALES Y MÉTODOS	38
3.1.	Materiales	38
3.1.1.	Materiales de laboratorio	38
3.1.2.	Reactivos	38
3.2.	Equipos	39
3.3.	Muestras de suelo	41
3.4.	Preparación de las superficies adsorbentes	41
3.4.1.	Superficies individuales	41
3.4.2.	Asociaciones binarias y ternarias	42
3.5.	Caracterización de los adsorbentes	43
3.6.	Experimentos de adsorción-desorción	44
3.7.	Determinación de parámetros termodinámicos	45
3.8.	Estudios cinéticos	46
3.9.	Experimentos de degradación	47
3.10.	Estudios de movilidad	48

3.11.	Metodología analítica	51
3.11.1.	Determinación cromatográfica	51
3.11.2.	Control de blancos	51
3.11.3.	Calibración instrumental	52
3.11.4.	Parámetros de calidad analítica	52
3.12.	Métodos de extracción	53
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1.	Metodología Analítica	55
4.1.1.	Análisis cromatográfico	55
4.1.2.	Método de extracción de 2,4-D mediante MASE	55
4.2.	Caracterización físico-química de los suelos y superficies adsorbentes empleados en los estudios de 2,4-D	60
4.3.	Adsorción-desorción de 2,4-D	64
4.4.	Cinética de adsorción de 2,4-D	94
4.5.	Cinética de degradación de 2,4-D	96
4.6.	Estudios de lixiviación de 2,4-D en columna	99
4.7.	Caracterización físico-química de los suelos empleados en los estudios de MBT	107
4.8.	Adsorción-desorción de MBT	107
4.9.	Termodinámica de adsorción de MBT	133
4.10.	Cinética de adsorción de MBT	140
4.11.	Degradación de MBT	141
V.	CONCLUSIONES	146
VI.	BIBLIOGRAFÍA	151

I. INTRODUCCION

Alrededor de todo el mundo, la invasión de malezas e insectos, así como las enfermedades de las plantas, provocan la pérdida de un gran porcentaje de los cultivos, así como también de los productos de las cosechas que son almacenados para su distribución. Se afirma que si no se usaran plaguicidas (insecticidas, fungicidas y herbicidas) las pérdidas serían aun mayores.

El uso de plaguicidas como agentes químicos efectivos y específicos para proteger los cultivos es generalizado en nuestra época, pues la continua necesidad de producir alimentos hace que su demanda aumente. La evidencia científica indica que la mayoría de estas sustancias químicas sintéticas, o sus productos de degradación, independientemente de su uso, eventualmente llegarán a los ambientes acuáticos.

El agua subterránea constituye cerca del 97% del agua dulce del mundo y puede ser encontrada debajo de la tierra casi en cualquier sitio, variando su calidad y cantidad de un lugar a otro. Con frecuencia es considerada una fuente inagotable, sin embargo, las circunstancias actuales indican que es muy vulnerable a la contaminación y por lo tanto, al agotamiento. Las formaciones geológicas en que se acumula el agua subterránea sirven como conductores de transmisión, transportando el agua subterránea de las áreas de recarga, hacia los lagos, pozos, manantiales y otras estructuras de captación. Como depósitos de almacenamiento, los acuíferos actúan suministrando agua de sus reservas para ser utilizada cuando la extracción exceda la recarga y, a la vez, almacenando agua durante los períodos en que la recarga resulta mayor que la extracción. Las formaciones geológicas que constituyen los acuíferos se agrupan en depósitos no consolidados y rocas consolidadas; los acuíferos formados por depósitos no consolidados están compuestos por materiales tales como arenas, gravas o mezclas de ambas, y constituyen el mayor porcentaje de los acuíferos en explotación en el mundo (Karvonen, T, 2001).

El agua subterránea se contamina cuando algunas sustancias tóxicas se disuelven en el agua superficial y son acarreadas o lixiviadas a los acuíferos junto al agua percolada. Debido a que el agua subterránea se mueve lentamente, puede transcurrir mucho tiempo antes de que un contaminante, liberado en la superficie de la tierra, sea detectado en el agua del acuífero a cierta distancia del sitio de descarga (fuente de contaminación no puntual). Algunas veces la contaminación ocurre en forma natural, pero los procesos más agudos son usualmente el

resultado de las actividades humanas, entre ellas, el uso de plaguicidas en la producción agrícola. La dimensión y extensión de los efectos de la contaminación estarán relacionadas con la capacidad del suelo y del sistema hídrico subterráneo de degradar o diluir estas sustancias. Si bien los acuíferos se encuentran más protegidos que las aguas superficiales, una vez que el contaminante se incorpora a dicho medio, es más difícil de eliminar, dando lugar a un proceso de contaminación irreversible.

Cuando un plaguicida es incorporado al ecosistema, inicia su movimiento y distribución entre los distintos compartimentos del ambiente, incluyendo el suelo, donde la aplicación frecuentemente se realiza en forma directa. Entre los procesos físicos, químicos y microbiológicos que se consideran como responsables de la dinámica de estos compuestos orgánicos en el ambiente, se encuentran los procesos de adsorción y desorción, degradación y conversión química, descomposición fotoquímica, volatilización, lixiviación, degradación microbiológica, absorción por plantas y asimilación por microorganismos.

Al depositarse cualquier plaguicida sobre el suelo, las múltiples asociaciones orgánico-minerales que constituyen éste, se convierten en las principales superficies que participan en la adsorción y también en el transporte de dichas moléculas. Generalmente, los procesos de adsorción y desorción se han evaluado investigando el comportamiento del compuesto en el suelo completo o examinando los cambios de adsorción que se producen después que se han eliminado del suelo algunas de sus fracciones, mineral u orgánica. En el último tiempo, no obstante, la investigación se ha orientado hacia la utilización de superficies adsorbentes individuales, que son modelo de los distintos componentes del suelo y de las asociaciones entre ellas. De esta manera se ha logrado mejorar la comprensión de los procesos moleculares que ocurren durante la interacción suelo-plaguicida, elucidando, al mismo tiempo, los mecanismos a través de los cuales ocurren dichas interacciones, que definen el comportamiento de adsorción y desorción.

Por otro lado, para valorar el movimiento de un plaguicida a lo largo del perfil del suelo, hay que describir procesos tales como la difusión, dispersión y lixiviación molecular, siendo este último el factor más importante para la evaluación del movimiento, ya que está ligado a la dinámica del agua, a la estructura del suelo y a las propiedades físicas y químicas del plaguicida.

Los compuestos aplicados al suelo tienden a desplazarse con el agua y lixiviar a través del perfil, alcanzando las capas más profundas y el acuífero, que en consecuencia resultará contaminado.

Puesto que una parte considerable de la agricultura en Chile se desarrolla en suelos derivados de cenizas volcánicas (Andisoles y Ultisoles) y debido al riesgo permanente de contaminación que representa para el propio suelo y para los recursos hídricos de la zona, el uso continuo y creciente de plaguicidas, es indispensable comprender y analizar el comportamiento de estos compuestos, una vez que son incorporados al medio ambiente. Conforme a esta necesidad, también resulta interesante y útil para fines comparativos, estudiar el comportamiento de estas moléculas en suelos de uso agrícola cuya génesis no esté vinculada a material volcánico. Estas cualidades particulares las reúnen los suelos de la zona central (Inceptisoles), que aunque ocupan una menor extensión que los alofánicos, tienen un desarrollo íntimamente ligado al contenido elevado de arcillas. Desde la perspectiva de su comportamiento químico, hay que considerar que la actividad y el destino de cualquier especie están relacionados directamente con la naturaleza del sustrato.

Establecidas las diferencias y definidos los sistemas frente a los cuales resulta valioso y oportuno estudiar el comportamiento físico-químico de los plaguicidas, en la presente investigación se seleccionaron dos herbicidas de distintas familias químicas, ácidos y ureas sustituidas para examinar los procesos de su adsorción, degradación y transporte a través de suelos alofánicos y no alofánicos. Se puede suponer, en función de sus propiedades físicas y químicas diferentes, que el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y el metabenzotiazuron (MBT, 1-(1,3-benzotiazol-2-il)-3-metilurea), tendrán múltiples y variadas posibilidades de interacción con las superficies activas de los suelos.

Aunque los mecanismos que determinan la adsorción pueden diferir y conducir a una retención intensa del compuesto o bien a su lixiviación hacia las aguas subterráneas, con su concomitante contaminación, es necesario definir los mismos con mucha precisión.

Para dilucidar de forma completa, dentro de los límites que establece una trama bastante compleja, cuáles son las rutas más probables que siguen los compuestos después de incorporarlos al suelo, se emplearon argumentos y paradigmas teóricos, así como un desarrollo experimental que en las últimas décadas se han consolidado dentro del campo de la Química de suelos.

Una aproximación al sistema en estudio fue de carácter reduccionista y consistió en la síntesis de superficies modelo individuales, es decir, materiales considerados como una simplificación de los constituyentes del suelo que permiten conocer el tipo de interacción más probable entre éste y el herbicida retenido. La complejidad del sistema real se abordó mediante la preparación de asociaciones binarias y ternarias de los materiales sintéticos, las cuales se utilizaron en las experiencias de adsorción con la intención de deducir el papel de cada superficie, individualmente y cuando está en asociación, para luego extrapolarlo al gran entramado orgánico-inorgánico que conforma el suelo.

Paralelo a las experiencias en las superficies modelo y sus asociaciones, se estudió el efecto producido en la adsorción debido a la modificación de los suelos naturales. Para ello, se eliminó una fracción considerable de los componentes activos del suelo, que con frecuencia aparecen fuertemente asociados con la retención de plaguicidas. La caracterización de la cinética de los procesos de adsorción y degradación se efectuó mediante experimentos que permitieron determinar las constantes respectivas, útiles para predecir el destino de cada compuesto en el medio.

La descripción de los cambios energéticos asociados con las moléculas que eran adsorbidas se logró mediante la determinación de los parámetros termodinámicos, muy poco empleados en este tipo de estudios, pero muy valiosos si se desea comprender mejor el proceso a escala molecular, es decir, con respecto al efecto que producen el número creciente de moléculas adsorbidas o con relación al reordenamiento molecular que tiene lugar cuando las moléculas de agua abandonan los sitios de adsorción para permitir la fijación del soluto. La información termodinámica también permite explicar la fuerza de las interacciones existentes y cómo éstas pueden causar una mayor o menor retención molecular.

Finalmente, se abordó el estudio de los fenómenos de transporte de los dos plaguicidas en condiciones de laboratorio, a través del uso de columnas empacadas de suelos, sometidas a irrigación continua. Los resultados se interpretaron mediante un modelo matemático específico para estudios en columna, que es alimentado con los valores de las propiedades físicas de las mismas y con las constantes de adsorción y de velocidad de degradación del herbicida en los suelos empleados. Esta información constituye una primera aproximación experimental al establecimiento del potencial de lixiviación de los compuestos investigados y de las probabilidades de contaminación de aguas subterráneas asociadas.

1.1. HIPÓTESIS DE TRABAJO

Atendiendo a la composición natural de los suelos se producirán interacciones físicas o químicas con el 2,4-D y MBT, que controlarán los procesos específicos de adsorción a escala molecular y que definirán la intensidad de ésta y los riesgos ambientales potenciales asociados al uso de estos compuestos.

En suelos con una carga estructural negativa permanente, la capacidad de lixiviación de un compuesto ureico del tipo MBT es función del número y características de los grupos funcionales presentes en la molécula, los cuales le confieren mayores posibilidades de interacción con las superficies minerales o con la materia orgánica, si se le compara con un herbicida ácido del tipo 2,4-D, con un bajo pKa y cuyas posibilidades de retención y lixiviación son gobernadas por la existencia de la especie, ya sea en forma molecular o en forma disociada.

La adsorción de 2,4-D en los suelos volcánicos depende del desarrollo de la carga superficial neta, la que varía según el contenido de materia orgánica, alofán y óxidos amorfos en suelos del orden Andisol y de los minerales de arcilla en aquellos del orden Ultisol. En suelos no alofánicos, Inceptisoles, su adsorción está controlada por la fracción arcilla. En el caso de MBT la adsorción depende de los contenidos de materia orgánica y de minerales de arcilla.

La adsorción en superficies adsorbentes puras ocurre a través de interacciones específicas que dan cuenta de las fuerzas de retención responsables del proceso. Las interacciones de los herbicidas con las superficies modelo individuales no corresponden necesariamente a aquellas que se establecen cuando cada componente individual entra a formar parte de asociaciones binarias o ternarias.

1.2. OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de la presente tesis es abordar en forma integral el estudio del comportamiento físico-químico de dos herbicidas de amplio espectro de aplicación, pertenecientes a dos importantes clases químicas, en suelos volcánicos caracterizados por la presencia de materia orgánica (MO), alofán y/u óxidos amorfos y cristalinos de hierro en proporciones variables y en suelos no alofánicos con predominancia de montmorillonita.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Caracterizar la cinética y los equilibrios de adsorción-desorción de 2,4-D y MBT en suelos pertenecientes a los grupos Trumaos y Rojo Arcillosos, entre los derivados de materiales volcánicos y en un suelo montmorillonítico de la zona central de Chile.
- ❖ Estimar la contribución de minerales de arcilla, óxidos y materia orgánica del suelo en la adsorción de estos compuestos, modificando los suelos naturales por remoción de sus componentes (MO y óxidos de hierro y aluminio) y por medio del empleo de superficies modelo naturales (montmorillonita y ácido húmico) y de síntesis (ferrihidrita, alofán) y sus asociaciones binarias y ternarias.
- ❖ Identificar los mecanismos dominantes en la adsorción relacionando los parámetros físico-químicos obtenidos con las características físicas y químicas de las superficies modelo y de los suelos y con los resultados de la caracterización de complejos herbicida-adsorbente mediante espectroscopia IR y difracción de Rayos-X.
- ❖ Estudiar a través de ensayos de laboratorio los procesos de degradación y transporte de los herbicidas a través del suelo, obteniéndose las respectivas constantes de transformación y los parámetros que describen la lixiviación de éstos en columnas.
- ❖ Validar la aplicación de un modelo de predicción de lixiviación en columna mediante el empleo de las constantes cinéticas y de equilibrio de los procesos antes mencionados

II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1. COMPOSICIÓN DEL SUELO

2.1.1. Solución de suelo

El suelo como sistema forma parte de una comunidad simbiótica que permanece en medio de procesos complejos y perpetuamente dinámicos, desarrollados principalmente en una interfase conformada por una fina película acuosa que rodea las partículas y que se conoce como la solución de suelo. En este sistema disperso coexisten tres fases: sólida, líquida y gaseosa y dentro de la fase sólida, las fracciones coloidales, arcillas y materia orgánica son las de mayor significación.

2.1.2. Minerales de arcilla

Su nombre obedece al tamaño pequeño que presentan, el cual es del orden de las arcillas ($< 2\mu\text{m}$ de diámetro efectivo). Se han originado por descomposición directa de los minerales primarios o por una recombinación de éstos, después que han sido transformados; en este último caso, la síntesis puede conducir a la formación de compuestos simples, como los óxidos metálicos, u otros más complejos, como los silicatos. Los cambios que sufren estos minerales incluyen reacciones de oxidación-reducción, hidratación, hidrólisis e intercambio de cationes. Entre los silicatos, algunos poseen estructuras cristalinas bien definidas, mientras que otros constituyen materiales amorfos o con un grado de cristalinidad muy bajo. Como minerales secundarios se pueden agrupar en filosilicatos laminares, silicatos fibrosos y silicatos sin estructura cristalina. Del grupo de minerales laminares destacan las esmectitas o minerales montmorilloníticos, con una alta capacidad de expansión y un área superficial muy extensa. Los silicatos sin estructura cristalina o minerales amorfos incluyen el alofán, la hissingerita y la imogolita. El alofán natural ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) se forma en condiciones de concentraciones medianas a altas de H_3O^+ en sistemas húmedos o muy mojados, mediante la intemperización rápida de las cenizas volcánicas, o hasta un punto limitado, por la intemperización rápida de los feldespatos.

2.1.3. Materia orgánica (MO)

Se define como la fracción que incluye residuos vegetales y animales en diferentes estados de descomposición, tejidos y células de organismos que viven en el suelo y sus productos metabólicos. Esta fracción se determina en general en suelos que pasan por un tamiz con malla de 2.0 mm.

La MO, aunque constituye una pequeña parte de la fase sólida total del suelo, participa activamente en procesos físicos, como la formación de agregados, donde enlaza las partículas del suelo, disminuyendo su plasticidad, o químicos, como el control de la acidez. Otras propiedades físicas de interés, que son afectadas por la presencia de la MO, incluyen el color, muy importante en el balance térmico y el uso eficiente del agua, que influye en la capacidad de infiltración, la pérdida por evaporación y en el drenaje del suelo.

La fracción más estable de la MO se denomina humus y es aquella producida después que se ha descompuesto la mayor parte de las sustancias vegetales o animales añadidas al suelo.

2.1.4. Óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos

Los óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos metálicos (Fe, Al, Ti y Mn) surgen de los procesos de meteorización, en los estados avanzados de desarrollo de los suelos, como es el caso de aquellos del orden Oxisol y Ultisol; a este último pertenece uno de los suelos utilizados en este estudio. Dichos órdenes corresponden al Sistema Completo de Clasificación de Suelos de Estados Unidos, basado en los procesos de formación, que se definen por la presencia o la ausencia de horizontes importantes de diagnóstico (Buol y col., 1998).

La estructura de los óxidos es más simple que la de los silicatos y el empaquetamiento de los aniones O^{2-} y/o OH^- puede ser hexagonal o cúbico, con los átomos de Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{4+} o Mn^{3+} ocupando los sitios octaédricos. Cada óxido individual se caracteriza por un arreglo particular, donde las unidades octaédricas pueden compartir los átomos de O a través de sus esquinas, bordes o caras. La goetita y hematita son ejemplos de óxidos de Fe encontrados en los suelos (empaquetamiento hexagonal), magnetita y maghemita (empaquetamiento cúbico) y la ferrihidrita (estructura desordenada).

2.1.5. Carga superficial

La presencia y predominio de una carga superficial permanente o dependiente del pH, dependerá de la composición de los coloides del suelo y del medio iónico circundante. La fase sólida del suelo contiene grupos funcionales capaces de generar una carga dependiente del pH en los silicatos laminares, la materia orgánica, en los óxidos, hidróxidos y oxi- hidróxidos metálicos y en alumino-silicatos no cristalinos.

En las estructuras de los silicatos laminares (figura 2.1), los cationes pueden sustituir a otros cationes coordinantes; si un catión de valencia más baja sustituye a uno de valencia más alta, como Mg^{2+} al Al^{3+} o Al^{3+} al Si^{4+} , las cargas negativas de los iones de O^{2-} y OH^- en la estructura del mineral quedan sin balancear, produciendo una carga negativa neta permanente en la superficie del mineral. Esta carga es permanente e independiente del medio y permite la retención de cationes en la película de agua que rodea al coloide.

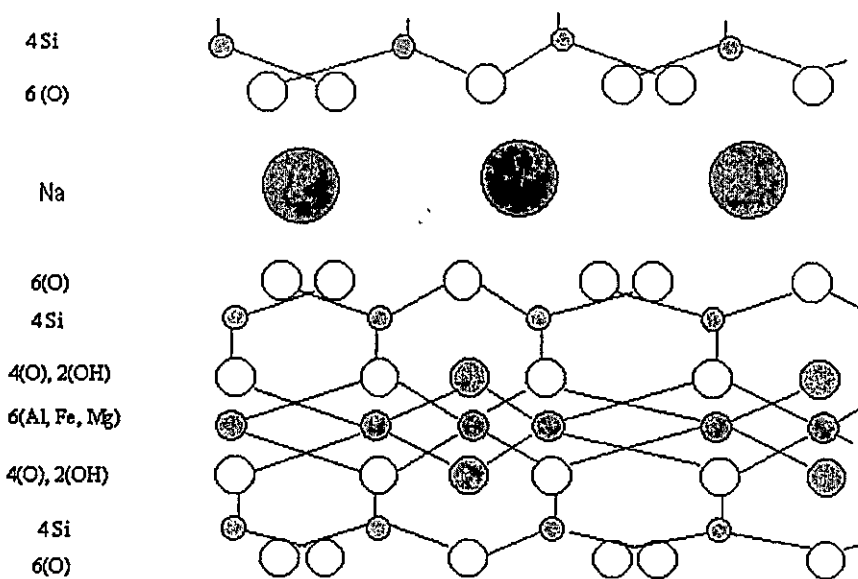


Figura 2.1. Componentes estructurales y moleculares de los silicatos de arcilla.

Por otro lado, la carga que depende del pH en los silicatos laminares (figura 2.2) se encontraría más ligada a la protonación y desprotonación reversible de los grupos OH expuestos ($SiOH_2^+$, $pK_{a1} < 2$; $AlOH_2^+$, $pK_{a1} \sim 5-7.5$).

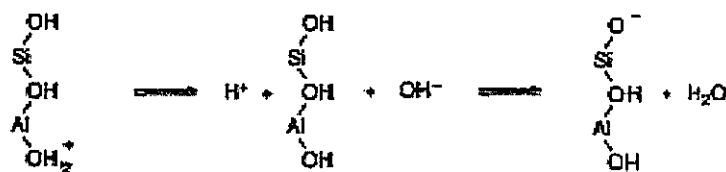


Figura 2.2. Generación de carga en silicatos laminares.

En cuanto a la MO, descrita como un polímero condensado de compuestos aromáticos y alifáticos, el origen de la carga dependiente del pH está asociada a la ganancia o pérdida de H^+ , es decir la capacidad de protonación o desprotonación de sus grupos funcionales: hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), fenólico (-C₆H₄OH) y amino (-NH₂); para los grupos carboxílico ($\text{pK}_a \sim 3$), fenólico ($\text{pK}_a \sim 9$) y las bases nitrogenadas ($\text{pK}_a \sim 8$), la carga estará en función del pH de la solución, que regulará el grado de disociación de cada grupo.

Finalmente, el desarrollo de una carga en los óxidos de los metales (Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Al^{3+} y Si^{4+}) estará determinado por la coexistencia de las formas protonada y no protonada del óxido (FeOH_2^+ , $\text{pK}_1 \sim 6.5$), al pH de la solución (figura 2.3). Las reacciones de intercambio de ligando, por ejemplo, ocurrirán por el desplazamiento de moléculas de H_2O o grupos OH ligados al catión. A bajos pH, los grupos hidroxilo se protonarán, facilitando el proceso, pues el agua es un ligando más débil.

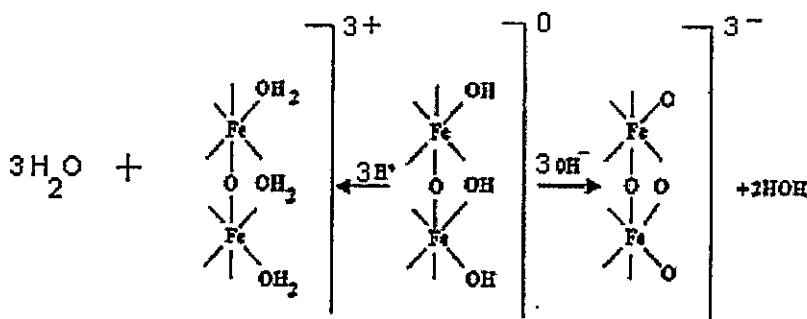


Figura 2.3. Generación de carga en óxidos de hierro

Aunque la mayoría de los suelos tienen una carga negativa debida a los silicatos laminares y a la materia orgánica, los suelos altamente intemperizados, dominados por el alofán y los óxidos hidratados pueden tener una carga positiva neta a pH bajo. En el caso del alofán, la carga superficial que se genera estará fuertemente influenciada por la razón Al:Si, siendo las diferencias de acidez entre los grupos aluminol y silanol responsables del comportamiento, aunque también puede deberse a la sustitución de Al en los sitios tetraédricos, lo que genera una carga negativa permanente. Esta sustitución aumenta a medida que la razón Al:Si disminuye en algunos alofanos naturales y en materiales sintéticos (Su y col., 1992).

2.2. ADSORCIÓN E INTERACCIONES EN EL SUELO

2.2.1. ADSORCIÓN

La retención de compuestos orgánicos se basa en la tendencia de estas moléculas a distribuirse entre las fases gaseosa, acuosa y sólida orgánica e inorgánica del suelo. El proceso de atracción o repulsión entre la superficie sólida y el vapor o la disolución será producto de las fuerzas de interacción que emanan de la superficie del adsorbente y las moléculas o iones del adsorbato. La distribución de este último, dependerá de su volatilidad, peso molecular, composición química, estructura física y solubilidad en la solución de suelo. Generalmente, la concentración de iones y moléculas en la solución de suelo está gobernada por una serie de reacciones de equilibrio ácido-base, oxidación-reducción, intercambio iónico, precipitación y disolución de sólidos, formación de complejos con ligantes orgánicos e inorgánicos y adsorción. La superficie mineral del suelo y un contaminante particular pueden reaccionar covalentemente (quimisorción) o establecer interacciones electrostáticas de corto alcance (adsorción física).

2.2.2. Aluminosilicatos y óxidos

El grupo funcional de los aluminosilicatos es el siloxano (figura 2.4; Sposito, 1989), una cavidad hexagonal (~0.26 nm de diámetro) que ocurre a intervalos regulares y que está definida por el arreglo de las láminas tetraédricas de Si en la superficie externa del mineral. De esta forma los anillos hexagonales presentarán una distribución de carga electrónica con una reactividad dependiente de la sustitución isomórfica en la estructura.

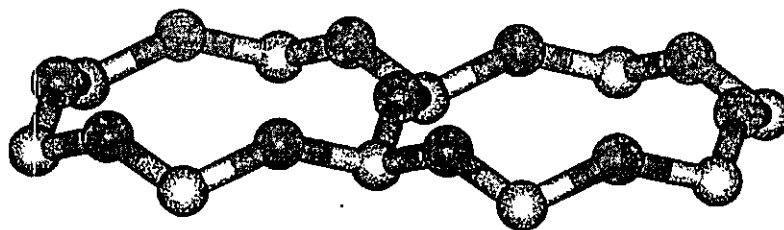
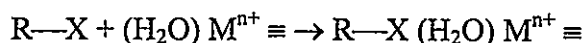


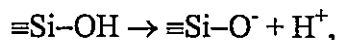
Figura 2.4. Cavidad hexagonal siloxano

Las interacciones más importantes donde intervienen los minerales de arcilla corresponden a:

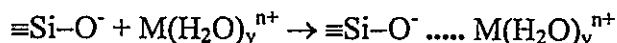
1. Puentes catiónicos o puentes de agua de grupos polares (X) con las superficies basales de la arcilla (\equiv).



2. Puentes de H con la cavidad siloxano o con las láminas del $Al(OH)_3$.
3. Atrapamiento en los poros de las estructuras cristalinas minerales.
4. Adsorción en los espacios intercapa.
5. En los bordes de las arcillas, los grupos silanol ($pK_2 \sim 6-7$) pueden disociar iones H^+ .

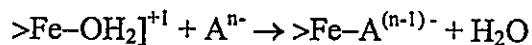


después de lo cual logran atraer iones metálicos electrostáticamente,

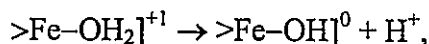


6. La protonación sobre la superficie de la arcilla se admite para un gran número de compuestos que pueden adquirir una carga positiva. Las fuentes posibles de protones son los iones H^+ de intercambio, que se encuentran como cationes compensadores y las moléculas de agua adsorbidas en la superficie de la arcilla, que pueden sufrir disociación.
7. La adsorción mediante enlaces por puentes de hidrógeno se explica en función de los cationes hidratados fijados a la arcilla, ya que éstos al retener fuertemente el agua, permiten su polarización y el establecimiento de puentes de H con las moléculas orgánicas. En este tipo de enlaces participan los grupos $>NH$ y $-OH$, fundamentalmente.

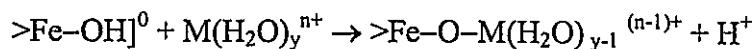
En general, las superficies de los óxidos de Fe aparecen hidroxiladas [$-\text{Fe}-\text{OH}_2^+$ ($\text{pK}_2 \sim 9$)], estructuralmente o por hidratación de los átomos de Fe y adsorben aniones o cationes, dependiendo del pH del medio.



De producirse la disociación, a elevado pH,



los sitios creados son capaces de complejar metales con tendencia a formar uniones covalentes,



Estos complejos pueden ser de esfera interna o de esfera externa, siendo este último menos estable y dominado por mecanismos de interacción electrostática.

El hidróxido de Al [$-\text{Al}-\text{OH}_2^+$ ($\text{pK}_{a2} \sim 8-10$)] es un poderoso adsorbente de aniones fosfato y sulfato y también se ha descrito a los óxidos de Al como agentes que contribuyen a la estabilización de los agregados del suelo, es decir, al ensamble de las partículas primarias (arena, limo y arcilla). El Mn forma óxidos e hidróxidos insolubles con estructuras cristalinas octaédricas que tienen una gran superficie específica y poseen una carga negativa apreciable que les permite adsorber elementos pesados.

2.2.3. Interacciones con la materia orgánica

Las interacciones más importantes donde interviene la MO se pueden describir así:

1. Formación de puentes de H con moléculas orgánicas, a través de los grupos funcionales, presentes en proporciones distintas ($\text{COOH} > \text{Ar}-\text{OH} > \text{OH}$ alcohólico $> \text{C}=\text{O}$ (quinonas y cetonas) $> \text{NH}_2 > \text{SH}$).
2. Formación de complejos con metales pesados, a través de los grupos que contienen oxígeno, principalmente.
3. Los sitios de unión en la MO pueden aceptar protones (H^+) y/o cationes, por lo que se produce una competencia entre estas especies por dichos sitios.
4. Los cationes asociados a las sustancias húmicas también pueden ser fijados por los grupos hidroxilo (OH^-) de óxidos o aquellos de los bordes de las arcillas, produciéndose una competencia entre estas tres superficies.

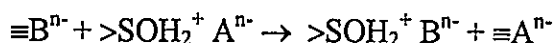


5. Algunos iones metálicos blandos compiten con iones metálicos duros por grupos funcionales orgánicos.
6. Las sustancias húmicas son capaces de atrapar moléculas al interior de sus microestructuras porosas, así como de establecer interacciones hidrofóbicas con compuestos poco polares.

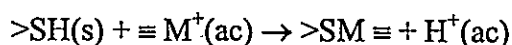
2.2.4. Interacciones materia orgánica-arcillas

Generalmente las sustancias húmicas (>S) se encuentran asociadas y formando complejos con los minerales de arcilla (\equiv) a través de diferentes mecanismos (Stevenson, 1972; Evangelou, 1998):

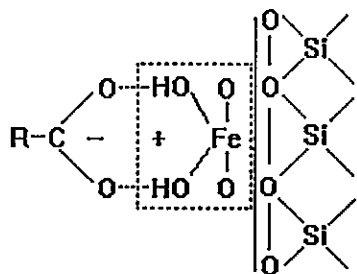
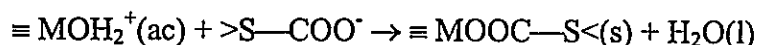
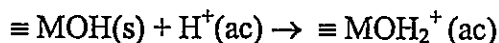
1. Atrapamiento en los poros de los cristales de las arcillas y por adsorción en los espacios intercapa de estas.
2. Intercambio aniónico en los bordes de la arcilla



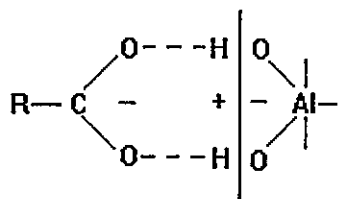
3. Intercambio catiónico entre protones disociables del humus y cationes (M^+) de intercambio de las arcillas



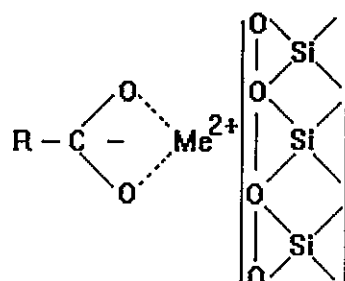
4. Intercambio de ligandos entre grupos carboxilato y óxidos de Al y Fe



5. Formación de puentes de H con el grupo siloxano o aluminol.



6. Formación de puentes catiónicos o puentes de agua con la superficie basal de la arcilla.



2.3. DEGRADACIÓN Y TRANSPORTE DE PLAGUICIDAS EN EL SUELO

2.3.1. Degradación

Los compuestos adsorbidos inicialmente sobre las partículas de suelo pueden sufrir degradación microbiológica, descomposición fotoquímica o degradación química mediante oxidación o hidrólisis, principalmente. La mineralización microbiana representa, probablemente, la ruta más importante para la detoxificación del suelo, pues los procesos de fotodegradación, están más limitados a su superficie (Helling y col., 1971). Los compuestos orgánicos con grupos polares son mucho más susceptibles a la degradación, por su mayor solubilidad en agua y por la facilidad con que los sistemas enzimáticos actúan sobre ellos (McBride, 1994). Algunas reacciones, como la reducción, isomerización, deshalogenación, desalquilación y reacciones con radicales libres también son importantes para determinados compuestos. Todos estos procesos son catalizados en menor o mayor grado por la superficie de las arcillas y de las sustancias húmicas o por iones metálicos y sus óxidos. La cantidad de metabolitos o productos de reacción es variada y algunos productos pueden sufrir simultáneamente reacciones conjuntas o ser disipados muy rápidamente.

2.3.2. Transporte

Un plaguicida no se distribuirá uniformemente a través del suelo al entrar en contacto con éste y su movimiento se realizará según los procesos de difusión, dispersión, lixiviación, volatilización, absorción por la planta y asimilación por microorganismos, para posteriormente ser redistribuido en el perfil, como soluto en una fase acuosa o no polar, en forma gaseosa o adsorbido sobre coloides u otras partículas. La difusión resulta del movimiento al azar de las moléculas de soluto, con un flujo de materia desde las zonas más concentradas a las menos concentradas. Este flujo se expresa mediante el coeficiente de difusión, que depende tanto de las características de la molécula que difunde, tamaño y temperatura, como de la viscosidad del medio por el cual difunde. Otra forma habitual de movimiento, que es similar al desplazamiento de tipo difusivo, se produce por dispersión del soluto a través de los caminos tortuosos que rodean las partículas del suelo y que establecen flujos preferenciales. Por otra parte, la lixiviación constituye el parámetro más importante de evaluación del movimiento de un soluto en el suelo y está ligado a la dinámica del agua, a la estructura del suelo y a factores propios del plaguicida. Este proceso es muy frecuente a través de los suelos debido a la disponibilidad de disolución y lavado por la lluvia y al efecto del riego sobre ellos. La magnitud de la lixiviación dependerá fundamentalmente de las posibilidades de adsorción del compuesto y de su solubilidad en agua.

En relación con la tasa de pérdida de plaguicidas por volatilización, esta dependerá de la temperatura del medio y de la presión de vapor, solubilidad en agua, volatilidad intrínseca y velocidad de difusión de las moléculas del compuesto hacia la superficie. En condiciones reales, el plaguicida puede adsorberse parcialmente en la fase sólida del suelo o ser disuelto en la solución de suelo, lo cual reduce su presión de vapor, con respecto al valor del compuesto puro en equilibrio. En fase gaseosa, la densidad del vapor y la concentración en solución se relacionan según la ley de Henry: $d = hc$, donde d es la densidad y c es la concentración de la solución (ambas en mg l^{-1}) y h es el coeficiente de Henry. La adsorción del vapor en la superficie del suelo reducirá la tasa de volatilización del compuesto, mientras que un aumento en la humedad producirá una disminución de la cantidad de vapor adsorbido, incrementando la tasa de volatilización.

2.4. SUELOS CHILENOS

En la zona centro-sur de Chile predominan suelos con rasgos que indican una falta de madurez edafológica, derivados de materiales volcánicos y clasificados como Andisoles. Se caracterizan porque poseen altos contenidos de alofán, materia orgánica (MO) y óxidos de Fe. Esta composición les confiere una carga superficial dependiente del pH, originada por la disociación de grupos funcionales presentes en la MO y por grupos inorgánicos (AlOH, FeOH y SiOH) de carácter anfotérico; siendo de escasa importancia la carga estructural. La mayoría de estos suelos se conocen como Trumaós, aunque existen otros similares con problemas de drenaje, denominados Ñadis. También corresponden a la zona centro-sur los Ultisoles, con un mayor desarrollo de los procesos pedogenéticos y conocidos comúnmente como Rojo Arcillosos. Se caracterizan por la presencia de minerales cristalinos del tipo haloisita-caolinita, bajo contenido de MO y un predominio de la carga variable. Los componentes activos de los Andisoles muestran una actividad físico-química que afecta procesos como la nutrición de las plantas y la retención de agua y de algunos iones. Por esta razón, resulta indispensable estudiar dichos constituyentes para optimizar las funciones de producción y productividad, debido principalmente a que gran parte de la agricultura de la zona centro-sur del país se desarrolla sobre ellos (Besoain, 1985).

La evaluación mineralógica en los Andisoles es más difícil que en otros suelos debido a la formación de asociaciones complejas entre especies no cristalinas, paracristalinas y cristalinas de la fracción arcilla (Besoain y Sepúlveda, 1991). Esta situación no permite discriminar y cuantificar fácilmente las relaciones de dependencia entre las propiedades del suelo y la composición. Se considera que las propiedades de estos suelos volcánicos están relacionadas principalmente con alofán, para-alofán, imogolita y complejos órgano-alofánicos, con una participación menor de las capas de silicatos. Sin embargo, minerales de tipo 1:1, 2:1 y 2:2, y sus formas interestratificadas, han sido identificados, incluso en proporción elevada, en Andisoles de Japón, Kenia, Estados Unidos, Nueva Guinea y Chile. La presencia de clorita, vermiculita o esmectita con intercapas de hidróxido constituye una verdadera constante de composición en las arcillas de los Andisoles chilenos (Besoain y Sepúlveda, 1991).

En varios suelos bien desarrollados de la zona central de Chile, de los órdenes Vertisol e Inceptisol, predomina la montmorillonita, una arcilla reticular dilatada de superficie

específica muy grande y que exhibe gran capacidad de adsorción de sustancias orgánicas e inorgánicas. Estos son suelos recientes o jóvenes, con un buen desarrollo del horizonte superficial; tienen un contenido de MO de 1 a 3%, requieren un período del año de bastante humedad y, debido a la baja permeabilidad asociada cuando están húmedos, son convenientes para cultivos que requieren retención del agua superficial, fundamental para la creación de una solución de suelo con alto contenido catiónico que puede interactuar con la carga negativa permanente que presenta el mineral. El predominio de las esmectitas en estos suelos les confiere una adsorción de aniones despreciable, por lo que al estudiar la adsorción de fosfato, Ahumada y Schalscha (1995) atribuyeron ésta a la presencia tanto de óxidos de Al, Fe y posiblemente Mn, quienes están presentes como recubrimiento en las superficies de arcillas.

2.5. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN DE MBT Y COMPUESTOS UREICOS

La información más relevante que existe en Chile, con respecto a la contaminación de suelos con residuos de plaguicidas, da cuenta de la presencia de productos de reconocida persistencia. El mayor riesgo ambiental se ha asociado en el pasado a los plaguicidas organoclorados (OC), pues los factores de deterioro, especificidad de acción, fuerte toxicidad para mamíferos superiores y prolongada persistencia ambiental, manifiestan una máxima expresión favoreciendo su acumulación y un máximo potencial de bio-magnificación.

Entre 1982 y 1984 se efectuó una prospección sobre la ocurrencia, identidad y contenido de residuos de plaguicidas OC en el horizonte A, en suelos del Valle Aconcagua, V Región de Valparaíso. Entre 1987 y 1989 la prospección fue ampliada entre la IV Región de Coquimbo y la XI Región de Aysén del General Carlos Ibañez del Campo. En general, el porcentaje de ocurrencia regional de residuos OC disminuyó consistentemente hacia el sur, con valores extremos de 88% (V Región) y 27% (XI Región). Paralelamente, se detectó una gama de residuos variables de acuerdo a la ocurrencia. Así, la mayor cantidad de residuos se identificó en la V Región, mientras que la menor correspondió a la XI Región (González, 2003).

El estudio y desarrollo de las metodologías analíticas adecuadas, para la identificación y cuantificación, ha permitido detectar los niveles de algunos plaguicidas, entre ellos MBT, en aguas superficiales del Valle de Aconcagua (Báez y col., 1996). La adsorción de este

herbicida se estudió en suelos agrícolas no alofánicos (1.7-3.8% MO) y en uno alofánico (21.6% MO), con las muestras en condiciones naturales y enmendadas con una turba. Se encontró que la materia orgánica era el principal componente responsable de la adsorción, pues la cantidad de MBT adsorbido aumentó con la enmienda; al mismo tiempo, se observó una disminución de las constantes de velocidad, las cuales describieron procesos de adsorción lentos en todos los casos estudiados (Báez, M. y col., 2001).

En suelos calcáreos de España (1.1-2.1% MO), Romero y col. (1997) estudiaron la persistencia y el destino del MBT, realizando experimentos de adsorción, incubación y de lixiviación en columna. Sus resultados mostraron una fuerte correlación entre los coeficientes de adsorción, K_f , y los contenidos de arcilla y esmectita y el área superficial. Durante el período de estudio no se observó degradación alguna del herbicida, considerando las condiciones experimentales empleadas; tampoco se detectó el compuesto en los eluatos de las columnas de suelo. Sobre estas bases, concluyeron que la lixiviación de MBT era poco probable en los suelos, mientras que su acumulación sí era posible.

En cuanto a la degradación del MBT, algunos autores han señalado que su velocidad de descomposición en el suelo es muy lenta. Por ejemplo, Witte y col. (1998), empleando el compuesto marcado, encontraron en un estudio de campo que después de 245 días de su aplicación el 86% del herbicida se mantenía inalterado y era retenido en los primeros 20 cm del suelo. Por su parte, Mittelstaedt y col., (1977) encontraron que aun después de 16 meses, la fracción de metabolitos no excedía el 10% del total de MBT inicialmente aplicado. En otro estudio, Brumhard y col. (1987) encontraron que entre 0.4 y 1.0% del MBT era mineralizado a $^{14}\text{CO}_2$ durante su incubación por 105 días en suelos con un bajo contenido de carbono orgánico (0.7-1.3%), mientras que después de las experiencias de lixiviación, más del 99% del compuesto aplicado en la columna de suelo era retenido en los primeros 6 cm de ésta, independientemente del tiempo de incubación de la muestra. Este conjunto de resultados experimentales permitió sugerir la ocurrencia de una translocación regular del herbicida a través del perfil del suelo, en condiciones de campo, por lo que la contaminación de las aguas subterráneas por pequeñas cantidades de residuos de MBT no quedó excluida.

En relación con la determinación de los metabolitos del MBT, el empleo de técnicas cromatográficas y de espectrometría de masas confirmó la presencia de residuos unidos al suelo (Mittelstaedt y col., 1977; Rouchaud y col., 1988), siendo los compuestos 1-metil-1-(2-

benzotiazolil) urea, 2-aminobenzotiazol y 2-metil aminobenzotiazol los productos principales. También se ha descrito que un hongo de la clase Ascomiceto es capaz de metabolizar el MBT y se han identificando seis productos de degradación (Goettfert y col., 1978). Como la ruta inicial de detoxificación de este herbicida se ha propuesto la N-demetilación microbiana, con una etapa previa de hidroxilación del grupo N-CH₃ (figura 2.5) .

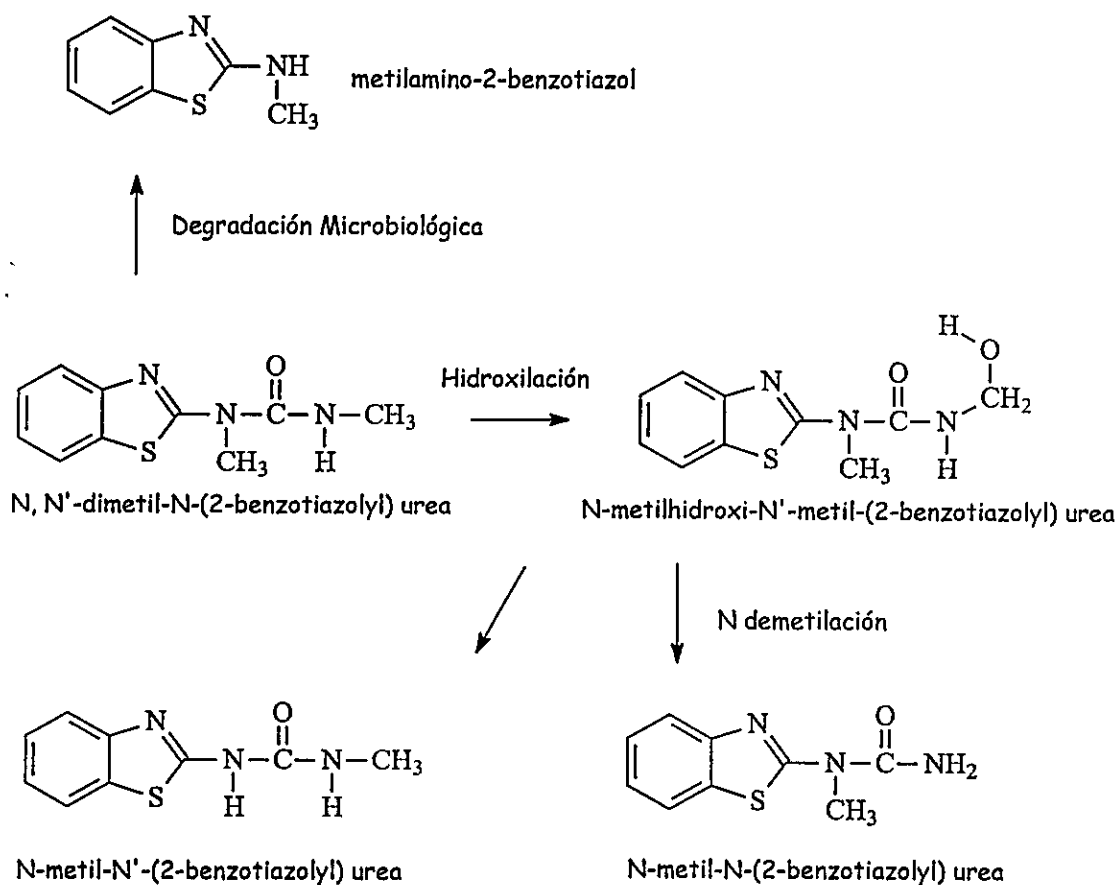


Figura 2.5. Vías de degradación de metabenzotiazuron en suelos.

Los mecanismos de adsorción de algunos herbicidas de la familia de las ureas se han estudiado en una variedad de minerales y suelos, determinándose que el proceso de adsorción era afectado por la extensión y la naturaleza de los grupos sustituyentes en el átomo de N (Hance, 1965). Mediante análisis por espectroscopia IR y difracción de rayos X, Farmer y Ahlrichs (1969) investigaron los complejos de urea, metil-urea, 1,1-dimetil-urea y fenil-ureas

con montmorillonita y encontraron que en los complejos con las fenil-ureas (fenurón, monurón y diurón) estas moléculas no se adsorbían en el espacio intercapa del mineral, a diferencia de lo que ocurría con las moléculas más simples. Como mecanismo más probable de adsorción sugirieron la formación de compuestos de coordinación entre el adsorbato y el catión de intercambio en la arcilla, excepto para los cationes ácidos (H^+ , Fe^{3+} , Al^{3+}), en cuyo caso ocurriría la protonación del grupo amino y la reacción posterior con la superficie del silicato (Bailey y col., 1968). La protonación preferente del grupo amino y no del carbonilo resultó contraria al mecanismo previamente descrito por Mortland y Meggitt (1966).

Estudiando la adsorción de diurón, [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea] en suelos, Liu y col. (1970) determinaron que el proceso producía un cambio de entalpía ligeramente negativo. Peck y col. (1980), por su parte, evaluaron la adsorción de diurón a 5, 25 y 40°C en tres sedimentos distintos y encontraron una disminución de la retención con el incremento de la temperatura. También observaron una correlación significativa entre la capacidad de adsorción y el contenido de C orgánico de los sedimentos. Sus resultados les permitieron concluir que las fuerzas responsables de la adsorción eran débiles ($2.3-3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) y muy similares a las que afectan la adsorción de este herbicida en el suelo.

Sobre materiales húmicos extraídos del suelo, Senesi y Testini (1980) estudiaron la adsorción de monurón [3-(p-clorofenil)-1,1-dimetilurea] y diurón. Los resultados mostraron que el proceso de retención ocurría mediante interacciones por puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals y posiblemente por la formación de complejos de transferencia de carga. Información posterior proveniente del análisis térmico diferencial, espectroscopía IR y resonancia de espín electrónico corroboraron la existencia de interacciones específicas entre seis fenil-ureas sustituidas y ácidos húmicos, con los sitios presentes en los radicales quinona actuando como aceptores de los electrones provenientes del carbonilo ureico (Senesi y Testini, 1983). Spurlock y Biggar (1994) también han determinado la existencia de interacciones específicas entre fenil-ureas y ácidos húmicos, particularmente a bajas concentraciones de soluto. Según los datos obtenidos, las concentraciones del adsorbato (mg kg^{-1}) se correlacionaron fuertemente con el contenido de C orgánico de los adsorbentes en soluciones diluidas ($1.0 \text{ mg soluto l}^{-1}$). Sin embargo, no se observó la misma correlación con el contenido de arcilla.

A partir de los datos de adsorción de fenurón, monurón y diurón en suelos (1.03-3.42 %C), Spurlock (1995) calculó la entalpía molar parcial de cada uno de estos compuestos y determinó valores que resultaron de acuerdo con aquellos informados para la entalpía de formación de procesos dominados por interacciones por transferencia de carga y por la formación de puentes de H, es decir, hasta $-24 \text{ kcal mol}^{-1}$; además dichos valores eran menores a las energías químicas de enlace comúnmente determinadas (-36 a $-96 \text{ kcal mol}^{-1}$), por lo que concluyó que existían interacciones específicas entre la MO y las fenil-ureas a bajas concentraciones ($1 \mu\text{g ml}^{-1}$) y que, aunque los valores de la entalpía molar parcial eran cálculos aproximados, servían para definir el carácter exotérmico de las interacciones, a medida que se producía una disminución de la concentración del soluto en la fase adsorbida. Finalmente, Spurlock estableció que la no-linealidad de las isotermas estaría relacionada con las interacciones específicas descritas. Por otro lado, Chiou y Kile (1998) y Chiou y col., (2000) estudiaron las isotermas de adsorción del diurón y otros solutos polares en materiales adsorbentes ricos en C orgánico (46.3-51.4%) y establecieron la existencia de interacciones específicas entre estos compuestos y los grupos funcionales de la MO, concluyendo que dichas interacciones serían responsables de la gran desviación de la linealidad mostrada por las isotermas, especialmente a bajas concentraciones de los adsorbatos.

Continuando con la familia de las ureas, Cox y col. (1995) estudiaron la adsorción de tiazafurón [1,3-dimetil-1-(5-trifluorometil-1,3,4-tiodiazol-2-il)urea] sobre tres esmectitas, illita, caolinita, ferrihidrita, un suelo íltico y otro montmorillonítico. El compuesto no se adsorbió ni en la caolinita ni en el óxido de Fe y el valor de K_f de la illita resultó menor que el de las esmectitas. Para las montmorillonitas homoiónicas utilizadas, encontraron que el herbicida se adsorbía en los espacios intercapa, posiblemente por el desplazamiento de moléculas de agua y por la formación de puentes de H entre el grupo carbonilo y el S del heterociclo y las moléculas de agua restantes, asociadas a los cationes de intercambio; también se incluiría la formación de puentes de H entre el grupo NH de la amida y el agua asociada al O basal de la montmorillonita. En relación con los suelos utilizados, aquel rico en illita mostró una mayor capacidad de adsorción que el montmorillonítico, un comportamiento distinto al que exhibieron las arcillas puras, lo que se interpretó en términos de una alteración o una asociación de estas fracciones minerales cuando están presentes en el suelo. Por otra

parte, Celis y col. (1997), al investigar la adsorción de tiazafurón sobre una montmorillonita recubierta con especies de Fe y con ácido húmico, encontraron que dichos recubrimientos alteraban la naturaleza de la superficie expuesta y por consiguiente, el proceso de adsorción sobre las partículas coloidales.

2.6. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN Y DEGRADACIÓN DE 2,4-D Y FENOXIÁCIDOS

Durante décadas se le ha prestado especial interés al 2,4-D, debido a su uso generalizado en todo el mundo. De esta forma, se han efectuado estudios de equilibrio y cinética de adsorción, degradación y lixiviación del herbicida (Weber y col., 1965; Khan, 1973; Grover y Smith, 1974; Grover, 1977), al mismo tiempo que se han ensayado diversas metodologías para el análisis de dichos procesos. En esta línea, los estudios han incluido diversas superficies adsorbentes individuales, así como muestras de suelos naturales. Junto con el 2,4-D, también se han estudiado otros herbicidas ácidos, entre ellos, el 2,4,5-T (O'Connor y Anderson, 1974; Nkedi-Kizza y col., 1983), ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (Murray y Hall, 1989) y el ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico (Biggar y col., 1978; Arnold y Farmer, 1979), que representan antecedentes valiosos en el intento de caracterizar la adsorción de moléculas ácidas en distintos tipos de suelos.

En años recientes se han desarrollado numerosos trabajos sobre la adsorción de 2,4-D, los cuales han mejorado la comprensión del comportamiento químico de este herbicida. Moreale y van Bladel (1980) establecieron una correlación entre la adsorción de 2,4-D y el contenido de materia orgánica y Al intercambiable y pH de 42 suelos belgas (0.04-8.52% MO). La incubación del herbicida durante 1 mes mostró un proceso extensivo de degradación en los suelos neutros y una tasa más lenta en aquellos más ácidos, mientras que los estudios de lixiviación indicaron que la movilidad del 2,4-D estaba inversamente relacionada con la cantidad adsorbida. Ou (1984), examinó la influencia del contenido de agua del suelo y de la temperatura en la degradación de ^{14}C -2,4-D y en la formación de residuos no extractables, y encontró que la tasa de crecimiento de microorganismos que degradaban el compuesto era menor cuando el suelo contenía un menor volumen de agua y que la velocidad de degradación y de formación de residuos unidos también era significativamente menor. Asimismo, observó que la velocidad de desaparición de 2,4-D en suelos incubados a 35°C era generalmente menor que en muestras incubadas a 25°C.

Smith y Aubin (1991), estudiaron los metabolitos de ^{14}C -2,4-D en suelos arcillosos (2.4-4.0% MO) y concluyeron que de producirse cualquier cantidad de 2,4-diclorofenol como parte del metabolismo de este herbicida, tales residuos serían rápidamente disipados. Como metabolitos identificaron $^{14}\text{CO}_2$, 2,4-dicloroanisol y otra fracción de residuos no extractables.

Hermosin y Cornejo (1993), investigaron el mecanismo de interacción de 2,4-D con diferentes tipos de arcillas orgánicas, empleando el análisis por difracción de rayos X y FT-IR. Los resultados mostraron que las arcillas modificadas por adición de grupos alquil-amonio cuaternario podrían ser buenos adsorbentes y remover moléculas polares como el 2,4-D, capaces de interactuar mediante puentes de H con el grupo $-\text{NH}_3^+$. Por otra parte, Johnson y Sims (1993) estudiaron la influencia de propiedades físicas y químicas del suelo fácilmente determinables, en la adsorción de 2,4-D y otros plaguicidas de amplio uso en la agricultura. Utilizando muestras superficiales y los respectivos horizontes de 6 tipos de suelo con muy bajo contenido de MO (0.1-2.8 %) concluyeron que sería posible utilizar propiedades, fácil y rápidamente medibles (MO, acidez intercambiable), junto con la información de la clasificación del suelo, para identificar dónde la adsorción de un plaguicida será mínima y cuál será su potencial de lixiviación. Considerando las propiedades del suelo, Johnson y col. (1995a) encontraron que la MO y el pH eran variables determinantes en la adsorción de 2,4-D, pues obtuvieron un incremento de ésta con el aumento de la MO y la disminución del pH del suelo; también establecieron que la fracción mineral participaba en el proceso y que a medida que la concentración de 2,4-D se incrementaba, el porcentaje del compuesto adsorbido disminuía, probablemente por la existencia de un número finito de sitios de adsorción que se saturaban con el número creciente de moléculas. En los estudios de Johnson y col. (1995a,b) también se demostró que las velocidades de degradación de 2,4-D en los suelos permanecían relativamente constantes en presencia y ausencia de la luz solar, sugiriendo que la foto-degradación no era un proceso importante en el campo.

Con respecto a su permanencia en el ambiente, se ha observado que el 2,4-D se disipa más rápidamente en suelos que fueron tratados previamente, debido al incremento de las bacterias degradantes después de la primera aplicación (Smith y Aubin 1994; Shaw y Burns 1998). Según Shaw y Burns (1998), las diferencias en la población microbiana en los lugares de estudio pueden originar las diferencias en los tiempos de vida media que se determinen para el compuesto.

En relación a la cinética de adsorción de 2,4-D, se han realizado experimentos en suspensiones acuosas, donde simultáneamente se investigaba el comportamiento de adsorción y desorción del compuesto sobre materia orgánica con distintos grados de humificación (Benoit y col., 1996). En este último aspecto, los resultados mostraron diferencias en el grado de histéresis entre los distintos adsorbentes, las cuales fueron atribuidas a interacciones iónicas, puentes de H o interacciones π - π . De esta forma, se concluyó que la naturaleza de la MO del suelo influía fuertemente en la extensión de la adsorción y en el tipo de interacción, controlando, por lo tanto, la desorción y la posible transformación de la especie adsorbida.

A través de las experiencias de incubación de 2,4-D se evaluó cómo la naturaleza del adsorbente ejercía influencia sobre la disponibilidad de las moléculas adsorbidas para la degradación. Durante el estudio, el 2,4-D era previamente adsorbido en superficies orgánicas con distintos grados de humificación (43.7-52.7 %C) y luego aplicado a una muestra de suelo fresco (1.8 %C). Los resultados permitieron concluir que la adsorción previa del compuesto no representaba, en términos generales, una forma de protección contra la biodegradación, puesto que en la mayoría de los casos se observó un aumento de la tasa de mineralización. A partir de las experiencias realizadas, también se infirió que la materia orgánica no descompuesta tendría impactos significativos en la inmovilización y transformación de todas las moléculas orgánicas que se investigaron.

Estudios del comportamiento de adsorción-desorción y de la velocidad de degradación de ^{14}C -2,4-D en 10 suelos, alofánicos y no alofánicos, de Nueva Zelanda (1.4-16.7% C), incluyendo sus diferentes horizontes, mostraron que el coeficiente de distribución, K_d , aumentaba con el incremento del contenido de C (Bolan y Baskaran, 1996). De igual manera, se observó que la velocidad de degradación, expresada en función de la vida media ($t_{1/2}$), disminuía al producirse un incremento ligero del contenido de C orgánico. Sin embargo, cuando éste era superior al 12%, tanto la adsorción como la tasa de degradación aumentaban, obedeciendo el incremento de la velocidad al aumento de la actividad biológica del suelo. Baskaran y col. (1996) también compararon la adsorción de ^{14}C -2,4-D con los contenidos de arcilla de los suelos y observaron que la capacidad de adsorción era mayor en los suelos ricos en alofán y que esta decrecía con la profundidad del horizonte. El análisis de regresión múltiple entre K_d y las propiedades físico-químicas de los suelos indicó que el contenido de C

orgánico y el Al extractable con oxalato, así como el pH eran las propiedades responsables de la variación en la adsorción de 2,4-D. Cuando se removió parte de la MO, los valores de K_d disminuyeron, mientras que el coeficiente K_{OC} aumentó en los distintos horizontes, comportamiento que fue atribuido a la participación de los óxidos de Fe y Al presentes en el subsuelo.

Veeh y col. (1996) determinaron los efectos simultáneos de la profundidad del suelo y la temperatura en la velocidad de degradación de 2,4-D en suelos de Montana (4.4- 10.6 % C orgánico). A raíz de sus resultados, sugirieron que cuando se utilicen modelos de transporte y de lixiviación de plaguicidas se incluyan las funciones apropiadas, que den cuenta del peso de estas variables. Por otro lado, en un estudio de adsorción-desorción de 2,4-D sobre montmorillonita pura y un complejo del mineral con cantidades variables de $Al(OH)_x$, se estableció que dos factores estarían controlando la adsorción de este herbicida en las arcillas: las interacciones adsorbente-adsorbato y las interacciones adsorbente-solvente (Sannino y col., 1997). En este sentido, se propusieron que interacciones electrostáticas y el intercambio de ligandos serían los mecanismos más probables de adsorción.

Por otra parte, Celis y col. (1999), que seleccionaron el 2,4-D porque es un compuesto retenido débilmente por la mayoría de los suelos y porque sus moléculas pueden existir en la forma aniónica, consideraron las principales partículas coloidales del suelo, es decir, sus superficies activas, e investigaron los cambios producidos en la adsorción por las partículas individuales (montmorillonita, ferrihidrita y ácido húmico) y sus asociaciones, binarias y ternaria. Los resultados mostraron que el 2,4-D se adsorbía solo en la ferrihidrita y en el ácido húmico; además, la adsorción era muy similar cuando ambas superficies se asociaban. En las asociaciones binarias con montmorillonita, también se observó una adsorción positiva, aunque la exclusión de la forma aniónica del herbicida por la superficie mineral, cargada negativamente, no permitió establecer con claridad el papel de cada constituyente. Por otra parte, en la asociación ternaria, el AH provocó una reducción de la capacidad de adsorción del complejo montmorillonita-ferrihidrita, al bloquear los sitios de adsorción. En esta investigación se concluyó que la cantidad y la naturaleza de la superficie que permanece disponible después de la inter-asociación de los constituyentes individuales, son parámetros críticos para determinar el comportamiento de adsorción del agregado resultante.

Cox y col. (2000) efectuaron un estudio con el propósito de seleccionar una superficie natural que mostrara una gran capacidad adsorbente de 2,4-D y que además retardara su lixiviación. Los resultados revelaron que la aplicación de 2,4-D en forma de un complejo con montmorillonita férrica, en lugar del compuesto puro, reduciría el riesgo de lixiviación y el peligro potencial de contaminación de las aguas subterráneas.

Por otro lado, la investigación de la adsorción de varios fenoxiácidos mostró que la influencia de la estructura molecular, debido a un incremento de la demanda estérica y a cambios pequeños de la polaridad podrían afectar las propiedades de adsorción del compuesto (Haberhauer, 2000). En el caso del 2,4-D, se observó que su adsorción en los suelos era mayor con respecto al fenoxiácido con un grupo CH_3 en la posición orto y a aquel con una unidad derivada del ácido propiónico en lugar del acético.

2.7. MODELOS DE TRANSPORTE DE PLAGUICIDAS EN EL SUELO: USO DE COLUMNAS

La presencia de residuos de plaguicidas, además de constituir un problema de contaminación del propio suelo, representa un riesgo de contaminación para los cuerpos de agua, incluyendo los acuíferos. En ese sentido, el desarrollo de modelos matemáticos de lixiviación se ha convertido en una herramienta muy útil para evaluar el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas. En general, un plaguicida tendrá mayor probabilidad de lixiviar cuando sea muy persistente y su adsorción en el suelo sea débil.

Actualmente, son muchos los modelos (LEACHP, PESTLA, PESTFADE) que se utilizan para la predicción de la movilidad y el destino de agentes contaminantes, tales como los plaguicidas y, generalmente, la modelación del transporte se ha basado en el principio de desplazamiento miscible de las sustancias solubles. Si bien los modelos representan una simplificación del mundo real, han tenido un impacto significativo en los campos de la investigación, manejo y regulación y en la educación. Todos estos modelos presentan la misma estructura general y están centrados en tres aspectos:

- a) Descripción del fenómeno: la parte central del modelo está constituida por el agua y las ecuaciones de transporte del soluto, acopladas con ecuaciones de procesos como adsorción y degradación

- b) Compartimentalización del perfil del suelo: éste es dividido en varias capas para considerar los diferentes horizontes
- c) Información de salida: en general, los modelos entregan la distribución del compuesto en el perfil del suelo y simulan las cantidades de éste que son transferidas a la atmósfera, al agua superficial y al agua subterránea.

El potencial de movilidad de un plaguicida se puede establecer indirectamente midiendo su adsorción y velocidad de degradación en diferentes suelos, bajo condiciones controladas de laboratorio; sin embargo, su movimiento se puede investigar en una forma más directa mediante estudios de lixiviación en una columna de suelo. En dicho procedimiento, se determina el comportamiento del agua que fluye a través del suelo, usando un trazador que se transporta disuelto en el agua, mientras es desplazado de la columna. Este desplazamiento miscible resulta en una distribución del trazador, que dependerá de la tortuosidad y geometría del material poroso y de la velocidad de difusión del trazador, así como de las interacciones físicas y químicas que ocurran entre el soluto y el medio sólido, ya que este último condiciona el paso de los iones, pues consta de diferentes secuencias de poros. Se ha utilizado una variedad de aniones (bromuro, cloruro, nitrato) como trazadores, pues al no ser adsorbidos por los suelos facilitan la descripción de la velocidad y dirección del flujo de agua a través de ellos. El tritio también presenta ciertas ventajas como trazador, debido a su presencia en las aguas naturales y a que puede detectarse en cantidades muy pequeñas.

Aunque las condiciones de laboratorio difieren de las de campo, los resultados obtenidos se pueden comparar entre los distintos suelos y plaguicidas; además, esta información es fundamental para el desarrollo y verificación de los modelos de simulación y predicción de lixiviación.

Los estudios de lixiviación en columnas de suelo, con la posterior aplicación de un modelo, han sido empleados para determinar la movilidad del tiazafluron, clopiralid, metamitron (Cox y col., 1996), bentazona y MBT (Romero y col., 1996, 1997), entre otros.

2.8. METODOLOGÍAS DE ANÁLISIS DE MBT Y 2,4-D EN SUELOS

Las mayores dificultades en el análisis de los dos compuestos para el estudio de su comportamiento físico-químico en el suelo se plantean en el ámbito de los métodos de extracción, especialmente si se tiene en cuenta la formación de residuos "unidos" resultantes de prolongados tiempo de permanencia y del grado de interacción del compuesto y metabolitos con los componentes del suelo, dando lugar a recuperaciones parciales. Por otra parte las técnicas de detección y cuantificación más empleadas en la actualidad, que incluyen la cromatografía líquida de alta resolución con detectores UV-Vis y más específicamente DAD (detector de arreglos diodos), facilitan enormemente la determinación instrumental.

Diversos métodos complejos han sido desarrollados para extraer MBT desde el suelo. Rouchard y col. (1988) describen un método para la extracción de MBT y sus metabolitos basado en la extracción a reflujo con acetona-agua, repetidas extracciones y concentración de los extractos, para finalmente re-extraer con acetato de etilo y volver a concentrar. Los porcentajes de recuperación variaron entre 80-88% al nivel de $10.1 \mu\text{g ml}^{-1}$. Cheng y Führ (1976) combinan una serie de solventes, entre ellos, agua, acetato de etilo, acetona, cloroformo, a través de sucesivos pasos, recuperando entre 95 y 99% del compuesto en suelos recientemente contaminados. Dichas experiencias se llevaron a cabo con el compuesto marcado con ^{14}C . Paralelamente estudiaron la extracción del compuesto en muestras envejecidas durante seis meses, lográndose una extracción de ^{14}C de 70%, del cual un 90% correspondía a MBT inalterado. Führ y Mittelstaedt (1980) mediante el mismo sistema de extracción logran la recuperación un 56.4 % del compuesto marcado, del cual 98 % correspondía a MBT, después de una preincubación de 111 días.

En la actualidad se han incorporado sistemas basados en la aplicación de otras formas de energía tales como microondas o ultrasonido para la extracción de compuestos orgánicos desde matrices complejas, o bien en la aplicación de técnicas basadas en el uso de fluidos supercríticos, especialmente en la extracción de compuestos no-polares. Este tipo de técnicas se han convertido en una alternativa a las complejas técnicas de extracción líquido/líquido tradicionales. Para MBT se desarrolló recientemente un método de extracción con solventes basado en el uso de energía de microondas (MASE), habiéndose validado mediante el uso de suelos con propiedades físico-químicas variadas y muy diferentes capacidades de adsorción

del compuesto. Las recuperaciones alcanzaron un 88 y 97% en dos suelos (11.4 y 1.4% de MO), utilizando un nivel de concentración de $0.15 \mu\text{g g}^{-1}$, después de un período de envejecimiento de las muestras de 105 días. En el estudio del método se emplearon diferentes superficies modelo derivadas del suelo, estableciéndose que la eficiencia estaba altamente correlacionada con la capacidad de adsorción de cada matriz representada por los correspondientes valores de K_f y/o por el contenido de materia orgánica. Las más bajas recuperaciones se obtuvieron para el mineral illita (67-79%) y para un ácido húmico (67-78%) extraído de un suelo volcánico con alto contenido de MO, presentando ambas superficies los valores de K_f más elevados, 678 y $345 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente (Báez y col. 2003).

En cuanto a las metodologías más recientes de extracción de 2,4-D, Rochette y col. (1996), bajo condiciones de fluido supercrítico (CO_2), investigaron algunas superficies minerales, entre ellas gel de sílice, humato sódico y ácido húmico y establecieron que el contenido de MO era la principal limitante en la recuperación cuantitativa del compuesto. El solvente empleado fue modificado con ácido benzoico/metanol y se observó que el alcohol producía un incremento del porcentaje de recuperación. De igual manera, investigando el efecto del pH y del contenido de MO en la extracción de 2,4-D desde suelos naturales (1.1-4.8 % C), encontraron que una disminución del pH producía un incremento en la recuperación, aun en suelos con un alto contenido de C orgánico; sin embargo, notaron que una disminución en la recuperación también se produciría si los protones eran consumidos por los grupos carboxílicos de la MO (Rochette, 1998). El análisis multiresiduo de pesticidas ácidos en cuatro tipos de suelos realizado por Hogendoorn y col. (2001) utilizando diclorometano-TFA-metanol mostró que las recuperaciones entre 20 u $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ alcanzaban entre 47 y 119% para el 2,4-D, dependiendo de los contenidos de materia orgánica y del tiempo de residencia de los analitos en el suelo.

Recientemente, Patsias y col. (2002) desarrollaron un método analítico para la determinación simultánea de 5 herbicidas ácidos (2,4-D, MCPA, 2,4,5-T, diclorprop y 2,4-DB) y dos productos fenólicos de degradación (2,4-diclorofenol y 2,4,5-triclorofenol), a niveles de ng/g, en dos suelos mediterráneos (1.5 y 3.5 % MO). El método se basó en la extracción con solventes asistida por microondas, utilizando una mezcla de un amortiguador de fosfato 10mM (pH 7) y metanol (50:50, v/v) como agente extractante. Después de la etapa

con las microondas, los extractos se acidificaban a pH 3 y mediante extracción en fase sólida (SPE) en línea los solutos retenidos se eluían hacia la columna cromatográfica, para su análisis por HPLC con detector de arreglo de diodos. En la investigación también se incluyó el análisis de residuos envejecidos, los cuales se analizaron cada semana durante 1 mes. Los herbicidas se aplicaron a los suelos en un nivel de $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ y fueron almacenados a 4°C . La recuperación de 2,4-D fue eficiente después de 1 mes, mientras que la del 2,4-diclorofenol se redujo en 12%. Bajo las condiciones de refrigeración la actividad microbiana se reduce por lo tanto la pérdida de la eficiencia de la extracción debe ser atribuida a interacciones suelo-analito que facilitan la incorporación de éste en la matriz del suelo y/o a la pérdida por evaporación, especialmente de productos fenólicos de alta volatilidad.

Los autores concluyeron que el método desarrollado sería útil para el análisis de los herbicidas ácidos y sus metabolitos, ya sea que se encuentren en suelos contaminados o como trazas en suelos agrícolas. No obstante, hay que considerar que parte de la validación del método en este estudio está basada en la utilización de un suelo considerado rico en materia orgánica (3.5%), que fue enmendado con una turba, condición que difiere enormemente de los suelos volcánicos chilenos que pueden alcanzar contenidos de materia orgánica $> 20\%$, como es el caso del suelo Hualpín, empleado en la presente investigación.

De Amarante y col. (2003) desarrollaron un método para la determinación simultánea de 2,4-D y su principal producto de transformación 2,4-DCP. La extracción se realizó dos veces acidificando la muestra a pH 1 con H_2SO_4 y agregando diclorometano para someter durante una hora a la acción de ultrasonido. Posteriormente se realizó una evaporación a sequedad en atmósfera de N_2 para reconstituir finalmente en 1 ml de metanol. Las determinaciones se llevaron a cabo mediante HPLC-UV a 230 nm. Las recuperaciones se obtuvieron desde muestras contaminadas a entre 0.1 y 4.0 mg kg^{-1} y los resultados variaron entre 85 y 111% para 2,4-D y 95 a 98% para 2,4-DCP. La muestra de suelo empleada contenía un 6.7 % de MO.

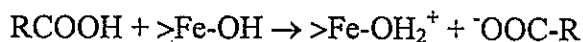
2.9. USO DE SUPERFICIES MODELO EN ESTUDIOS DE ADSORCIÓN

Los múltiples constituyentes del suelo, estructurados en asociaciones organominerales, conforman las principales superficies coloidales naturales que se erigen como las principales responsables de la adsorción y el transporte de plaguicidas y otros contaminantes orgánicos que afectan el ambiente, degradándolo. En el caso de los minerales de arcilla, su superficie está recubierta usualmente con óxidos metálicos y oxihidróxidos y la naturaleza hidrofóbica que presenta puede modificarse hacia un mayor carácter organofílico mediante el reemplazo de los cationes inorgánicos de intercambio por ciertos cationes orgánicos (Hermosin y Cornejo, 1993). Por lo tanto, la materia orgánica es capaz de modificar el carácter hidrofílico/hidrofóbico de las superficies minerales, haciéndolas más hidrofóbicas y, consecuentemente, más reactivas hacia compuestos orgánicos hidrofóbicos. Asimismo, la naturaleza de la materia orgánica influye fuertemente en la extensión de la adsorción y el tipo de interacciones que ocurren; por ejemplo, Benoit y col. (1996) han señalado que las ligninas del tejido de las plantas o los compuestos alifáticos de origen microbiano contribuyen a incrementar la adsorción de compuestos fenólicos, mientras que los taninos solubles la disminuyen.

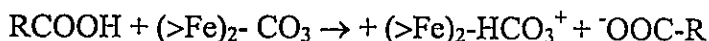
Cuál es el efecto de las interacciones entre los distintos constituyentes del suelo sobre la adsorción de plaguicidas es un tema que no está lo suficientemente comprendido ni desarrollado, por lo que se hace necesario conocer cómo esas interacciones que definen y controlan el mecanismo de adsorción, junto con la naturaleza del plaguicida, actúan en un momento determinado. Algunos autores sostienen que los procesos de inter-asociación pueden bloquear los sitios de adsorción de las superficies activas donde existen grupos funcionales específicos; sin embargo, también resulta cierto que los diferentes constituyentes del suelo pueden complementarse e incrementar la adsorción por parte del agregado resultante.

La importancia y el papel de los constituyentes individuales del suelo en la adsorción de plaguicidas y otros compuestos se ha estudiado, generalmente, investigando el comportamiento de adsorción en ciertas fracciones del suelo o investigando los cambios en la adsorción después de remover algunos constituyentes, como los óxidos de Fe y la materia orgánica (Biggar y col., 1978; Nkedi-Kizza y col., 1983; Singh, 1984; Baskaran y col., 1996; Benoit y col., 1996; Haberhauer y col., 2000). Con el transcurso del tiempo, se ha extendido

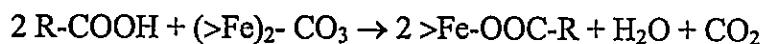
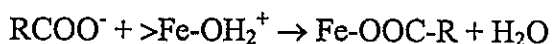
otro tipo de enfoque para esta clase de estudios, que consiste en la utilización de adsorbentes modelo, es decir, superficies bastante puras, tanto naturales como sintéticas, que incluyen minerales de arcilla, óxidos metálicos y ácidos húmicos, a través de las cuales se puede evaluar el papel de cada componente individual del suelo durante la adsorción y también, establecer con mayor claridad el mecanismo de interacción que controla el proceso (Arnold y Farmer, 1979; Kung y McBride, 1989; Dios Cancela y col., 1990; Hermosin y Cornejo, 1993; Cox y col., 1995; Moreau-Kervéan y Mouvet, 1998; Cox y col., 2000; Leone y col., 2001; Hundal y col.; 2001; Sheng y col., 2001). Con respecto al trabajo de Kung y McBride (1989) sobre la adsorción de ácidos benzoicos sustituidos en un óxido de Fe no cristalino y en goetita, los resultados mostraron que a mayor pK_a del ácido, mayor resultaba su adsorción desde la solución. Con respecto al mecanismo, propusieron la formación de un complejo de coordinación de esfera interna, con el anión carboxilato participando en una reacción de intercambio de ligandos, según las siguientes etapas:



También el CO_2 adsorbido desde la atmósfera como carbonato, posibilitaría que



En esta etapa, el anión orgánico sería retenido en la superficie positiva del óxido, posiblemente por fuerzas electrostáticas. Transcurrido el tiempo de exposición, se produciría el intercambio de ligandos donde el carboxilato reemplazaría moléculas de agua y/o iones carbonato y entraría en la esfera de coordinación de la superficie del óxido:



Hermosin y Cornejo (1993), en su investigación sobre la interacción del 2,4-D con una montmorillonita y una vermiculita tratadas con cloruro de decilamonio obtuvieron resultados, a partir del análisis por IR-FT y rayos-X, que mostraron que la adsorción ocurría en las superficies externas de la montmorillonita, mediante uniones débiles entre el anillo aromático y la cadena alquílica. Sin embargo, en el caso de la vermiculita el complejo con el herbicida reveló que además de las interacciones liofílicas y iónicas, la adsorción en los espacios intercapa del mineral tenía lugar a través de la formación de puentes de H entre el grupo carbonilo del ácido y el grupo amonio del catión orgánico.

En los estudios de adsorción sobre superficies modelo individuales se ha probado que las condiciones existentes difieren bastante de las condiciones naturales, donde existe una asociación íntima entre los constituyentes individuales del suelo, lo que puede causar ciertas modificaciones de las propiedades adsorptivas. Por ejemplo, Cox y col. (1995), estudiando la adsorción del herbicida ureico tiazafurón sobre esmectitas, ilita, caolinita, ferrihidrita y la fracción de arcilla de un suelo ílítico y otro montmorillonítico, encontraron que la capacidad de adsorción de las esmectitas era mucho mayor que la de la ilita pura, mientras que en el suelo ílítico la adsorción resultaba mayor que en el suelo rico en montmorillonita. El comportamiento observado permitió sugerir que tanto la ilita como la montmorillonita contenidas en los suelos pueden presentar modificaciones, con respecto a los minerales puros, que producen una variación en la capacidad de adsorción. Por otra parte, las muestras de montmorillonitas homoionizadas que se utilizaron en los estudios de adsorción del tiazafurón produjeron valores de K_f de 79.8, 80.6, 114.4, 121.5 y 149.9 mmol kg^{-1} para Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ y K^+ , respectivamente, lo que permite atribuir a los cationes de intercambio un papel relevante en el proceso. Al considerar la información espectroscópica y de difracción de rayos-X, de los complejos del herbicida con las superficies montmorilloníticas, se encontró que la adsorción ocurría en los espacios intercapa del mineral, principalmente mediante la sustitución de moléculas de agua asociadas a los cationes de intercambio, a través del grupo carbonilo amídico, y mediante la formación de puentes de H o puentes de agua entre el grupo NH de la amida y los O basales de la montmorillonita.

Algunos estudios sobre el comportamiento de adsorción de plaguicidas dan cuenta del creciente interés en considerar no sólo las superficies coloidales modelo individuales sino sus interasociaciones, de modo que se obtenga una aproximación más completa de lo que ocurre en las condiciones reales del suelo. De esta forma, se ha descrito en la literatura que algunas propiedades, como pH, área superficial específica y disponibilidad de grupos funcionales, sufren cierta variación cuando ocurren los procesos de asociación entre los distintos constituyentes individuales (Sannino, 1997; Celis y col., 1997, 1999).

En el estudio de Sannino y col. (1997), se investigaron las características de adsorción-desorción del 2,4-D en montmorillonita pura y en complejos obtenidos mediante el recubrimiento de este mineral con diferentes cantidades de $\text{Al}(\text{OH})_x$. A pH 5.6 y en un amortiguador de acetato, se produjo una adsorción negativa del compuesto, incrementándose

la adsorción conforme aumentaban las especies de Al(OH)_x depositadas sobre la superficie. Cuando el experimento se realizó en iguales condiciones de pH, pero en un amortiguador de fosfato, se produjo una drástica reducción, tanto de la cantidad de herbicida adsorbido como de la afinidad de éste por los sitios de adsorción; obedeciendo este comportamiento a la fuerte competencia entre los aniones fosfato y la forma aniónica del 2,4-D presente en solución. Sin embargo, la montmorillonita pura adsorbió el herbicida en niveles considerables, atribuyéndose a impurezas del mineral. Con respecto al mecanismo responsable, se postuló una adsorción física, mediada por fuerzas coulombicas, y una adsorción química a través del intercambio de ligandos. Los grupos COO^- del 2,4-D no solo podrían interaccionar con los grupos positivos Al(OH)^{2+} que recubren la arcilla, sino que podrían intercambiarse con el $-\text{OH}$ o con moléculas de H_2O y crear un puente con dos átomos de Al adyacentes en la superficie adsorbente.

Celis y col. (1997), investigaron la adsorción de tiazafurón sobre una montmorillonita recubierta con dos tipos de óxidos de Fe, un oxi-hidróxido amorfo y una especie de policaciones de Fe, y con ácidos húmicos, comercial y extraído del suelo. En el caso de la asociación arcilla-óxidos de Fe amorfos, se produjo una disminución del espacio basal, indicando la presencia del oxihidróxido en los espacios interlaminares de la arcilla, lo que produjo el bloqueo de los sitios activos y el acceso del herbicida a estos. La adsorción de tiazafurón en las asociaciones montmorillonita-ácidos húmicos fue menor que en el mineral puro, debido a las fuertes interacciones entre el material húmico y la arcilla, especialmente en el caso del ácido húmico extraído del suelo. La presencia de este recubrimiento orgánico también produjo un aumento en la irreversibilidad del proceso. Finalmente, después de remover el óxido de Fe amorfo y la materia orgánica de la superficie montmorillonítica, la adsorción se incrementó. Los resultados de este trabajo muestran cómo el recubrimiento de una arcilla con especies de Fe o material húmico puede alterar la naturaleza de la superficie expuesta para la retención de plaguicidas, afectando la capacidad de adsorción de las partículas coloidales del suelo.

Considerando que el 2,4-D es un compuesto retenido débilmente por la mayoría de los suelos y que sus moléculas pueden existir en la forma aniónica, Celis y col. (1999), seleccionaron este herbicida y las principales partículas coloidales del suelo, es decir, sus superficies activas, para investigar los cambios producidos en la adsorción por las partículas

individuales (montmorillonita, ferrihidrita y ácido húmico) y sus asociaciones, binarias y ternaria. Los resultados mostraron que el 2,4-D se adsorbía solo en la ferrihidrita y en el ácido húmico; además, la adsorción era muy similar cuando ambas superficies se asociaban. En las asociaciones binarias con montmorillonita, también se observó una adsorción positiva, aunque la exclusión de la forma aniónica del herbicida por la superficie mineral, cargada negativamente, no permitió establecer con claridad el papel de cada constituyente. Por otra parte, en la asociación ternaria, el AH provocó una reducción de la capacidad de adsorción del complejo montmorillonita-ferrihidrita, al bloquear los sitios de adsorción. En esta investigación se concluyó que la cantidad y la naturaleza de la superficie que permanece disponible después de la inter-asociación de los constituyentes individuales, son parámetros críticos para determinar el comportamiento de adsorción del agregado resultante. En otro estudio, Cox y col. (2000), trataron de seleccionar una superficie natural que mostrara una gran capacidad adsorbente de 2,4-D y que además retardara su lixiviación. Para ello, prepararon una montmorillonita homoionizada en Fe^{3+} (FeSWy) y estudiaron la adsorción del compuesto en dos rangos distintos de concentración. Los resultados mostraron que la retención del compuesto se favorecía fuertemente a concentraciones más altas (1mM), debido que las interacciones atractivas adsorbato-adsorbato eran favorecidas; al mismo tiempo, el pH más bajo contribuiría a la adsorción de la forma molecular del herbicida. El espaciamiento basal de la FeSWy no sufrió modificación después del tratamiento con el 2,4-D, mientras que el análisis por espectroscopía IR mostró una banda correspondiente al grupo COOH. De la forma de las isothermas de adsorción, a bajas concentraciones, se dedujo que el proceso era altamente reversible. El estudio de lixiviación en una columna empacada de suelo, produjo una curva de ruptura con un pico máximo de concentración que fue menor cuando el 2,4-D era aplicado como complejo que cuando se aplicaba en forma pura; de igual forma, los lixiviados acumularon menor cantidad de 2,4-D. Las conclusiones del estudio indicaron que la aplicación de 2,4-D en forma de un complejo con montmorillonita, en lugar del compuesto puro, reduciría el riesgo de lixiviación y el peligro potencial de contaminación de las aguas subterráneas.

Los plaguicidas en el suelo mantienen condiciones dinámicas desde que son incorporados a éste y desde hace varias décadas se ha intentado conocer y explicar su comportamiento de adsorción, estudiando los cambios energéticos durante el proceso, aunque

la heterogeneidad del sistema ha dificultado la tarea de interpretación principalmente. En sistemas más simples, como materia orgánica purificada y montmorillonita, la determinación de estos parámetros termodinámicos, no obstante, ha permitido extraer información mecanística, obviando la mayor complejidad del suelo con respecto a la superficie adsorbente individual (Dios-Cancela y col., 1990, 1992; Borisover y Graber, 1998).

A pesar del número creciente de trabajos donde se utilizan superficies modelo para estudiar la adsorción de plaguicidas, ha sido poca la atención que se ha prestado a los aspectos cinéticos del proceso, aun cuando se cuenta con los procedimientos experimentales y los métodos matemáticos que permiten explicar el fenómeno y mejorar la comprensión de los mecanismos a través de los cuales ocurre. Como superficies individuales se han utilizado ácidos húmicos extraídos del suelo (Khan, 1973), turba saturada con Ca^{2+} y Mg^{2+} (Dios-Cancela y col., 1990), turba saturada con Mg^{2+} y Cu^{2+} (Dios-Cancela y col., 1992). En el trabajo de Khan se estudió la cinética de adsorción del picloram y del 2,4-D, determinándose que había una tasa de adsorción inicial rápida, seguida por velocidades más lentas, a tiempos más prolongados, donde el transporte intrapartícula era el proceso dominante y determinante de la velocidad. Las constantes fueron del orden de 6.53×10^{-5} y $10.13 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ a 25°C , para el 2,4-D y picloram, respectivamente.

Por su parte, Dios-Cancela estudió la cianazina (triazina) y la carbendazima (carbamato), determinando constantes de velocidad del orden de 2.85×10^{-6} y $3.07 \times 10^{-6} (\text{ug g}^{-1})^{1-n} \text{ s}^{-1}$ para la cianazina y de 1.3×10^{-3} y $3.9 \times 10^{-5} (\text{ug g}^{-1})^{1-n} \text{ s}^{-1}$ para la carbendazima. En este último caso, atribuyeron la diferencia a que distintos mecanismos de adsorción podrían estar operando. Otros estudios cinéticos se han efectuado, pero en el suelo natural (Biggar y col., 1978; Moreale y van Bladel, 1979, Báez y col., 2001), sin que se pueda definir con precisión cuáles son los fenómenos que determinan la velocidad. De allí, que las superficies modelo resulten muy valiosas en los estudios cinéticos para caracterizar mejor los procesos que pueden estar ocurriendo, ya sea en las superficies internas o externas de las arcillas o al interior de la materia orgánica, y que tengan una influencia significativa en la velocidad de la adsorción.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES

3.1.1. Materiales de laboratorio

- Membrana GV (Durapore) 0.22 μm de poro, 25 mm de diámetro, Millipore
- Membrana HV (Durapore) 0.45 μm de poro, 47 mm de diámetro, Millipore
- Pipetas con cojín de aire para pipeteado de soluciones, Brand
- Auxiliar de macropipeteado, Brand
- Puntas de pipetas
- Material de vidrio Clase A
- Desecadores
- Papel filtro de celulosa Whatman 45
- Parafilm
- Columna Waters Nova Pack C_{18} 60 Å, 3.9 x 300 mm, 4- μm tamaño de partícula con una pre-columna $\mu\text{Bondapak}^{\text{TM}}$ C_{18} 120 Å, 3.9 x 20 mm, 10- μm de tamaño de partícula

3.1.2. REACTIVOS

- AlCl_3
- AgNO_3
- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- CaCl_2
- Éter monometílico del etilén glicol ($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OCH}_3$), Etanol ($\text{CH}_2\text{CH}_3\text{OH}$)
- $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Gel de Sílice (0.063-0-20 mm)
- HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF , $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
- H_2O_2
- KCl , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- NaOH , NaCl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaHCO_3 , NaCH_3COO , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$
- NH_3 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$

- Soluciones estándares de Ca, Mg, Na, K, Al, Si, Fe (Titrisol Merck p.a.)
- Papel indicador de NO_3^-
- Solventes grado HPLC, J.T. Baker, Estados Unidos: CH_3CN , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, CH_2Cl_2
- Herbicidas

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D): se utilizó un estándar de 100.1 % pureza (validación de la CIPAC, por HPLC). El compuesto se obtuvo de A.H. Marks and Company Limited, Inglaterra. Es un sólido blanco cristalino de olor ligeramente fenólico y soluble en agua (620 mg/L a 25°C; Worthing and Hance, 1991), con un $\text{pK}_a = 2.64$ y presión de vapor = 1.4×10^{-7} mmHg a 25°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$, [1-(1,3-benzotiazol-2-il)-1,3-dimetilurea] (MBT): el estándar con pureza > 99% se obtuvo de Riedel de Hæn, Alemania. Es un compuesto ureico ligeramente soluble en agua (59 mg/L a 20°C, Worthing and Hance 1991).

3.2. EQUIPOS

- HPLC Waters (Milford, MA, USA) con una bomba de gradiente cuaternaria Modelo 600, un muestreador automático Modelo 717 Plus y un detector Modelo 996 PDA
- Balanza Precisa 40 SM-200A, PAG Oerlikon AG, Suiza
- Medidor de pH, pMX 3000 WTW
- Electrodo selectivo de Cloruro (Cl 500, WTW)
- Sistema de filtración al vacío SM 16309, Sartorius
- Ultrasonido, Transsonic Digital, Elma
- Agitador REAX 2, Heidolph
- Incubadora Gallenkamp
- Agitador magnético y calefactor Heidolph MR 3000
- Destilador por rotación VV 2011 Heidolph VV 2011 (Heidolph Elektra GmbH & Co. K6, Kelheim, Germany)
- Centrifuga Heraeus, Sepatech
- Estufa de precisión WTB, serie FED/EED con regulador de multifunción RD2

- Horno de microondas Milestone (SorSOLE, Bergamo, Italy) modelo MLS-1200 Mega, configurado con un carrusel MDR-1000/6.
- Sistema de desionización para H₂O NANOpure, tipo D4700, Barnstead
- Equipo Zeta Meter ZM-77 (Universidad de Santiago de Chile; Lab. de Físicoquímica de suelos, Dr. M. Escudey).
- FT-IR Bruker IFS55
- Analizador elemental total Vario El

3.3. MUESTRAS DE SUELO

Se recolectaron muestras frescas, a distintas profundidades (0-20 cm y/o 20-40cm), de tres suelos alofánicos de la IX Región: Cunco (Ashy, mesic, Hydric Dystrandep), Galvarino (Fine, mesic, Palehumult) y Hualpín (sin clasificación) y un suelo no-alofánico de la Región central, Mapocho (Clayey, mixed, thermic, Vertic Xerochrepts). Las muestras se secaron al aire y fueron tamizadas a través de una malla de 2 mm de diámetro. Con el propósito de determinar el efecto de la remoción de la materia orgánica y de los óxidos de Fe en la adsorción de los herbicidas, los suelos fueron modificados mediante oxidaciones sucesivas con H₂O₂, seguida por varios lavados con agua desionizada para remover las sales solubles (Black, 1965). A continuación, se realizó la remoción de los óxidos de Fe mediante extracción con una solución tampón ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) a pH 5 (Sadzawka y col., 2000).

3.4. PREPARACIÓN DE LAS SUPERFICIES ADSORBENTES

3.4.1. SUPERFICIES INDIVIDUALES

Alofán: Se preparó un alofán sintético por coprecipitación, de acuerdo al procedimiento descrito por Mora y col. (1994). En un vaso de teflón de 1 L se mezclaron volúmenes apropiados de soluciones de AlCl₃ 1M y Na₄SiO₄ 1.5M, bajo agitación permanente. El pH se mantuvo en 5 mediante la adición controlada de HCl o NaOH y la suspensión resultante contenía 90% de agua.

Ácido húmico (AH): Se preparó disolviendo en agua una cantidad de la sal sódica de un material húmico comercial, del inventario de la EPA (Aldrich, grado técnico, 44.0% C). Se acidificó con HCl 1.0 M hasta pH 3.0 y la suspensión resultante se lavó con agua destilada, se centrifugó y finalmente se secó a 30°C. Se verificó la ausencia de compuestos de bajo peso molecular dializando la sal disuelta contra agua destilada.

Ferrihidrita: Se obtuvo el óxido pobremente cristalizado mediante la precipitación de Fe(NO₃)₃ 0.3M con NH₄OH, a pH 7.5. El precipitado se lavó con agua desionizada hasta quedar libre de NO₃⁻ y luego se secó a 30°C.

Montmorillonita sódica (NaSWy): Las partículas > 2 μm se removieron por sedimentación desde una cantidad (12g l⁻¹) de montmorillonita de Wyoming (INIA; donado por el Dr. E. Besoain). Una vez fraccionada la arcilla, se saturó 10g de la misma con Na⁺ mediante 5

tratamientos sucesivos con NaCl 1.0M (50mL), permitiendo equilibrar la suspensión por 24 h. En cada etapa de saturación se lavó el producto con una mezcla H₂O/CH₃OH (60:40) hasta que las soluciones del lavado estuvieran libres de Cl⁻. Posteriormente, la muestra se secó en una estufa a 60°C.

3.4.2. ASOCIACIONES BINARIAS Y TERNARIAS

NaSWy-Fe: La montmorillonita sódica (NaSWy) se recubrió con ferrihidrita, agitando 2.0 g de la arcilla con 100 mL de Fe(NO₃)₃ por 10 min y llevando la suspensión resultante a pH 7.5 con NaOH 0.5M, con agitación permanente durante 16 horas. Se emplearon dos niveles de concentración (9 y 60 mM) del compuesto férrico y ambas suspensiones se lavaron con agua desionizada, se centrifugaron y secaron a 60°C.

NaSWy-Fe-AH: La asociación ternaria con la materia orgánica se obtuvo añadiendo 2.5 g de NaSWy-Fe a 500 mL de una solución de AH 500 mg l⁻¹ (0.01M NaCl, pH 6.5). Después de agitar por 24 h, el material se secó a 30°C durante la noche.

Alofán-Fe: La asociación alofán-ferrihidrita se preparó por el método de impregnación húmeda (Escudey y col., 1995). Se añadieron a 10 g de la suspensión de alofán, 5.0 g de Fe (NO₃)₃ × 9H₂O previamente disuelto y se completó con agua hasta 300 mL. El solvente se removió por evaporación bajo vacío en un evaporador rotatorio a 30°C en un baño de agua; durante este proceso el pH se mantuvo en 3.0. El producto final se centrifugó y lavó, usando consecutivamente sonicación y centrifugación a 12000 rpm, con KCl 1.0M y, finalmente, con agua desionizada (pH 8.0) hasta obtener una prueba negativa de Cl⁻ en las soluciones del lavado. Este material se mantuvo como una suspensión acuosa, con un contenido de agua de 70%.

Alofán-Fe-AH: Se disolvieron 300 mg de la sal sódica del ácido húmico en 250 ml de agua; la solución se dejó en contacto con 5 g de la suspensión acuosa de Alofán-Fe. Después de reposar por 24 h, el solvente se evaporó bajo vacío como se señaló anteriormente. El producto se lavó con KCl 1.0M y, finalmente, con agua desionizada a pH 4-5, hasta quedar libre de Cl⁻. La suspensión resultante contenía 92% de agua.

Complejos herbicida-superficie: Se saturaron 100 mg de NaSWy y NaSWy-Fe con MBT y 2,4-D, respectivamente, mediante tratamientos sucesivos con una solución 1mM del

respectivo compuesto. La muestra control (blanco de reactivos) y la muestra saturada se lavaron dos veces con agua desionizada, se secaron al aire y se analizaron por FT-IR.

3.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

pH de suelos: Se preparó una suspensión de suelo con agua en una proporción suelo:solución de suelo 1:2,5, y en el sobrenadante se determinó el valor de pH-H₂O.

Contenido de C: se determinó C total en el analizador elemental; el contenido de C residual de los suelos modificados también fue determinado.

Capacidad de intercambio catiónico (CIC): se calculó como la suma de las bases intercambiables (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) extraídas con NH₄CH₃COO a pH 7.0, más la acidez extraíble con una solución amortiguadora (BaCl₂-TEA) a pH 8.2, determinada mediante titulación con HCl 0.1M, de acuerdo a los criterios recomendados para el análisis de suelos de carga variable, (Sadzawka y col., 2000).

Fe y Al activo: fueron extraídos de los suelos con NH₄C₂O₄ y DCB, y cuantificados por espectrofotometría de absorción atómica (EAA).

Area superficial de los suelos y las superficies adsorbentes: se determinó en base a la retención del éter monometílico del etilén glicol, EGME (Carter y col., 1965). En una cámara de desarrollo cromatográfico se colocaron 100g de CaCl₂ anhidro y se le añadieron 20 g de EGME, creando una atmósfera saturada del éter, en cuyo interior se depositó una cápsula de platino con 1 g de muestra y 3 ml de EGME, pesando la muestra a intervalos de 2 a 4 horas hasta obtener un peso constante. Todo el sistema cerrado, se mantuvo en un desecador sellado al vacío.

Fe total: Los contenidos totales de Fe en la ferrihidrita, NaSWy-Fe y NaSWy-Fe-AH se determinaron por EAA después de la digestión ácida de las muestras (3 ml HCl 35%, 1ml HNO₃ 65% y 1 ml HF 40%). Los contenidos de Si y Al de las superficies alofánicas se determinaron por EAA, mediante una disolución previa de la muestra con una mezcla ácida (HF:HNO₃=5:2) y asistida con microondas.

Punto isoeléctrico (PIE): se determinó en una suspensión de KCl 0.001M por la técnica de movilidad electroforética (Galindo y col. 1992).

3.6. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN

Las isothermas de adsorción de 2,4-D y MBT se obtuvieron utilizando el método de equilibrio en "batch". 100 mg de adsorbente se trataron con 10 mL de soluciones (5, 10, 15, 20 y 25 $\mu\text{g ml}^{-1}$) con CaCl_2 0.01M como electrolito; en el caso de las muestras de suelo, se pesaron 2.0 g para el procedimiento. Las suspensiones se agitaron por 14 h y se centrifugaron por 5 min a 4000 rpm; posteriormente, se determinaron las concentraciones de equilibrio en el sobrenadante mediante análisis por HPLC-DAD. Las isothermas se obtuvieron a distintas temperaturas (10°C, 20°C, 30°C) con la finalidad de permitir el estudio termodinámico del proceso de adsorción en las distintas superficies consideradas.

El comportamiento de desorción se determinó inmediatamente después de ocurrida la adsorción y, generalmente, a partir de la concentración de equilibrio más alta; esto se hizo para los suelos y algunas de las superficies seleccionadas. En cada ciclo, se removieron 5 mL del sobrenadante para el análisis de adsorción y se reemplazaron con 5 mL de CaCl_2 0.01M. Después de agitar a $30 \pm 1^\circ\text{C}$ por 2 h, las suspensiones se centrifugaron y nuevamente se procedió a la remoción y reemplazo de 5 ml de sobrenadante repitiéndose el ciclo de desorción tres veces. Todos los estudios de adsorción y desorción se realizaron en duplicado.

Generalmente, la adsorción de un plaguicida se caracteriza mediante una constante de partición, K_d , que representa la distribución del compuesto entre las distintas superficies activas del suelo. Asumiendo que todo el plaguicida removido de la solución (x) es adsorbido por cierta cantidad de suelo (m_s), el valor de K_d se calcula como $K_d = (x/m_s)/C_e$, donde C_e es la concentración en equilibrio, considerando que se alcanza esta condición durante el experimento en "batch". Bajo estas circunstancias, la desviación más frecuente que se produce en K_d , se ve reflejada en una isoterma no lineal ($x/m = K_f C_e^{1/n}$) con una curvatura característica. Dicha isoterma se ajusta, en la mayoría de las ocasiones, a una línea recta, mediante una regresión de mínimos cuadrados, que utiliza una transformación log-log de los datos (isoterma de Freundlich).

En este estudio se utilizó la forma lineal de la ecuación de Freundlich para ajustar los datos de adsorción y desorción, obtenidos en los experimentos en "batch" con las distintas superficies. La forma de la ecuación es:

$$\log(x/m) = \log K_f + n_f \log C_e$$

donde x/m ($\mu\text{g/g}$) corresponde a la cantidad de 2,4-D o MBT adsorbida a la concentración de equilibrio C_e ($\mu\text{g ml}^{-1}$) y K_f y n_f (o K_{fd} y n_{fd} para las isothermas de desorción) son constantes empíricas.

Los coeficientes de adsorción normalizados al contenido de C (K_{OC}) y al contenido de Fe (K_{Fe}) se calcularon como el cociente entre K_f y el porcentaje de C o Fe del adsorbente $\times 100$.

El porcentaje de adsorción se definió como:

$$\%ads = (C_i - C_e) / C_i \times 100$$

donde C_i es la concentración inicial del herbicida en la solución ($\mu\text{g mL}^{-1}$) y C_e su concentración en equilibrio.

El porcentaje de 2,4-D desorbido en cada etapa se calculó como:

$$\%des = \{[(x/m)_{n-1} - (x/m)_n] / (x/m)_{n-1}\} \times 100$$

donde $(x/m)_n$ es la concentración de adsorbato que permanece unida al sólido en la etapa considerada, y $(x/m)_{n-1}$ la concentración unida al sólido en la etapa previa.

El coeficiente de histéresis (H) se calculó como el cociente entre las pendientes de las isothermas de desorción y adsorción, $H = n_{fd} / n_f$ (Cox y col., 1997).

3.7. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS TERMODINÁMICOS

La constante de equilibrio, K_o , y los valores de ΔG° , ΔH° y ΔS° asociados con la adsorción de 2,4-D y MBT en los suelos, AH, ferrihidrita y NaSWy-Fe fueron calculados de acuerdo con el método descrito por Biggar y Cheung (1973), el cual también ha sido usado por algunos otros autores (McCloskey y Bayer, 1987, Dios Cancela y col., 1990, 1992).

La entalpía isostérica de adsorción, ΔH_i , se calculó a partir de

$$\Delta H_i = -RT_1T_2 / T_2 - T_1 \times \ln(a_{T_2} / a_{T_1})_{x/m}$$

donde R es la constante universal de los gases, a_{T_2} y a_{T_1} son los coeficientes de actividad del soluto en la solución y se consideran equivalentes a las concentraciones de equilibrio C_{e2} y C_{e1} , a las temperaturas absolutas T_2 y T_1 . Se calcularon cinco concentraciones utilizando la ecuación de Freundlich de cada isoterma y para un mismo recubrimiento superficial (x/m), que estuviera dentro del intervalo de adsorción estudiado.

3.8. ESTUDIOS CINÉTICOS

En experimentos separados, se tomaron alícuotas de 10 mL de las soluciones acuosas (25.0 ug ml⁻¹) de cada herbicida y se añadieron a 2.0 g de suelo; en el caso de los materiales adsorbentes se usó 50 mg de cada uno (AH y NaSWy-Fe). Para cada compuesto, el estudio cinético se realizó a 10°C y 30°C, simultáneamente, agitando continuamente por periodos que variaron desde 5 minutos hasta 4 horas, removiéndose las primeras muestras a los 5 min y las siguientes a los 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min y a las 4 h, respectivamente. Cada muestra se centrifugó a 4000 rpm por 5 min y las concentraciones de MBT o 2,4-D se determinaron en el sobrenadante.

Los datos experimentales fueron ajustados al modelo hiperbólico propuesto por Biggar et al. (1978) y empleado por Jamet (1988) para UKJ-1506 y Dios Cancela et al. (1990, 1992), para cianazina y carbendazima.

En la ecuación hiperbólica:

$$X_t = \frac{X_{m\acute{a}x}t}{B + t}$$

donde X_t es la cantidad adsorbida al tiempo t , $X_{m\acute{a}x}$ es la cantidad máxima adsorbida, t es el tiempo de contacto sólido-solución y B es una constante. Los valores de $X_{m\acute{a}x}$ se calcularon ajustando los datos experimentales a la forma lineal de la ecuación anterior:

$$\frac{1}{X_t} = \frac{B}{tX_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{X_{m\acute{a}x}}$$

A partir de la forma logarítmica de la ecuación potencial descrita por Moreale y van Bladel (1979),

$$dX_t/dt = k(X_{m\acute{a}x} - X_t)^n$$

donde k es la constante de velocidad y n el orden de la reacción, se determinó el diferencial dX_t/dt para las distintas superficies, a diferentes tiempos.

La energía de activación aparente, que incluye los calores de adsorción de reactantes y/o productos, fue evaluada a partir de las constantes de velocidad observadas. Para dos constantes de velocidad, k_1 y k_2 , correspondientes a las temperaturas absolutas T_1 y T_2 , la ecuación para la energía de activación basada en las constantes de velocidad está dada por:

$$\ln(k_2/k_1) = -\Delta E/R(1/T_2 - 1/T_1)$$

3.9. EXPERIMENTOS DE DEGRADACIÓN

Las experiencias de degradación se realizaron a 30°C y 20°C, contaminando 60 g de suelo seco con el herbicida hasta obtener una relación $\mu\text{g herbicida/g suelo seco} = 10$; las muestras se homogeneizaron por agitación durante 4 horas y después se repartieron en porciones de 10 g en recipientes plásticos. Para la incubación también se consideraron dos condiciones de humedad, en función de la capacidad máxima de absorción de agua de cada suelo, determinada por saturación y sobre la base de la humedad natural del suelo; de esta forma hubo muestras que se incubaron con un contenido de agua correspondiente al 100% y 50% de su capacidad máxima de absorción. Al tiempo inicial se analizó el contenido de MBT y 2,4-D, que correspondía a la cantidad originalmente aplicada.

A partir de allí, las muestras se analizaron periódicamente, previa extracción con solvente asistida por microondas, para determinar la variación en la concentración del herbicida. En el caso del 2,4-D el estudio se siguió día a día, durante una semana; para el MBT se efectuaron análisis cada 5 días por 2 meses. La cantidad de agua evaporada se reponía diariamente en las muestras incubadas.

Se estableció la velocidad de degradación, a partir de la concentración del herbicida que permanece en el suelo en función del tiempo de incubación, evaluando el ajuste de los datos a un modelo cinético de primer orden. En dicho modelo:

$$C_t = C_i \exp(-k_2 t)$$

donde C_i y C_t son las concentraciones de herbicida en el suelo a los tiempos 0 y t , respectivamente, t es el período de degradación (días) y k_2 es la constante de velocidad de degradación (1/día). El tiempo (días) transcurrido para reducir a la mitad la concentración inicial del herbicida ($t_{1/2}$) se calculó a partir de:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_2}$$

3.10. ESTUDIOS DE MOVILIDAD

Se realizaron estudios en columnas de suelo, siguiendo un procedimiento que permitiera obtener un empaquetamiento lo más uniforme posible. En el fondo de un cilindro plástico transparente se colocó un filtro de arena para permitir el paso de los lixiviados; éste consistió en un ordenamiento en capas de diferente granulometría (gruesa, intermedia, fina y muy fina, 450 g en total). Sobre esta capa firmemente asentada se colocó una malla plástica de 10 cm de diámetro y a continuación se puso una capa de suelo de aproximadamente 700 g (exactamente pesados) y 10 cm de altura. Finalmente, se colocó una capa de arena gruesa (100g) para mantener la estructura integral de la columna, reducir la evaporación y mejorar la distribución del agua y del herbicida. Se prepararon columnas con los suelos Hualpín y Mapocho. Para comprobar que el material empleado no retenía el herbicida, se preparó una columna sin suelo, pero con el resto del material. Una vez preparadas, las columnas fueron introducidas en agua y saturadas por capilaridad durante 3 días, permitiéndose tras ese período un drenaje de las mismas para eliminar el exceso de solución acuosa. De este modo también se consigue retirar el aire y con ello la formación de flujos preferenciales.

La irrigación de las columnas se realizó con un simulador de lluvia colocado a unos 10 cm por encima de la última capa de arena (figura 3.1). Este simulador se alimentó con agua destilada desde un depósito colocado en la parte superior. La irrigación se reguló a un flujo entre 25 y 30 ml h⁻¹.

Previa a la adición del trazador, la columna se mantuvo bajo irrigación durante 2 días con el fin de lograr un flujo estacionario dentro de ella. Al tiempo inicial cero, se distribuyeron uniformemente 5 ml de CaCl₂ 0.1M con una pipeta volumétrica, sobre la superficie de la columna. Debido a las diferentes magnitudes de los fenómenos de convección o difusión y demás procesos químicos que ocurren en las distintas secuencias de poro, el camino de todos los iones no será el mismo, por lo que la curva de distribución del trazador (Cl⁻) proporcionará información acerca del comportamiento del agua que fluye a través del suelo.

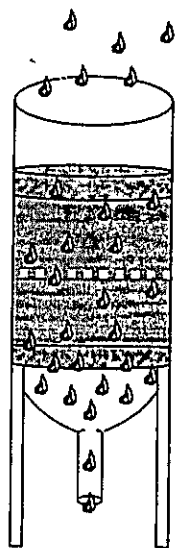


Figura 3.1. Lixiviación en columna empacada de suelo.

Una vez iniciada la irrigación, se procedió a la recolección de los eluatos en intervalos de 30 min, durante 10 horas durante 1 día en el caso del suelo Mapocho y cada 1 hora, 6 horas al día durante 3 días en el caso del suelo Hualpín. La concentración de Cl⁻ se determinó utilizando un electrodo selectivo de cloruro acoplado a un milivoltímetro. Después de eluido el trazador, se acondicionó cada columna por adición de agua y se procedió de la misma forma con la lixiviación del herbicida, empleando 5 ml de una solución de concentración 40 µg/mL. Los lixiviados fueron recogidos a intervalos de 30 min, 10 horas al día durante 1 día en el caso de 2,4-D y cada 30 minutos, 5 horas al día durante tres días y cada 1 hora, 6 horas al día, durante dos días adicionales en el caso del MBT.

La distancia que viaja un soluto a través del suelo está determinada por la tortuosidad de todo el camino a recorrer. Biggar y Nielsen (1962) concluyeron que la distribución de un trazador desde su origen hasta una distancia específica, dependerá de la geometría del material poroso y de las interacciones de tipo físico y químico del trazador con el medio, durante el flujo. Para un soluto de concentración C_0 , la fracción de éste en el efluente al tiempo t , será C/C_0 . Una representación gráfica de C/C_0 vs V/V_0 (volumen de efluente/volumen de poro de la columna), se conoce como curva de ruptura y describe el

tiempo relativo que demora el fluido portador en fluir a través del medio poroso. En la curva de ruptura el punto inicial de ruptura se define como la fracción del volumen de poro donde la concentración del soluto alcanza el valor de $C=0.05 C_0$. El volumen de poro (V_0) se calculó por diferencia de peso entre la columna saturada de agua y la columna de suelo seca.

Para la modelización del transporte se utilizó el modelo PESCOL basado en el PESTLA (PESTicide Leaching and Accumulation) descrito por Boesten y van der Linden (1991), un modelo determinista que permite predecir el comportamiento del sistema y en el cual no se consideran las incertezas en los valores de los parámetros de entrada. En este modelo, se caracteriza un flujo uniforme vertical y unidireccional a través de la columna de suelo, por lo cual fue necesario saturarla con agua antes de aplicar el herbicida. El programa funciona en MS-DOS y los parámetros (geométricos) y propiedades hidráulicas que se determinaron para alimentar el modelo fueron:

TCOM: espesor de cada uno de los 40 compartimentos que contempla el modelo. Se calcula dividiendo la longitud de la columna (10 cm) / N° de compartimentos; el número de capas pretende caracterizar las propiedades de los diferentes horizontes y su cantidad varía entre los modelos, dependiendo de su complejidad.

VFL: define la fracción volumétrica de agua en la columna y se calcula dividiendo el Volumen de poro / Volumen de la columna.

FLIQ: es el flujo de la fase líquida y corresponde al volumen total eluido (cm^3) / (área \times días de elución, $\text{cm}^2 \text{ día}$), se expresa en unidades de m/día ;

INVN y K_{OM} : corresponden a las constantes de Freundlich, n_f y K_f , respectivamente.

C_0 : es la concentración de la solución del herbicida, expresada en kg m^{-3} .

T_0 : es la razón entre el volumen de eluato y el área de la columna multiplicada por FLIQ, expresada en días.

KTR: constante de degradación (k_2) obtenida a partir del ajuste de los datos de los ensayos de incubación al modelo lineal de primer orden.

L_{dis} : es el coeficiente de dispersión (flujo de masa del plaguicida a través del suelo) y depende de la longitud de la columna; su valor se varía en el programa hasta lograr el mejor ajuste.



3.11. METODOLOGÍA ANALÍTICA

3.11.1. Determinación Cromatográfica

Se seleccionaron y optimizaron las condiciones cromatográficas para efectuar las determinaciones analíticas de cada uno de los herbicidas. En el análisis cromatográfico del MBT se usó como fase móvil una mezcla $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=50:50\%$ y una longitud de onda de 225 nm para la detección. En el caso del 2,4-D se empleó como fase móvil una mezcla de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=60:40\%$, con el agua llevada a pH 2.0 con ácido fosfórico diluido; la detección se realizó a una longitud de onda de 230 nm. La velocidad de flujo se fijó en 1.1 ml min^{-1} y la temperatura de la columna se mantuvo a 35°C en ambos casos.

3.11.2. Control de blancos

Se utilizaron blancos en todas las etapas de los diferentes análisis, para evitar interferencias debidas a la presencia de contaminaciones en los reactivos, en los materiales adsorbentes (suelos y superficies) o en los utensilios de laboratorio. En ausencia de los materiales adsorbentes, no se observaron productos de degradación de ninguno de los compuestos y tampoco aparecieron nuevos picos en los cromatogramas en presencia de dichos materiales adsorbentes. Por otro lado, en los blancos de suelos y de las superficies modelo nunca se advirtieron interferencias por picos muy cercanos o superpuestos al pico de cada uno de los analitos de interés. El detector de arreglo de diodos (DAD) permite evaluar la co-elución de compuestos con el analito de interés, así como también identificar en un cromatograma todos los compuestos, disponiendo para ello de una biblioteca de espectros construida a partir de los compuestos puros, dentro de un intervalo amplio de longitudes de onda (190-600 nm). También es posible controlar la sensibilidad del análisis simultáneo de todos los componentes de interés en una muestra. La verificación de la pureza de los picos se realiza mediante la técnica de igualación de espectros a través del uso de vectores, que permiten calcular los correspondientes ángulos de igualación. El espectro de adsorción se adquiere repetidamente (en este caso cada 1 s) durante todo el tiempo de elución para, finalmente, hacer la evaluación. La identificación se realiza a partir del espectro recogido en el ápice del pico para luego ser comparado con los espectros que han sido previamente almacenados en la librería del software.

3.11.3. Calibración Instrumental

Cada experiencia fue acompañada siempre de una curva de calibración, las cuales sirvieron para verificar la respuesta del equipo y prever cambios producidos a consecuencia del uso. Las curvas de calibración también permitieron verificar la estabilidad del herbicida durante los experimentos de adsorción, ya que éstas se obtenían a partir de soluciones frescas de los compuestos, filtradas e inyectadas directamente en el cromatógrafo, así como de soluciones que previamente eran sometidas a las mismas condiciones experimentales que las muestras, es decir, agitación en los tubos de ensayo durante 14 h, centrifugación y filtración.

El cálculo de la ecuación de calibración lineal ($R = a+bc$, donde R es la señal instrumental; c es la concentración; a es el intercepto y b es la pendiente), se hizo aplicando el modelo estadístico de regresión lineal que, junto con la ecuación, permite tener una medida de la imprecisión asociada a las mediciones experimentales.

3.11.4. Parámetros de calidad analítica

La cuantificación de los herbicidas se hizo mediante curvas de calibración externa, empleando soluciones estándar en el intervalo de 0 a 25 $\mu\text{g ml}^{-1}$, que corresponde a los niveles de concentración usados para obtener las isotermas; al mismo tiempo, se estudió la respuesta lineal del detector. Generalmente, la linealidad se expresa por el coeficiente de correlación, r, o el coeficiente de determinación, r^2 , aunque también se considera que la desviación estándar relativa de la pendiente (S_b) puede utilizarse como una medida de la linealidad, calculándose ésta como la diferencia $[1 - (S_b)/b]$.

Por otra parte, la sensibilidad, el límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOC) del método se calcularon a partir de una curva de calibración lineal en el intervalo de 0.030-0.120 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para el MBT y de 0.15- 1.25 $\mu\text{g ml}^{-1}$ para el 2,4-D. Estos parámetros se calcularon según Cuadros y col. (1993).

Sensibilidad analítica: los valores de la pendiente (b) y de la desviación estándar de la regresión (S_{RC}) se utilizaron para establecer la sensibilidad, (S_{RC}/b).

LOD: se determinó según la ecuación

$$LOD = 3 \frac{S_{Rc}}{b} \sqrt{\frac{n-2}{n-1}}$$

LOC: se calculó colocando 10 en lugar de 3 en la ecuación anterior.

3.12. Métodos de Extracción

Para realizar los estudios de degradación de los herbicidas, se debió desarrollar un método analítico que garantizara la recuperación de estos desde el suelo, con la mayor eficiencia. Como se señaló en el capítulo de antecedentes bibliográficos, los métodos existentes actualmente para el análisis de 2,4-D en suelos han sido validados en matrices con contenidos relativamente bajos de MO. Atendiendo a la variedad en la composición de los suelos en estudio, conformando algunas matrices de gran complejidad y debido al comportamiento de adsorción experimentado por el 2,4-D en ellos, se evaluó la extracción con solvente asistida por microondas (MASE) como método de recuperación del herbicida y sus posibles metabolitos. En el procedimiento, inicialmente se evaluaron factores tales como cantidad de suelo (1, 2 y 3 g), volumen de agua (1, 2 y 3 ml) y la proporción de extractante, teniendo como base los parámetros instrumentales establecidos previamente para la extracción de MBT (Báez y col. 2003). Posteriormente y, con fines de optimización, se probaron los siguientes extractantes: CaCl₂ 0.01M, metanol, metanol:agua (50:50, v/v), metanol:ácido nítrico diluido, pH 3.0 (50:50, v/v), metanol:acetonitrilo (50:50, v/v), 2-propanol, 2-propanol:agua (50:50, 80:20, 20:80, v/v), acetonitrilo:2-propanol (50:50, v/v), acetonitrilo:agua:ácido acético glacial (80:20:2.0; 80:20:1.0; 50:50:2; 50:50:1.0, v/v/v) y 2-propanol:diclorometano (75:25; 85:15; 95:5).

Durante los ensayos, cada muestra contaminada con el herbicida se extraía en duplicado y siempre se realizaron 10 extracciones simultáneas, ocupándose todos los vasos del rotor del equipo de microondas. También se analizaron blancos de los distintos suelos para evaluar componentes de estos que pudieran ser co-extraídos e interferir en la determinación del analito. Al investigar la eficiencia de los distintos solventes y mezclas de extracción, también se hicieron modificaciones de los parámetros del programa de microondas (potencia

y tiempo), a fin de optimizar las condiciones que permitieron, finalmente, seleccionar el extractante o mezcla extractante más efectiva.

Por último, el procedimiento general empleado para las extracciones en los estudios de degradación consistió en lo siguiente: Se pesó 2 g de muestra y se agregó 2 ml de agua en los suelos con una humedad equivalente a un 50% de la capacidad de campo, en el caso de los suelos con un 100% dichas cantidades fueron 3 g y 1 ml de agua. Una vez completado el programa de extracción, el rotor con todas las muestras se enfrió con agua circulante en el sistema destinado para tal fin durante 15 minutos. Después de la extracción las suspensiones resultantes se centrifugaron a 4000 rpm por 15 min y se filtraron a través de una membrana Durapore de 0.22 μm en un vial, para su inyección directa en el equipo de HPLC.

Los resultados relativos al método de extracción de 2,4-D se presentarán en el capítulo de resultados y discusión.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. METODOLOGÍA ANALÍTICA

4.1.1. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Los parámetros de calidad analítica para la determinación cromatográfica, sensibilidad analítica, límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOC) se calcularon a partir de una curva de calibración con cuatro niveles de concentración, para el 2,4-D (0.15, 0.31, 0.62 y 1.25 $\mu\text{g ml}^{-1}$) y cuatro niveles de concentración para el MBT (0.030, 0.060, 0.090 y 0.120 $\mu\text{g ml}^{-1}$). Para el 2,4-D se obtuvieron los valores 0.0085, 0.024 y 0.079 $\mu\text{g ml}^{-1}$ para la sensibilidad, LOD y LOC, respectivamente. En el caso del MBT los valores correspondientes fueron 0.00170, 0.00472 y 0.0157 $\mu\text{g ml}^{-1}$. La respuesta del detector fue lineal a través de todo el intervalo de calibración con un r^2 de 0.9996 para 2,4-D y 0.9999 para MBT.

La cuantificación de los analitos en las experiencias de adsorción-desorción y cinética se realizó mediante una curva de calibración externa utilizando soluciones estándar de ambos herbicidas en un intervalo de concentración de 5.00, 10.00, 15.00, 20.00 y 25.00 $\mu\text{g ml}^{-1}$. La respuesta cromatográfica resultó lineal con r^2 de 0.9999 para MBT y 0.9998 para 2,4-D.

4.1.2. MÉTODO DE EXTRACCIÓN DE 2,4-D MEDIANTE MASE

Los estudios de extracción con solventes asistida con microondas se realizaron en el suelo de mayor contenido de materia orgánica (Hualpín) donde se produjo la más elevada tasa de adsorción entre los suelos y utilizando 10 ml de metanol como agente extractante, teniendo en consideración la naturaleza polar del 2,4-D. Por otra parte, los resultados obtenidos para MBT mediante MASE, además de los encontrados por otros autores para otros analitos (Molins y col., 1997, 2000; Budzinski y col., 1999), han demostrado que para la obtención de recuperaciones apropiadas deben considerarse factores tales como la cantidad de agua que se incorpora en el medio y su relación con la cantidad de suelo, además de la cantidad del mismo sometida a extracción. En la tabla 4.1 se encuentran los resultados de recuperación de 10 μg de 2,4-D adicionados a diferentes cantidades del suelo, utilizando tres diferentes volúmenes de agua y tres programas de calentamiento, a través de los cuales se aumentó progresivamente la energía de microondas aplicada.

Tabla 4. 1. Extracción de 2,4-D. Influencia del solvente, programa térmico, relación agua/suelo y concentración.

Cantidad de muestra (g)	Volumen de agua (ml)	2,4-D ($\mu\text{g g}^{-1}$ suelo seco)	Recuperación (%)			Recuperación (%)		
			Programa 1	Programa 2	Programa 3	Programa 3	Programa 3	Programa 3
Solvente			metanol	metanol	metanol	met:H ₂ O	AcN:H ₂ O:HAc	
1	1	14.3	22	22	24	42	99	
1	2	14.3	44	39	49	58	98	
1	3	14.3	55	57	58	65	95	
2	1	7.1	15	13	21	36	84	
2	2	7.1	29	27	33	48	96	
2	3	7.1	38	38	46	50	87	
3	1	4.3	11	9	21	28	88	
3	2	4.3	20	23	28	41	83	
3	3	4.3	22	29	33	50	-	

Estos consistieron en un primer paso de dos minutos de duración a 350 W de potencia y un segundo de tres minutos a 500W (programa 1), aumentándose en el segundo paso la energía a 650 W (programa 2) para finalmente modificar el primer programa añadiendo un tercer paso de 4 minutos a 650 W (programa 3). Los ensayos se realizaron en el propio vaso de extracción, sometiendo a agitación durante 2 horas (tiempo suficiente para lograr el equilibrio según los estudios cinéticos desarrollados) el suelo junto con el plaguicida y la cantidad de agua adicionada. En dicha tabla también se encuentran los resultados de extracciones donde se emplearon como solventes una mezcla de $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (pH 3) = 50:50 (v/v) y $\text{AcN}:\text{H}_2\text{O}:\text{HAc}=80:20:2.5$ (v/v/v).

De los resultados obtenidos con metanol se desprende la clara influencia de la cantidad de agua y de la concentración del plaguicida expresada en $\mu\text{g g}^{-1}$ suelo seco. Frente a una cantidad constante de herbicida ofrecido cabe esperar que la extracción sea menos eficiente desde una mayor cantidad de suelo, donde existe una mayor disponibilidad de sitios que favorecerán la retención. En el caso de la menor cantidad de muestra se verán favorecidas las recuperaciones por una mayor redistribución del 2,4-D en la fase acuosa. A pesar de lo anterior y del uso de programas más energéticos no se superó el 60 % de recuperación. Considerando el pKa del 2,4 D se optó por emplear dos mezclas ácidas con el fin de que la disminución del pH favoreciera la forma molecular, perturbando los equilibrios existentes y promoviendo otro tipo de interacciones que facilitaran la extracción. Ello se logró con ambas mezclas, no obstante, la más exitosa fue la basada en el uso de ácido acético, lográndose alcanzar porcentajes de recuperación cercanos al 100 % cuando se empleó un gramo de muestra y disminuyendo éstos ligeramente al emplear cantidades mayores de la misma. A pesar de los buenos porcentajes de recuperación, los cromatogramas obtenidos presentaban importantes cantidades de impurezas, atribuibles al ácido, por lo cual se descartó su uso.

Considerando el alto contenido de materia orgánica del suelo y teniendo en cuenta que la difusión intra-partícula juega un papel dominante en la adsorción de algunos compuestos, la extractabilidad también podría verse dificultada por la lenta difusión a través de la matriz húmica, con difícil acceso del solvente a los poros y microporos. De acuerdo a esto se cambió a un solvente que presentara características físicas diferentes al metanol, tales como viscosidad, constante dieléctrica y polaridad, considerando además su miscibilidad con el agua presente en el material y necesaria para la extracción. En la tabla 4.2 se presentan los

resultados obtenidos con diferentes mezclas de 2-propanol-diclorometano. Ambos solventes presentan una constante dieléctrica muy baja, al igual que su índice de polaridad, por lo cual tienen una menor capacidad de acoplamiento con la energía de microondas respecto a metanol y agua. Las recuperaciones con 2-propanol puro alcanzaron un 70%; considerando su mayor viscosidad (2.35 cP a 20°C) se agregaron cantidades crecientes de diclorometano (0.44 cP a 20°C), para lograr que con una disminución de ésta, el acceso a los múltiples sitios activos de la materia orgánica fuera más fácil, obteniéndose efectivamente un impacto muy significativo en la optimización de las condiciones de extracción.

Tabla 4. 2. Porcentajes de recuperación en mezclas 2-propanol-CH₂Cl₂.

Cantidad de muestra (g)	Volumen de agua (ml)	2,4-D (µg g ⁻¹ suelo seco)	Solvente 2-propanol: CH ₂ Cl ₂	Recuperación (%) Programa 3	Recuperación (%) Programa 4	Recuperación (%) Programa 5
1	2	6.5	75:25	88	98	96
1	2	6.5	85:15	87	91	99
1	2	6.5	95:5	71	77	85
1	2	13	75:25	98	100	95
1	2	13	85:15	96	96	100
1	2	13	95:5	83	84	89
1	2	26	75:25	89	100	100
1	2	26	85:15	87	100	98
1	2	26	95:5	80	83	92

La disminución de la capacidad de acoplamiento de los solventes empleados con la energía de microondas fue compensada mediante la aplicación de programas más energéticos y sometiendo a un mayor tiempo de extracción (tres minutos a 400 W, cinco minutos a 650 W y cuatro minutos a 750 W, Programa 4 y tres minutos a 400 W, cinco minutos a 750 W y cuatro minutos a 850 W, Programa 5).

De lo anterior puede señalarse que el mecanismo a través del cual es retenido un soluto polar del tipo del 2,4-D en una matriz orgánica puede resultar decisivo en la elección del solvente de extracción. En una primera instancia se esperaría que solventes con un marcado comportamiento polar resultaran efectivos en función de la naturaleza del adsorbato. Rochette y col. (1996) aplicaron esta aproximación en la extracción de 2,4-D con fluidos supercríticos desde suelos y en superficies modelo, empleando una mezcla ácido benzoico/metanol como modificador, logrando las recuperaciones más bajas en materiales porosos tales como ácido húmico y gel de sílice, en comparación con otras superficies minerales tales como gibbsita, goetita e illita.

Frente a la gran cantidad y variedad de sitios activos de naturaleza poco polar presentes en el suelo empleado para realizar este estudio de optimización, es esperable una importante interacción entre 2,4-D y dichos sitios poco hidrofílicos, resultando así los solventes de naturaleza apolar, los más efectivos con fines de extracción.

Después de realizados los estudios las condiciones óptimas de extracción resultaron aquellas establecidas en el programa 4, junto con el empleo de 1.00 g de suelo, 2 ml de agua y 10 ml de una mezcla 2-Propanol-diclorometano (85:15, v/v). En el caso de MBT, las condiciones fueron 1.00 g de suelo, 1 ml de H₂O y 10 ml de metanol, usando como condiciones instrumentales las descritas en el trabajo de Báez y col. (2003).

4.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SUELOS Y SUPERFICIES ADSORBENTES EMPLEADOS EN LOS ESTUDIOS DE 2,4-D

Las propiedades físico-químicas más importantes de los suelos y las superficies estudiadas se presentan en la tabla 4.3. En ésta se indica el contenido global de para-alofán, alofán e imogolita, estimado según la relación: $[(Si_{ox} \times 2.8)/14] \times 100$, donde se considera un contenido de Si = 14% en el alofán (Sadzawka y Porte, 1985). Los contenidos de alofán que aparecen en la tabla 4.3 se encuentran dentro de los intervalos informados para suelos volcánicos chilenos (Besoain, 1991). Los valores entre paréntesis de PIE y CIC corresponden a valores obtenidos de la literatura (Galindo y col., 1992; Evangelou, 1998). La solución de oxalato de amonio ácido extrae parcialmente Al y Fe unido a la MO, Al de para-alofán, Fe de óxidos no cristalinos, Al y Fe de alofán e imogolita y Si de para-alofán, alofán e imogolita. La solución de DCB extrae mayoritariamente Al y Fe unido a la MO, Al de para-alofán y Fe de óxidos cristalinos. Todas estas especies son consideradas formas activas de dichos elementos (Sadzawka y Porte, 1985).

Como se señaló anteriormente, los suelos Cunco y Hualpín, ambos originados a partir de cenizas volcánicas, pertenecen al grupo de los Trumaos (Andisoles), mientras que el Galvarino, también de origen volcánico, pertenece al grupo de los Rojo Arcillosos (Ultisoles). El suelo Mapocho (Inceptisol) pertenece a la serie del mismo nombre. En los suelos Trumaos resultó característico el alto contenido de C orgánico y la presencia de alofán (Al-Si) y óxidos de Fe mientras que en el Rojo Arcilloso se observó un bajo contenido de MO y un alto contenido de óxidos de Fe cristalinos, propiedades que son consistentes con lo informado por Sadzawka y Porte (1985) y por Galindo y col. (1992) para suelos derivados de cenizas volcánicas. Por otro lado, las propiedades mineralógicas del suelo Mapocho resultaron de acuerdo a los datos informados por Ahumada (1990), donde se señala el predominio de la montmorillonita entre los minerales de arcilla, de acuerdo a los coeficientes de frecuencia de Tyler y Marden. El pH-H₂O varió entre 5 y 6 para los suelos volcánicos, mientras que fue mayor para el suelo Mapocho (pH = 6.7). El método de la suma de cationes básicos y la acidez extraíble permitió determinar la CIC obviando los problemas que generan la carga variable y la concentración de electrolitos; éste valor generalmente resulta mayor que la CIC medida al pH natural del suelo (Sadzawka y Carrasco, 1985), por lo que su uso es muy limitado al intentar establecer algún tipo de correlación con la adsorción, sin embargo es

importante como parte de la caracterización de estos suelos volcánicos. El área superficial, medida por retención de EGME, resultó mayor para los suelos más ricos en MO y con un contenido de alopán elevado; pudiendo apreciarse cómo la superficie orgánica influye sobre el área total del suelo provocando una disminución significativa después del tratamiento con H_2O_2 .

Tabla 4.3. Propiedades Físicas y Químicas de Suelos y Superficies Adsorbentes Modelo

Adsorbente	pH	% C	% Fe	% Al	% Si	% Alofán	PIE	CIC	Area
			Ox/DCB	Ox/DCB	Ox			cmol(+)kg ⁻¹	(m ² g ⁻¹)
Cunco	4.5	8.1	1.0/2.6	1.7/2.1	0.6	12	(2.3-3.6)	79.2	140
Cunco H ₂ O ₂	4.5	3.1	-	-	-	-	-	-	89
Cunco DCB	7.5	1.6	-	-	-	-	-	-	-
Hualpín 0-20cm	4.5	13.9	0.4/1.3	3.9/2.3	1.5	30	(2.3-3.6)	85.0	280
Hualpín H ₂ O ₂	4.5	5.6	-	-	-	-	-	-	71
Hualpín 20-40cm	4.7	9.9	0.5/1.5	4.4/1.9	2.0	40	-	76.0	221
Hualpín H ₂ O ₂	4.6	2.5	-	-	-	-	-	-	-
Galvarino	4.6	1.35	2.1/ 5.2	0.5/0.5	0.2	4	(2.1-3.4)	28.5	130
Mapocho	6.5	2.3	0.6/1.5	0.5/0.15	0.6	-	-	33.2	127
AH	3.4	44.0	-	-	-	-	-	(150-500)	20
Ferrhidrita	4.6	-	37.1*	-	-	-	(6-8)	-	202
NaSWy	7.6	-	-	-	-	-	(2.5)	(60-100)	594
NaSWy-Fe	5.2	-	20.0*	-	-	-	-	-	729
NaSWy-Fe-AH	5.3	1.7	20.0*	-	-	-	-	-	557
Alofán	6.6	-	-	-	-	-	3.3	(25-70)	425
Alofán-Fe	5.0	-	11.4*	-	-	-	6.0	-	350
Alofán-Fe-AH	5.3	7.9	11.4*	-	-	-	3.0	-	275

* Fe total

pH de equilibrio en CaCl₂

La razón molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ en el alofán sintético fue 3.2, determinándose un PIE = 3.3, que cae dentro del intervalo definido para alofanos enriquecidos en Si (Escudéy y col., 1995) y que indica el desarrollo de una carga superficial negativa, originada principalmente por la disociación de grupos SiOH (pK_a 6-7). El recubrimiento del alofán con ferrihidrita produjo un ligero aumento en la razón molar inicial (3.6), en respuesta a la solubilización parcial del aluminio. El PIE de esta asociación fue 6.0, lo que confirma la presencia del depósito férrico sobre la superficie alofánica y, consecuentemente, de especies FeOH protonadas. Después del recubrimiento con el AH comercial, la asociación ternaria resultante produjo un PIE = 3.0, valor que refleja una reducción significativa de la carga superficial positiva que se produce durante el depósito anterior con especies de Fe^{3+} . Esta modificación de la carga obedece principalmente a la disociación de los grupos COOH ($\text{pK}_a \sim 3$).

Los datos de la tabla 4.3 muestran una disminución progresiva del área superficial hidratable del alofán cuando éste se recubrió con ferrihidrita y posteriormente con AH. Con relación a la montmorillonita homoiónica (NaSWy), se observa que el área superficial se incrementó ligeramente después de su recubrimiento con ferrihidrita. No obstante, posterior a la adición del AH sobre esta asociación binaria, se aprecia una disminución del área, lo que sugiere el bloqueo de sitios activos de adsorción.

4.3 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE 2,4-D

Todos los datos de los experimentos de adsorción se ajustaron al modelo de Freundlich, con $r^2 > 0.9917$; en el caso del Alofán-Fe-AH se obtuvo un $r^2 = 0.9424$. Los coeficientes de Freundlich, tanto en suelos como en las distintas superficies, se muestran en la tabla 4.4. Las isothermas de adsorción fueron del tipo L, de acuerdo a la clasificación de Giles y col. (1960) y se muestran en la figura 4.1.

La adsorción o la carencia de adsorción de 2,4-D por parte de los suelos y de las superficies adsorbentes estuvo condicionada principalmente por la disociación del grupo carboxílico de este compuesto ($pK_a=2.8$), el cual predomina en su forma aniónica en suspensiones acuosas con $pH > 4.5$, como las estudiadas.

Los suelos ricos en MO mostraron la mayor capacidad de adsorción, según los valores de K_f determinados a partir del modelo de Freundlich. Cuando se compara la adsorción de 2,4-D en dos profundidades del suelo Hualpín (figura 4.2), se observa que hay una disminución de ésta a mayor profundidad, donde el contenido de C orgánico era menor y las formas de Al y Fe activo similares.

El coeficiente de Freundlich (K_f), como una medida de la capacidad de adsorción de 2,4-D en los suelos naturales y modificados (H_2O_2), reveló que el contenido de C orgánico era una propiedad fundamental en la adsorción de 2,4-D. El análisis de regresión simple entre K_f y el % C produjo un coeficiente de correlación muy alto ($r = 0.9691$), confirmando una relación fuerte entre ambas variables (figura 4.3). El K_f para un pesticida determinado varía de un suelo a otro debido a una modificación en la cantidad y la composición de los constituyentes del suelo, primordialmente la MO. Con la finalidad de reducir esta variabilidad y establecer un coeficiente más bien independiente del tipo de suelo, es que se ha definido K_{OC} (igual a $K_f / C \text{ orgánico} \times 100$), un coeficiente que asume que la materia orgánica se comporta de manera similar en todos los suelos y que a ella se debe gran parte de la adsorción. A partir de esta estimación, se deduce que un aumento en K_{OC} , después de remover parte del C, será producto de la participación de componentes distintos a la MO, tal como se observa en la retención de 2,4-D en el suelo Hualpín (20-40 cm) natural y tratado con H_2O_2 . Baskaran y col. (1996) también obtuvieron valores de K_{OC} mayores para suelos alofánicos tratados con H_2O_2 , explicándolos en función del pH y el contenido de óxidos amorfos de Fe y

Al; en el caso del suelo Hualpín (20-40 cm) también resultó relevante el alto contenido de las formas activas de Al para explicar el aumento en Koc.

Considerando la estructura de los inter-agregados en los suelos volcánicos, conformada por alofán asociado con los óxidos de hierro amorfos y recubierto por la materia orgánica, se puede inferir que una remoción de esta última conducirá a la exposición de sitios activos que están disponibles para la adsorción y que son distintos a los de la materia orgánica. En el caso del suelo Hualpín 0-20 cm no se produce dicha situación, probablemente por el mayor contenido de materia orgánica residual luego del tratamiento de oxidación. La adsorción en el suelo Galvarino fue muy baja, consecuente con su pobre contenido de MO con respecto al resto de los suelos. En general, los Ultisoles poseen un alto contenido de Fe cristalino, que debería influir aumentando el PIE hacia los valores del óxido de hierro, lo que debiera favorecer la interacción con especies aniónicas; sin embargo, la evidencia experimental ha mostrado un intervalo estrecho de PIE para estos suelos (Galindo y col., 1992), estableciéndose que los bajos valores son producto del desarrollo de una carga superficial negativa proveniente de los filosilicatos cristalinos y de la MO presentes. Las interacciones repulsivas que promueve esta situación significaría una disminución de la capacidad de adsorción de la materia orgánica. De esta manera y en las condiciones de pH existentes, a la cual predomina la forma aniónica del 2,4-D, cabría esperar una nula adsorción o, existiendo ésta, estar restringida a interacciones físicas débiles mediadas por fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas.

Tabla 4.4. Coeficientes de Freundlich, K_f , normalizados al contenido de C orgánico (K_{OC}) y al contenido de Fe (K_{Fe})

Adsorbente	K_f^a ($cm^3 g^{-1}$)	n_f	r^2	K_{OC}^b	K_{Fe}^c
Cunco	35.8 ± 0.2	0.71 ± 0.004	0.9999	442.0 ± 2.5	-
Cunco H ₂ O ₂	11.7 ± 0.2	0.85 ± 0.01	0.9995	377.4 ± 6.5	-
Cunco DCB	0	-	-	-	-
Galvarino	1.5 ± 0.1	0.80 ± 0.04	0.9917	115.4 ± 7.7	-
Mapocho	0	-	-	-	-
Hualpín 0-20 cm	48.8 ± 0.5	0.56 ± 0.01	0.9994	351.1 ± 3.6	-
Hualpín 20-40 cm	32.2 ± 0.8	0.65 ± 0.015	0.9985	325.2 ± 8.1	-
Hualpín 0-20 cm H ₂ O ₂	17.2 ± 1.2	0.70 ± 0.04	0.9946	307.1 ± 21.4	-
Hualpín 20-40 cm H ₂ O ₂	13.7 ± 1.2	0.54 ± 0.01	0.9929	558.0 ± 48.9	-
AH	61 ± 1.3	0.93 ± 0.01	0.9996	138.6 ± 2.9	-
Ferrihidrita	177.0 ± 1.4	0.80 ± 0.01	0.9999	-	476.8 ± 3.8
NaSwy-Fe	66.7 ± 2.5	0.92 ± 0.02	0.9989	-	333.5 ± 12.5
NaSwy-Fe-AH	38.5 ± 1.9	0.78 ± 0.02	0.9976	2264.7 ± 111	192.5 ± 9.5
Alofán	0	-	-	-	-
Alofán-Fe	36.7 ± 0.4	0.91 ± 0.01	0.9999	-	322.0 ± 3.5
Alofán-Fe-AH	19.1 ± 5.1	0.70 ± 0.12	0.9424	242.1 ± 64.5	167.8 ± 44.7

^a Valor \pm error estándar

^{b,c} calculado a partir del error estándar en K_f (Skoog y col., 2001)

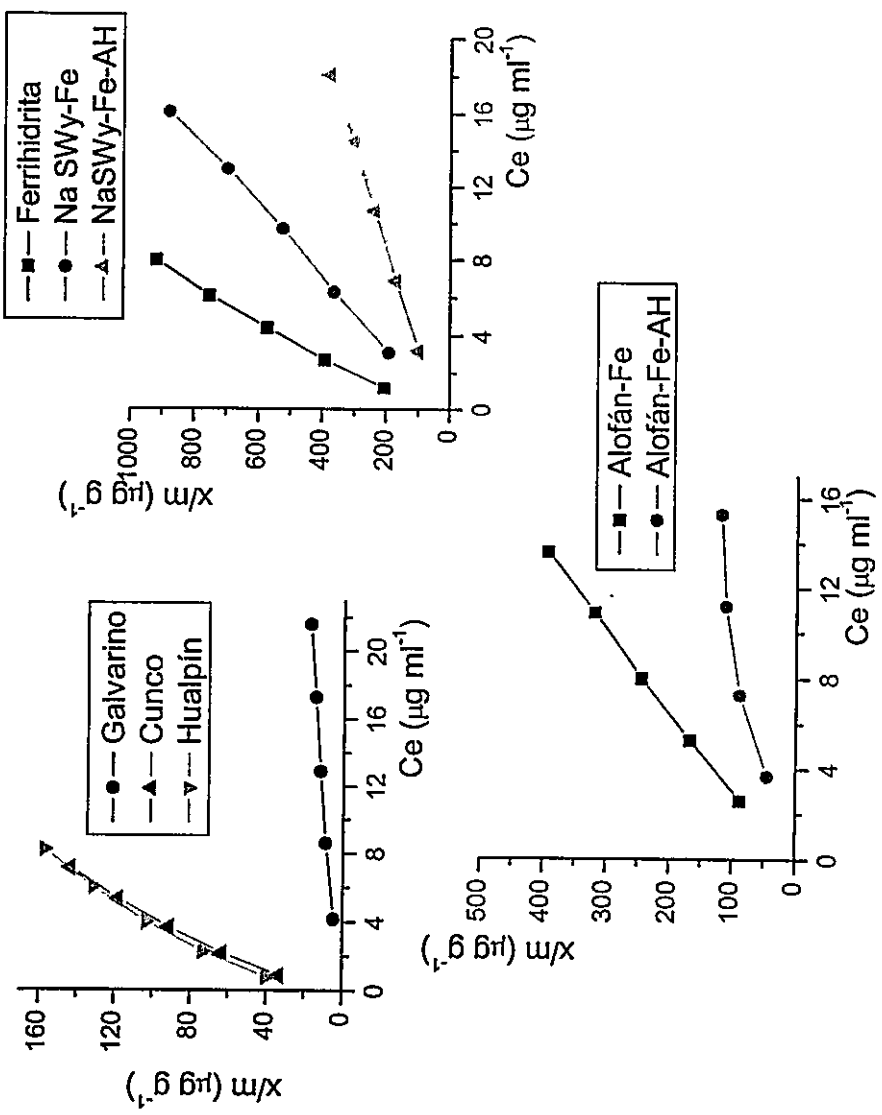


Figura 4.1. Isothermas de adsorción en suelos y superficies modelo individuales y en asociación binaria y ternaria

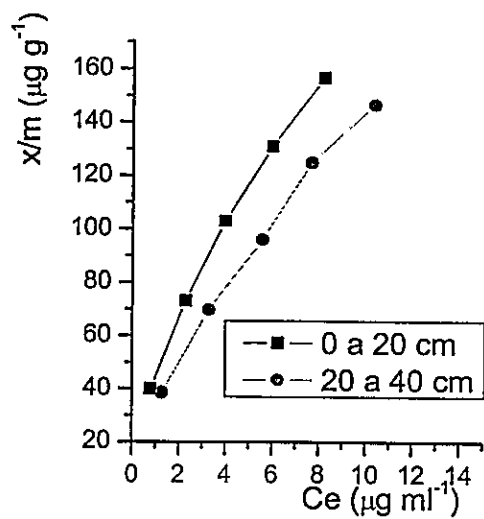


Figura 4. 2. Efecto de la profundidad en la adsorción de 2,4-D en el suelo Hualpín

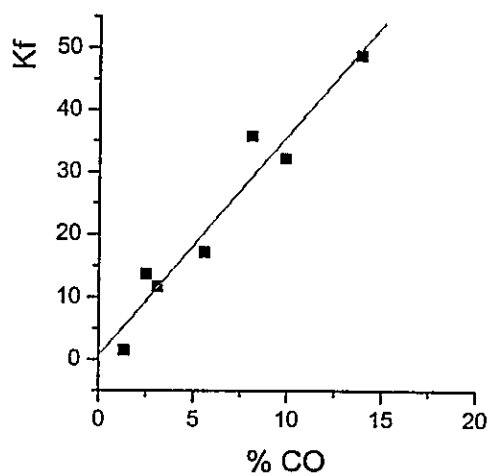


Figura 4.3. Análisis de regresión entre K_f y % de CO.

En la figura 4.4 se muestran las isotermas de adsorción de 2,4-D en los suelos Cunco y Hualpín, naturales y después de remover una fracción considerable de la MO (aproximadamente el 60%), procedimiento que no provocó un cambio significativo del pH de equilibrio de la suspensión suelo-herbicida. En los suelos Cunco y Hualpín (0-20cm) tratados con H₂O₂ se produjo una leve disminución de K_{OC}, con respecto al suelo natural, reflejándose el papel primario de la MO. Por otro lado, al comparar los coeficientes de adsorción (K_f) de los suelos Cunco y Hualpín (8.1 y 13.9% C), con aquellos obtenidos por Baskaran y col. (1996), para tres suelos alofánicos de Nueva Zelanda (5.8, 8.7 y 16.7% C), se aprecia que los suelos chilenos exhiben una mayor capacidad de adsorción de 2,4-D, según se desprende de los valores máximos de K_f determinados en los dos suelos que contenían una mayor cantidad de C orgánico, K_f = 18.84 para el suelo Papakauri, 16.7% C, rico en arcillas, caolinita, vermiculita, alofán y gibsita y con pH 5.96 y K_f = 48.8 para el suelo Hualpín.

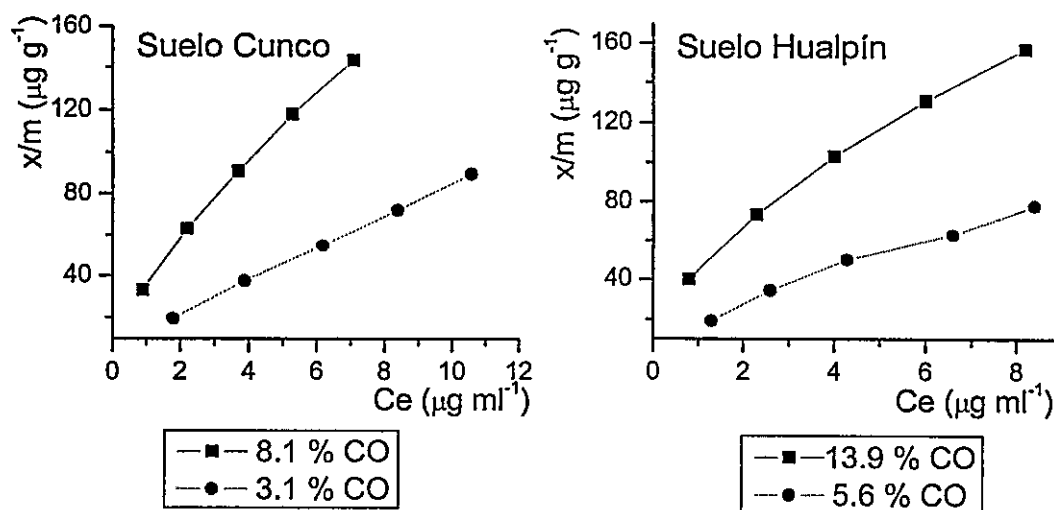


Figura 4.4. Efecto de la remoción de C orgánico en los Andisoles

En cuanto a las interacciones que ocurren a distintos pH, Benoit y col. (1996) estudiaron la adsorción de 2,4-D sobre materiales orgánicos de distinta naturaleza y sugirieron interacciones entre la forma aniónica del ácido y el catión dominante en la superficie orgánica, además de la adsorción de la forma protonada, a un pH próximo al pKa, mediante puentes de H con los grupos carbonilo o amino del humus. Otras interacciones, asociadas con la forma aniónica del herbicida, incluirían interacciones no específicas del tipo $\pi - \pi$ con estructuras aromáticas, fuerzas superficiales de van der Waals o por efectos hidrofóbicos, debido a la atracción entre la superficie húmica y la fracción no polar del ácido. En los suelos volcánicos chilenos, el catión dominante en el complejo de intercambio es el Ca^{2+} y se ha indicado que la fuerza de adsorción de este catión es diez veces mayor que la de los cationes monovalentes (Sadzawka y Carrasco, 1985). En los suelos volcánicos estudiados el contenido de Ca^{2+} resultó con valores cercanos a $10 \text{ cmol (+) kg}^{-1}$. Además, en todas las experiencias de adsorción y desorción se utilizó una sal cálcica como electrolito. De las observaciones anteriores se puede deducir que la presencia de Ca^{2+} como catión de intercambio, contribuye a la adsorción de especies con carga (-), como el 2,4-D aniónico, con el cual establece una asociación mediante la formación de pares iónicos, un tipo de complejo débil donde cada ion retiene su esfera de hidratación.

Después de la remoción de los óxidos de Fe (DCB), el suelo Cunco no adsorbió 2,4-D, aun cuando permaneció 1.6% de C en la muestra. Este comportamiento se explica por el aumento del pH de equilibrio de la suspensión, que al producir un predominio de la forma aniónica del 2,4-D, provoca su repulsión desde las superficies minerales del suelo cargadas negativamente. Otro efecto a considerar y, que contribuye a generar una carga negativa adicional sobre el suelo tratado, es la adsorción de iones citrato que se produce durante el tratamiento con DCB y que desplaza el PIE a valores más bajos (Escudey y col., 1986).

En muestras de un suelo alofánico (Egmont 8.7% C, pH 6.07, bajo contenido de arcillas, alofán y haloisita) y otro no alofánico (Tokomaru 2.2% C, pH 5.80, rico en mica hidratada, illita y caolinita) que fueron enmendados tanto con HCl (hasta pH 3) como con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hasta pH 8) durante 4 semanas, Baskaran y col. (1996) estudiaron el efecto del pH sobre la adsorción de 2,4-D. Encontraron que se producía un aumento del coeficiente de distribución (K_d) a medida que el pH disminuía, especialmente en el suelo Egmont. El estudio estableció que a raíz de la disminución del pH, se produce un aumento del porcentaje de la

forma molecular del 2,4-D, lo que incrementa su adsorción. Asimismo, se señala que la disminución del pH en el suelo de carga variable incrementa la carga positiva neta sobre la superficie, de manera que la fracción de 2,4-D que aún permanezca en la forma aniónica se adsorberá en estos sitios positivos, a través de interacciones electrostáticas. A pH más altos, la proporción de 2,4-D en la forma aniónica aumenta, mientras que los sitios positivos de adsorción disminuyen, produciéndose así una menor adsorción del compuesto.

Johnson y Sims (1993) investigaron la adsorción de 2,4-D en seis suelos y sus respectivos horizontes, que presentaban susceptibilidad de lixiviación de herbicidas. Cinco de ellos, procedentes de la misma zona, se caracterizaron por bajos contenidos de MO, arcilla y óxidos de Fe y Al, mientras que el sexto (Matapeake) presentaba un elevado contenido de MO, arcilla y de óxidos de Fe y Al; sus horizontes Ap y B_t mostraron la mayor CIC (4.8-5.7 cmol(+) kg⁻¹) y el mayor contenido de Al y Fe amorfos (1.8-1.6 g kg⁻¹ y 2.8-5.5 g kg⁻¹, respectivamente), de todos los suelos estudiados. Los mayores coeficientes de distribución (K_d_m 0.98 a 1.20 l kg⁻¹) se obtuvieron para el suelo Kalmia y sus cinco horizontes, cuyos pH fueron los más bajos (4.2 a 4.5) y presentaron la mayor acidez intercambiable (hasta 2.6 cmol kg⁻¹), además de tener el horizonte superficial con el mayor porcentaje de MO (2.8%). Por otro lado, en el suelo Matapeake (1.7% de MO), el pH de los cuatro horizontes varió entre 5.5 y 5.9 y se obtuvieron coeficientes de adsorción más bajos (K_d_m entre 0.28 y 0.47 l kg⁻¹) que en el suelo Kalmia. La diferencia de comportamiento se atribuyó al pH moderadamente ácido y a la baja acidez intercambiable del suelo Matapeake (< 0.2 cmol kg⁻¹), a pesar de sus elevados contenidos de óxidos de Al y Fe. Después de realizar el análisis de regresión múltiple, considerando todos los suelos estudiados, se encontró una correlación significativa (R² = 0.78) entre los coeficientes de adsorción (K_d_m) y el contenido de MO y la acidez intercambiable.

Utilizando una montmorillonita modificada, Sannino y col., (1997) estudiaron la adsorción de 2,4-D sobre complejos Al(OH)_x-montmorillonita y describieron el comportamiento observado como un proceso dependiente del pH, con la presencia de interacciones electrostáticas entre el grupo COO⁻ del ácido y los grupos Al(OH)²⁺ superficiales, así como de mecanismos de intercambio de ligandos con grupos -OH o moléculas de agua.

La reversibilidad de la adsorción de 2,4-D se estudió mediante ensayos de desorción con una solución de CaCl_2 , procediendo a remover cada dos horas 5 ml de la solución de equilibrio, los cuales se reemplazaban con igual volumen de la sal de calcio. En el caso del suelo Cunco, la isoterma de desorción se representa en la figura 4.5, junto con la isoterma de adsorción. A partir del punto de equilibrio más alto se efectuaron las 3 desorciones sucesivas del 2,4-D, el cual fue adsorbido en un 70% de la cantidad disponible inicial. Las constantes de Freundlich para la desorción, K_{fd} y n_{fd} , fueron 44.0 ± 2.7 y 0.61 ± 0.04 , respectivamente y, utilizando los valores de n_f y n_{fd} , se calculó el coeficiente de histéresis, $H=0.86$, que da cuenta de la existencia del efecto e indica, además, un proceso de adsorción reversible y mediado por fuerzas de retención débiles. De acuerdo a los datos experimentales obtenidos, un 32% del 2,4-D adsorbido inicialmente se desorbió después de las tres extracciones que se hicieron con CaCl_2 . Al calcular la cantidad de 2,4-D que se adsorbió irreversiblemente, ésta resultó alrededor del 34%, lo que hace suponer que con etapas adicionales de extracción se habría incrementado la cantidad de 2,4-D desorbido. Cuando se efectuó la desorción desde otro punto de equilibrio, el porcentaje de desorción no varió significativamente. En ese sentido, Benoit y col., (1996) concluyeron que la facilidad del 2,4-D para ser desorbido dependía más de la naturaleza de la superficie orgánica que de la cantidad total inicialmente adsorbida o de la forma de la isoterma de desorción.

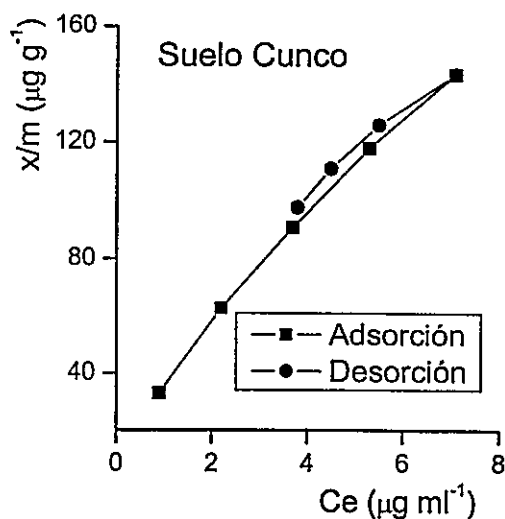


Figura 4.5. Isotermas de adsorción-desorción de 2,4-D en el suelo Cunco

Por otro lado, para observar la influencia que el tiempo de equilibrio pudiera tener sobre la cantidad de 2,4-D que era desorbida y verificar que el efecto de histéresis persistía en los suelos volcánicos estudiados, se realizó una experiencia simultánea de desorción en los suelos Cunco y Hualpín (0-20 cm y 20-40 cm) extendiendo cada etapa de desorción a 4 horas. Después de poner en contacto 2 g de cada suelo con 80 ug del herbicida en solución durante dos horas, los suelos Cunco y Hualpín (0-20 cm) adsorbieron un 70%, mientras que el suelo Hualpín (20-40 cm) adsorbió un 66%. Tras 4 etapas de extracción, se logró desorber un 30% de 2,4-D desde el suelo Cunco, 28% del suelo Hualpín en su profundidad 0-20 cm y un 60% en la profundidad 20-40 cm. Estos resultados muestran el efecto pronunciado de histéresis, así como un patrón de desorción similar para el horizonte superficial de los suelos Cunco y Hualpín, lo cual sugiere que interacciones de naturaleza semejante, relacionadas probablemente con la orientación específica de los iones fenoxiacetato en las proximidades de la superficie orgánica, son las que dificultan el acceso de los iones Ca^{2+} hidratados o de las moléculas de agua que actúan como desorbentes del 2,4-D. La difusión lenta del extractante a través de los componentes de la materia orgánica se ha señalado como el factor limitante en la extracción de 2,4-D en los suelos (Rochette y col., 1996, 1998).

En el suelo Hualpín (20-40 cm) la desorción resultó mucho más fácil que en la muestra superficial, posiblemente porque los óxidos amorfos de Fe y Al, al existir un menor contenido de MO, contribuyeron marcadamente a establecer interacciones débiles, de tipo electrostáticas. Como se vió anteriormente, la participación de las superficies activas de estos óxidos en la adsorción se puede deducir al comparar los coeficientes Koc determinados en el suelo natural y después de que se removió una fracción considerable de la MO.

Los resultados anteriores contribuyen a explicar las dificultades encontradas en la extracción de 2,4-D mediante MASE, permitiendo al mismo tiempo poner de manifiesto la influencia de la naturaleza de las interacciones en la extractabilidad de las moléculas retenidas, e inferir que en suelos donde existan interacciones importantes con la fracción mineral este tipo de extracción presentará una menor dificultad.

Los parámetros termodinámicos, asociados a los cambios energéticos que dan cuenta de las diversas interacciones que definen el mecanismo del proceso de adsorción de 2,4-D en las muestras seleccionadas, se calcularon según Biggar y Cheung (1973) y se muestran en la

tabla 4.5. Las isotermas obtenidas a las diferentes temperaturas para suelos y superficies se encuentran en la figura 4.6.

El cambio de energía libre (ΔG^0) resultó negativo para todas las superficies estudiadas, tal como está definido para procesos que ocurren espontáneamente. De la tabla se aprecia que el valor más alto de ΔG^0 correspondió a la superficie con la mayor capacidad de adsorción de 2,4-D. Asimismo, se observa que el coeficiente de adsorción (K_f) y la constante de equilibrio termodinámico (K_0) aumentaron en los suelos Cunco y Hualpín cuando se incrementó la temperatura; esto significa que el equilibrio de adsorción se ve favorecido, siendo el proceso global endotérmico. Al considerar las superficies modelo, ferrihidrita y NaSWy-Fe, se observa que un incremento en la temperatura produjo una disminución de la adsorción y de K_0 , correspondiente con un proceso global exotérmico.

El cambio de entalpía estándar (ΔH^0) positivo, en los suelos Cunco y Hualpín, indica que la difusión molecular del 2,4-D hacia y en los coloides del suelo, las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, así como la posible desorción de moléculas de agua desde los sitios de adsorción, fueron los procesos que determinaron la naturaleza global endotérmica del proceso, tal como lo han señalado algunos autores (Moreale y van Bladel, 1979; McCloskey y Bayer, 1987).

Entre los parámetros termodinámicos, la entalpía isostérica (ΔH_i) permite definir la influencia que tienen las interacciones soluto-solvente en la incorporación y adsorción del primero desde la solución acuosa hacia la fase adsorbida, a una determinada cobertura de moléculas; de esta forma comprende fundamentalmente la energía de adsorción y la energía derivada por interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. A bajas concentraciones de soluto ΔH_i refleja solamente la interacción adsorbato-adsorbente, ya que por definición su magnitud no incluye el calor requerido para desorber las moléculas de agua desde los sitios de adsorción ni el calor involucrado en la solvatación de las moléculas del soluto (Moreale y van Bladel, 1979); asimismo, se establece que si la incorporación y adsorción del soluto desde la solución hacia el sitio reactivo donde es retenido no afecta la energía de adsorción, la entalpía isostérica debe ser igual a la entalpía estándar (ΔH^0). La entalpía isostérica determinada para la adsorción del 2,4-D en los suelos Cunco y Hualpín se muestra en la tabla 4.6.

Tabla 4.5. Parámetros termodinámicos asociados con la adsorción de 2, 4-D en los suelos Cunco y Hualpín y en las superficies ferrihidrita y NaSWy-Fe

Adsorbente	T (°C)	K _f (cm ³ g ⁻¹)	n _f	K ₀ ^a	ΔH ^{0c} (cal mol ⁻¹)	ΔG ^{0c} (cal mol ⁻¹)	ΔS ^{0c} (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
Cunco	10 ± 1	26.0 ± 0.75	0.72 ± 0.02	861 ± 15		-3801 ± 67	
	20 ± 2	29.7 ± 0.6	0.74 ± 0.01	950 ± 1	1615 ± 28.4	-3993 ± 4	19.1 ± 0.5
	30 ± 1	35.8 ± 0.2	0.71 ± 0.01	1221 ± 64	4424 ± 234	-4280 ± 226	28.7 ± 1.1
Hualpín	20 ± 2	40.0 ± 1.5	0.66 ± 0.02	804 ± 20		-3895 ± 14	
	30 ± 1	48.8 ± 0.5	0.56 ± 0.01	1395 ± 139	9721 ± 571	-4360 ± 59	46.5 ± 2.4
Ferrihidrita	15 ± 2	228.3 ± 8.6	0.70 ± 0.03	6061 ± 640	-5342 ± 924	-4985 ± 526	
	30 ± 1	177.0 ± 1.4	0.80 ± 0.01	3818 ± 96		-4966 ± 124	-1.2 ± 0.2
NaSWy-Fe	20 ± 2	73.0 ± 2.4	0.92 ± 0.02	545 ± 6	-2066 ± 32	-3668 ± 40	
	30 ± 1	66.7 ± 2.5	0.92 ± 0.02	484 ± 4		-3723 ± 32	5.5 ± 0.2

^a calculados a partir del error estándar en K_f (Skoog y col., 2001)

^c calculados a partir del error estándar en K₀

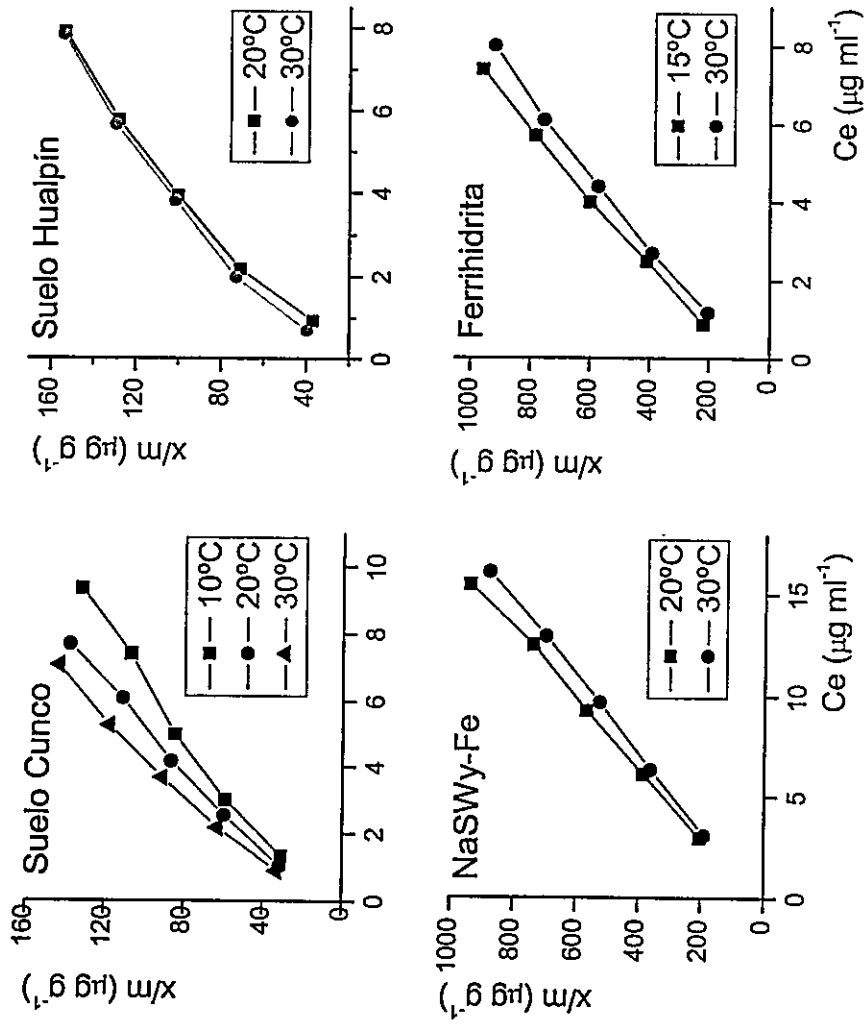


Figura 4. 6. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de 2,4-D

Tabla 4.6. Calor isostérico de adsorción en función de la cantidad de 2, 4-D adsorbido (x/m) en los suelos Cunco y Hualpín

x/m $\mu\text{g g}^{-1}$	Cunco	Cunco	Hualpín
	10 a 20°C ΔH_i (cal mol ⁻¹) ^a	20 a 30°C ΔH_i (cal mol ⁻¹) ^a	20 a 30°C ΔH_i (cal mol ⁻¹) ^a
30.0	3065 ± 151	4605 ± 132	7709 ± 285
60.0	3477 ± 180	3722 ± 124	4322 ± 69
90.0	3674 ± 179	3493 ± 98	2188 ± 109
120.0	3889 ± 192	3281 ± 95	759 ± 42
150.0	4087 ± 199	2876 ± 81	-371 ± 21

^a calculado a partir del error estándar en K_f (Skoog y col., 2001)

En la tabla 4.6 se observa que ΔH_i resultó positivo para la adsorción de 2,4-D; al mismo tiempo se aprecia cómo en el intervalo de 10°C a 20°C su magnitud aumenta según el número de moléculas que son adsorbidas. Esta tendencia obedece a que a bajas temperaturas habrá un acceso más restringido a los sitios más energéticos y reactivos, ocupándose primero los de menor energía; al mismo tiempo y considerando que el proceso está condicionado por difusión, se advierte que la adsorción de más moléculas incrementó el calor de adsorción producto de interacciones intermoleculares atractivas. Por otro lado, en el intervalo de temperatura de 20°C a 30°C en los suelos Cunco y Hualpín, el aporte energético parece favorecer la ocupación inicial de los sitios más energéticos y con ello la difusión de las moléculas hacia las microestructuras húmicas, un proceso altamente endotérmico, especialmente cuando hay gran cantidad de MO en el suelo. Esta tendencia de los valores de ΔH_i también sugiere un incremento de interacciones laterales adsorbato-adsorbato repulsivas, lo que incide en las interacciones específicas del soluto con los sitios de la MO y finalmente se traduce en una disminución de la energía de adsorción. Esto podría explicar la variación más abrupta del calor de adsorción en el suelo Hualpín donde existe una mayor probabilidad de interacciones específicas con el 2,4-D por su mayor contenido de MO.

Al analizar la influencia que tienen la temperatura y las interacciones adsorbato-adsorbato en ΔH_i , se puede deducir que hay una relación importante entre un recubrimiento molecular creciente y el proceso de difusión intrapartícula que ocurre en un suelo rico en materia orgánica. En estas superficies porosas se ha demostrado que ciertos fenómenos de transporte gobiernan la transferencia de moléculas orgánicas hacia los sitios de adsorción (Moreale y van Bladel, 1979, Pignatello y Xing, 1996) y que la retención fuerte y, en ocasiones irreversible, de dichas moléculas podría deberse a su penetración y atrapamiento en el interior de la estructura expansible de las sustancias húmicas. Valores positivos de ΔH_i en el intervalo de temperatura inferior se han informado para la adsorción de fluridona en un suelo arcilloso con bajo contenido de MO, donde el proceso fue controlado principalmente por difusión en las regiones intercapa de la esmectita, interacciones laterales entre moléculas adsorbidas y en menor grado por la desorción de moléculas de agua, todos procesos de naturaleza endotérmica. En el intervalo más elevado, se observó un aumento en la energía de adsorción con el aumento del recubrimiento superficial, como resultado de un acceso más fácil hacia los sitios de adsorción (McCloskey y Bayer, 1987). Al mismo tiempo, la reacción adquirió un carácter exotérmico, sugiriendo que interacciones específicas llegaron a ser dominantes sobre otros procesos que consumen energía.

En relación a las interacciones responsables de la adsorción del compuesto, la magnitud de ΔH^0 sugiere interacciones electrostáticas entre la forma aniónica del 2,4-D y cationes polivalentes unidos a la MO, así como la formación de puentes de H ($4-5 \text{ kcal mol}^{-1}$) con los múltiples grupos funcionales de ésta. Otras interacciones débiles incluyen las fuerzas superficiales de van der Waals y aquellas atractivas, mediadas por fuerzas hidrofóbicas ($0.5-2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Las fuerzas electrostáticas establecidas entre la forma aniónica del 2,4-D y los cationes de intercambio de las superficies coloidales son poco energéticas (2 kcal mol^{-1}) y han sido propuestas como las fuerzas responsables de la adsorción del 2,4-D en suelos de carga variable (Baskaran y col., 1996).

El carácter positivo y la magnitud de ΔS^0 sugieren que el cambio de entropía fue la fuerza que dirigió el proceso de adsorción del herbicida en los Andisoles. Este comportamiento se asocia al cambio en el ordenamiento de las moléculas de agua, las cuales presentan una distribución aleatoria y con un mayor número de grados de libertad cuando se

encuentran en solución que cuando están adsorbidas en los sitios o solvatando las moléculas de soluto. Se han informado cambios de entropía positivos en la adsorción de otras moléculas orgánicas y también se han asociado a un incremento en los grados de libertad translacional y rotacional de las moléculas de agua (McCloskey y Bayer, 1987).

Los parámetros termodinámicos (ΔG^0 , ΔH^0 y ΔS^0) y la capacidad de adsorción determinados en el suelo Hualpín (0-20 cm) resultaron mayores que los del suelo Cunco (tabla 4.3). Considerando el mayor contenido de C orgánico y de óxidos de Al en el suelo Hualpín, este comportamiento de adsorción resulta razonable, así como también los cambios energéticos asociados; no obstante, las magnitudes de los parámetros examinados no sugieren que mecanismos de adsorción diferentes operen en cada caso. Por ejemplo, los valores de ΔH^0 (9.7, Hualpín y 4.4 kcal mol⁻¹, Cunco), reflejan un mayor número de interacciones en el suelo Hualpín, producto de la mayor cantidad de grupos funcionales de la MO y de las formas activas de Al. La elevada área superficial de este suelo, con su efecto concomitante sobre el reordenamiento de moléculas de solvente, etapa necesaria para que ocurra la adsorción, resulta una variable de mucha consideración al explicar el cambio de entropía elevado que se obtuvo.

El suelo Galvarino, con muy poca MO y alofán, pero rico en óxidos cristalinos, exhibió una capacidad de adsorción de 2,4-D muy baja, hasta 30 veces menor, comparada con aquella mostrada por los suelos Andisoles, tanto naturales como modificados. En cuanto al K_{OC} del suelo Galvarino, su valor resultó muy parecido al obtenido por Baskaran y col. (1996) en tres horizontes superficiales de suelos alofánicos ricos en C orgánico y óxidos de Fe y Al. Sin embargo, cuando en esos suelos se eliminó parte de la MO, el valor de K_{OC} aumentó, mientras que el suelo Galvarino no mostró adsorción, lo que indica la ausencia de cargas superficiales positivas, promovidas por los óxidos de Fe libres, que permitieran la interacción con los aniones fenoxiacetato.

El suelo Mapocho, con la montmorillonita como componente principal de las arcillas, no adsorbió 2,4-D, lo que obedece a la presencia de una carga negativa permanente sobre su superficie, la cual provoca interacciones repulsivas con la forma aniónica del herbicida, especie dominante al pH de equilibrio de la suspensión. Aunque este Inceptisol contenía 2.3% de C orgánico, el pH de la suspensión favoreció la disociación de los grupos funcionales

carboxílicos de la MO, los que incrementaron la carga negativa y las interacciones repulsivas. El pH de equilibrio de las suspensiones de montmorillonita sódica (NaSWy) y de la montmorillonita recubierta con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 15 mM (NaSWy-Fe) fueron 7.6 y 6.6, respectivamente. Estas superficies tampoco presentaron adsorción, debido a que sobre ellas predominó una barrera de carga negativa tan intensa que impidió cualquier tipo de interacciones atractivas con la forma aniónica del compuesto.

El alofán no adsorbió el 2,4-D y durante los experimentos de adsorción se encontró que las concentraciones de 2,4-D en el equilibrio eran mayores que las concentraciones inicialmente aplicadas. Este fenómeno de adsorción negativa se ha descrito en experiencias de adsorción de 2,4-D sobre superficies minerales que adsorben preferentemente agua, conduciendo a un incremento en la concentración del compuesto en la solución (Celis y col., 1999). El comportamiento de adsorción del alofán se puede explicar en función del pH de equilibrio (pH= 6.6), en el cual este material enriquecido en Si expone una carga superficial negativa, que impide interacciones atractivas con el herbicida.

Entre las superficies modelo utilizadas, la ferrihidrita mostró la mayor capacidad de adsorción, debido fundamentalmente a que sobre su superficie, con grupos FeOH protonados, se desarrolla una carga positiva, que favorece interacciones electrostáticas con la forma aniónica del 2,4-D, predominante al pH de equilibrio (pH= 4.6); la adsorción también es favorecida por el área superficial hidratable de este óxido, bastante extensa. En la figura 4.7 se propone un diagrama con las interacciones con la superficie férrica.

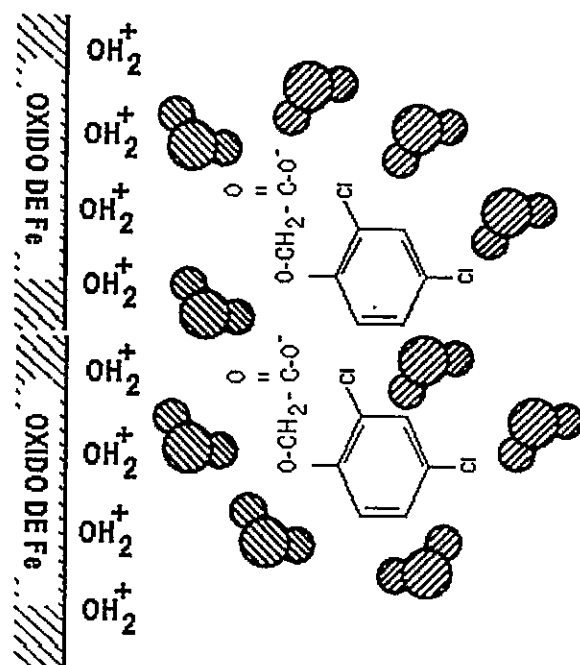


Figura 4.7. Interacciones electrostáticas 2,4-D-Ferrihidrita

En estudios de adsorción sobre dos ferrihidritas, pobremente cristalizada y bien cristalizada, Celis y col. (1999), obtuvieron isothermas del tipo S, pero en sus experimentos utilizaron concentraciones mayores y dentro de un intervalo más amplio ($2.21-221 \text{ ug ml}^{-1}$) que las empleadas en el presente trabajo. En tales condiciones, Celis y col. explicaron que la adsorción progresiva de moléculas de 2,4-D sería posible siempre y cuando la cantidad creciente de moléculas adsorbidas promoviera interacciones intermoleculares adsorbato-adsorbato atractivas y muy fuertes. En cuanto a la estereoquímica del proceso, dicho estudio señala que las moléculas del herbicida se adsorben según una orientación definida, con los grupos COO^- hacia la superficie del óxido cargada positivamente y con los anillos aromáticos dirigidos hacia la solución. Otras interacciones, mediadas por fuerzas débiles de van der Waals también contribuirían a la adsorción.

Con respecto a la desorción, los autores observaron el efecto de histéresis y sugirieron, a partir de la forma de la isoterma, que con ciclos adicionales de extracción la mayor parte del 2,4-D sería desorbido desde la ferrihidrita bien cristalizada. Sin embargo, en sus experiencias utilizaron ciclos de desorción de 24 horas, lo que supone que la histéresis no se debería al

efecto de un tiempo de equilibración insuficiente. Según ellos, la irreversibilidad respondería a un aumento de la energía de activación durante la desorción, debido al impedimento estérico en el interior de los microporos del óxido de Fe y a la atracción intermolecular del 2,4-D adsorbido, factores que harían más lenta la tasa de desorción.

Con el propósito de examinar la desorción del 2,4-D desde la ferrihidrita, se efectuaron extracciones sucesivas cada 4 horas con CaCl_2 , desde el punto de equilibrio de la isoterma correspondiente a una concentración inicial de $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ del compuesto. Después de 16 horas todo el 2,4-D adsorbido fue removido, confirmándose que las interacciones responsables del proceso eran débiles y mediadas principalmente por interacciones iónicas. Al comparar este resultado con el comportamiento de desorción descrito por Celis y col. (1999) es posible sugerir alguna dependencia entre la tasa de desorción de 2,4-D desde la ferrihidrita y el número creciente de moléculas adsorbidas, que promueve interacciones que dificultan una mayor desorción.

De acuerdo a los valores de ΔH^0 y ΔH_i , la adsorción de 2,4-D en la ferrihidrita fue un proceso exotérmico, con el calor isostérico disminuyendo con el incremento del número de moléculas adsorbidas, según se aprecia desde la tabla 4.7. Ello explica la fácil desorción teniendo en cuenta equilibrios logrados a bajas concentraciones.

En general, cualquier proceso de adsorción, donde se involucran principalmente interacciones adsorbato-adsorbente, en ausencia de interacciones adsorbato-adsorbato significativas, así como de los procesos de difusión y de desorción de moléculas de agua, debiera mostrar una naturaleza exotérmica, como ocurrió con la ferrihidrita. En cuanto a la tendencia mostrada por ΔH_i con la cobertura molecular superficial, dicho comportamiento sugiere que se ocupan primero los sitios de adsorción de mayor energía. La diferenciación energética de los sitios da cuenta de la disminución de ΔH_i , a medida que el número de moléculas adsorbidas se incrementa.

Tabla 4.7. Calor isostérico de adsorción en función de la cantidad de 2, 4-D adsorbido (x/m) en la ferrihidrita y en la NaSWy-Fe

x/m ($\mu\text{g/g}$)	Ferrihidrita 15 a 30°C ΔH_i (cal mol ⁻¹) ^a	NaSWy-Fe 20 a 30°C ΔH_i (cal mol ⁻¹) ^a
200.0	-3951 ± 217	-1905 ± 114
300.0	-3114 ± 171	-1994 ± 129
400.0	-2520 ± 138	-2047 ± 111
500.0	-2059 ± 112	-2082 ± 113
600.0	-1683 ± 92	-2099 ± 114

^a calculado a partir del error estándar en K_r (Skoog y col, 2001)

Con la saturación gradual de los sitios disponibles, las interacciones repulsivas adsorbato-adsorbato debieron incrementarse, produciendo la disminución de la energía de adsorción. Por otra parte, la magnitud del cambio de entalpía estándar (ΔH^0) sugiere que interacciones electrostáticas y fuerzas de van der Waals son las responsables de la adsorción; no obstante, hay que considerar que a concentraciones muy elevadas, como las utilizadas por Celis y col.(1999), las interacciones atractivas adsorbato-adsorbato también contribuyen a la adsorción. Debido a la naturaleza física de todas las interacciones, según se desprende del análisis de los datos obtenidos, se descarta que interacciones mucho más energéticas, del tipo de intercambio de ligandos, que previamente se han señalado como parte del mecanismo de adsorción de 2,4-D en óxidos de Fe (Mc Bride, 1994), hayan tenido lugar.

Con respecto al cambio de entropía negativo, el complejo ferrihidrita-2,4-D se presenta como un sistema estable, en el cual las moléculas de 2,4-D adsorbidas tienen un menor grado de libertad translacional y rotacional respecto a las moléculas en solución. Considerando las magnitudes de ΔH^0 y ΔS^0 se puede decir que el cambio de entalpía fue la fuerza que dirigió la adsorción en la ferrihidrita.

La NaSWy adsorbió 2,4-D cuando se recubrió con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.060 M, lo que provocó una disminución significativa del pH de equilibrio de la suspensión del mineral, desde 7.6 en la NaSWy pura a 5.2 en la asociación binaria. De esta forma, las superficies protonadas del

óxido de Fe depositado sobre la arcilla permitieron interacciones electrostáticas con los iones fenoxiacetato, venciendo las interacciones repulsivas. Otras interacciones mediadas por fuerzas débiles, como las de van der Waals y aquellas debidas a la formación de puentes de H, a través del C=O carboxílico del 2,4-D y el oxígeno basal de la montmorillonita, también contribuirían al proceso. Todas estas interacciones fueron poco energéticas por lo que la adsorción resultó un proceso altamente reversible, tal como se desprende del coeficiente de histéresis, que fue cercano a la unidad ($H = 0.93$), de la forma de la isoterma de desorción y del hecho de que después de tres ciclos de desorción, el 64.0% del herbicida adsorbido había sido removido. Las isotermas de adsorción-desorción de 2,4-D en la NaSWy-Fe se muestran en la figura 4.8, determinándose que los coeficientes de desorción K_{fd} , n_{fd} , y r^2 eran 80.2 ± 3.9 , 0.86 ± 0.02 , y 0.9984 , respectivamente.

El cambio de entalpía, ΔH^0 , indicó un proceso exotérmico lo que sugiere que la difusión molecular del herbicida hacia los espacios intercapa de la arcilla, un proceso esencialmente endotérmico, no es probable, pues el consumo de energía en este fenómeno de transporte se reflejaría en el cambio global de la energía de la reacción. La magnitud de (ΔH_i) fue mas bien constante, conforme se incrementó el número de moléculas adsorbidas (tabla 4.7), resultando equivalente a ΔH^0 (tabla 4.5). Este comportamiento confirma el transporte hacia los espacios intercapa de la arcilla como un proceso poco factible.

La montmorillonita sódica neutra, NaSWy, es una arcilla con carga estructural negativa permanente, debido principalmente a la sustitución isomórfica, a la presencia de enlaces insaturados en las superficies externas y en los bordes y a la disociación de los grupos OH estructurales más accesibles. En los ensayos realizados, se necesitaron dos tratamientos con cantidades diferentes de Fe^{3+} ($FeNO_3$ 15 y 60 mM) para obtener un depósito sobre la arcilla, que fuera suficiente para neutralizar la carga negativa presente y a partir de allí, generar sobre la superficie, centros férricos positivos que permitieran la adsorción de la forma aniónica del 2,4-D.

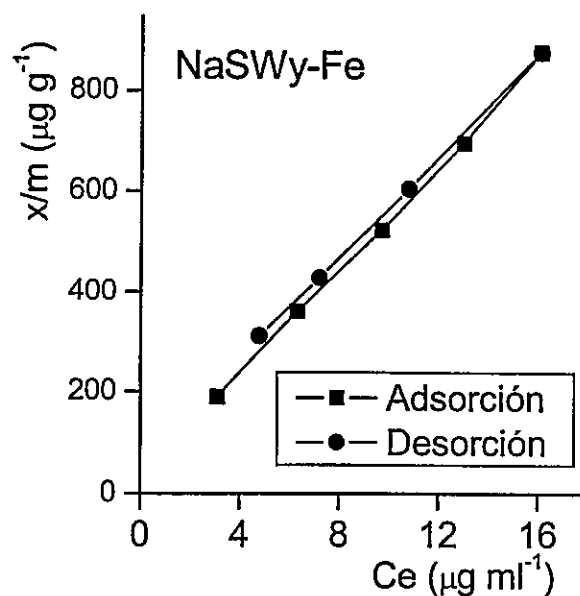


Figura 4. 8. Isotherma de adsorción-desorción de 2,4-D en NaSWy-Fe

El área superficial de la NaSWy-Fe fue mayor que la correspondiente a la NaSWy, lo que sugiere que las partículas de Fe depositadas en los bordes externos de la arcilla contribuyeron al aumento del área y se convirtieron en los sitios más probables de adsorción, bloqueando, además, el acceso al interior de la región intercapa del mineral. El análisis por difracción de rayos X del complejo 2,4-D-NaSWy-Fe (figura 4.9) no mostró cambios en el espaciamiento basal de la NaSWy-Fe pura, por lo que, definitivamente, no hubo adsorción en los espacios intercapa. Hermosin y Cornejo (1993) en una montmorillonita modificada con la molécula orgánica cloruro de decilamonio también encontraron que la adsorción de 2,4-D ocurría en las superficies externas, sin modificación del espaciamiento basal, aun cuando se emplearan dos niveles de recubrimiento con el herbicida. En muestras de vermiculita en cambio se produjo una expansión de los espacios intercapa, producto del arreglo inicial de los iones alquilamonio en este mineral el que por su mayor densidad de carga de capa negativa (originada en la sustitución en la capa tetraédrica de silicio por aluminio) permite que éstos logren un mayor grado de empaquetamiento generando una gran capa organocatiónica (12 a 17 nm de ancho).

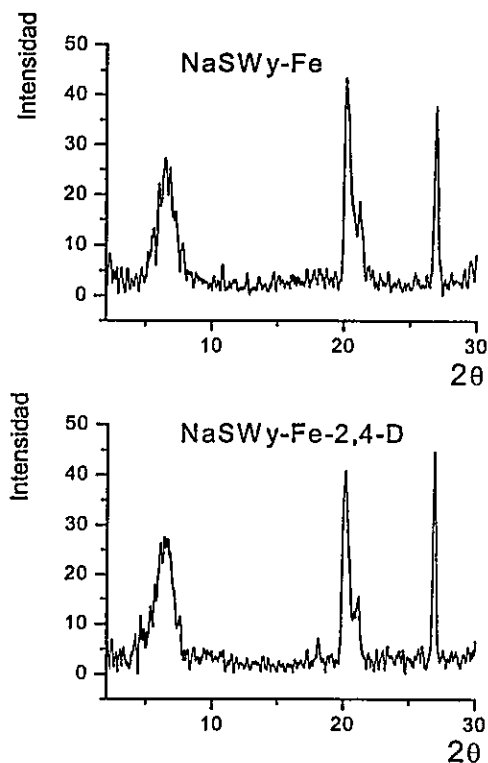


Figura 4.9. Difractogramas de NaSWy-Fe y del complejo con 2,4-D

Habiendo una gran cantidad de moléculas de 2,4-D en las superficies externas se promueve su entrada en los espacios intercapa mediante interacciones liofílicas (anillo aromático-cadena alquílica) e iónicas, en el caso de la forma ionizada del compuesto. Por último, de acuerdo a Cox y col. (2000), el espaciamiento basal de una montmorillonita saturada con FeCl_3 1M, permaneció inalterado al tratar con una solución acuosa de 2,4-D 2.0 mM, a diferencia de lo ocurrido con otro herbicida, simazina, donde el espacio intercapa aumentó desde 10.18 a 12.70 después de la adsorción de $400 \mu\text{moles g}^{-1}$.

Los espectros FT-IR del 2,4 D y su complejo con NaSWy-Fe (figura 4.10). revelaron la presencia de bandas correspondientes al 2,4-D, por ejemplo la del C=C aromático (1476 cm^{-1}) demostrando la incorporación de éste sobre la superficie montmorillonítica. Esta banda no está presente en el blanco de la superficie adsorbente. También se aprecia la ausencia de la banda del grupo carboxílico protonado (1734 cm^{-1}), la que demuestra la participación del

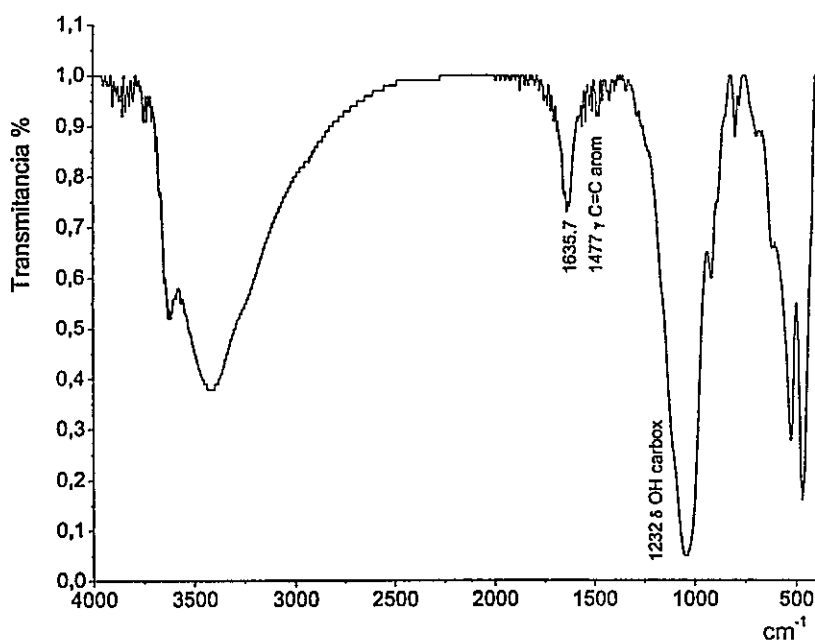
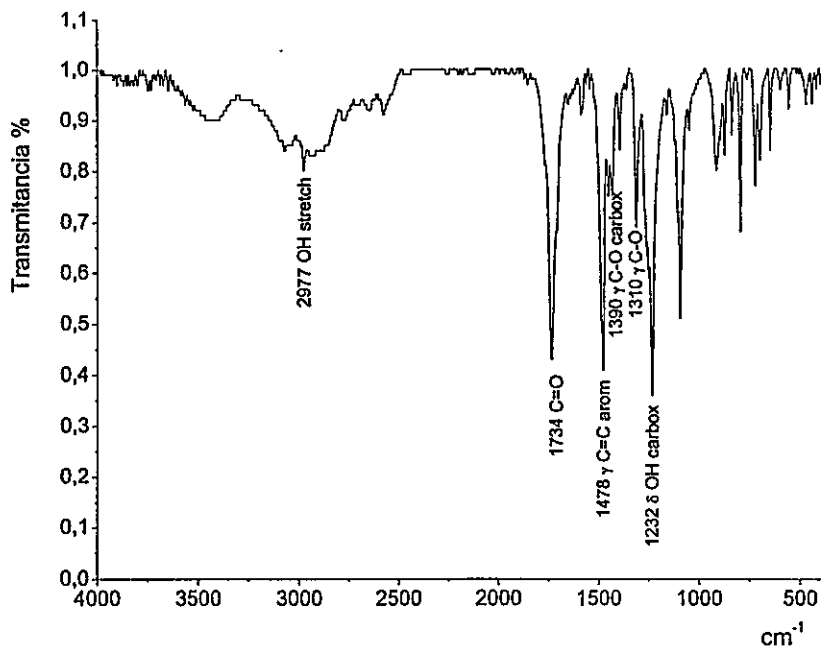
anión como especie adsorbida Celis y col. (1999) describen la desaparición de la banda del grupo COOH y la aparición de bandas correspondientes al anión a 1559 y 1339 cm^{-1} para la adsorción del 2,4-D sobre ferrihidrita, sin participación de la forma molecular; estas bandas no fueron observadas en la presente experiencia. En los espectros obtenidos por dichos autores también se observa la banda correspondiente al C=C aromático, la que tampoco aparece en los correspondientes blancos.

Se puede colegir de los valores de ΔS^0 mostrados en la tabla 4.5, que al igual que para el sistema ferrihidrita-2,4-D, el complejo 2,4-D-NaSWy-Fe tiende a una estabilidad mucho mayor que los complejos 2,4-D-suelo natural. De acuerdo a los parámetros termodinámicos analizados, las fuerzas de adsorción relacionadas con los cambios de entalpía juegan el papel fundamental en el proceso global de adsorción, tanto en la ferrihidrita como en la superficie montmorillonítica.

La magnitud de K_{Fe} , considerada una medida de la efectividad del Fe^{3+} asociado con la arcilla, fue menor en la NaSWy-Fe que en la ferrihidrita pura; en base a esto, se puede establecer que aunque todo el hierro depositado sobre la arcilla provocó un aumento del área expuesta, su efectividad en la adsorción disminuyó, posiblemente porque una parte debió neutralizar primero la carga negativa existente en la montmorillonita, tal como se explicó anteriormente. Por otra parte y considerando que el pH de la asociación fue mayor, tampoco hubo una contribución importante al desarrollo de carga positiva que condujera a una mayor efectividad de los grupos férricos protonados que actúan como sitios reactivos.

Mediante estudios de difracción de rayos X y espectroscopia IR, Cox y col. (2000), determinaron que la adsorción de 2,4-D en una montmorillonita saturada con Fe se producía en la superficie externa más accesible o en los espacios exteriores intercapa. Asimismo, describieron la desorción del herbicida como un proceso altamente reversible, a bajas concentraciones de soluto ($< 2 \mu\text{g ml}^{-1}$).

Figura 4.10 . Espectros IR de 2,4-D y del complejo NaSWy-Fe-2,4-D



Para el AH comercial, las constantes de Freundlich (K_f y n_f) resultaron comparables a aquellas obtenidas por Benoit y col. (1996) cuando estudiaron la adsorción de 2,4-D sobre un material húmico extraído del suelo y que contenía igual cantidad de C orgánico. Aunque el K_f del AH comercial fue menor que el del material extraído del suelo ($K_f = 101 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), hay que considerar que los AH comerciales, según se ha informado, presentan un carácter más hidrofóbico que las sustancias húmicas del suelo, debido a una acidez total más baja y a un pobre contenido de carbohidratos y de grupos funcionales (Celis y col., 1997). En la figura 4.11 se plantean algunas de las interacciones del 2,4-D con el ácido húmico.

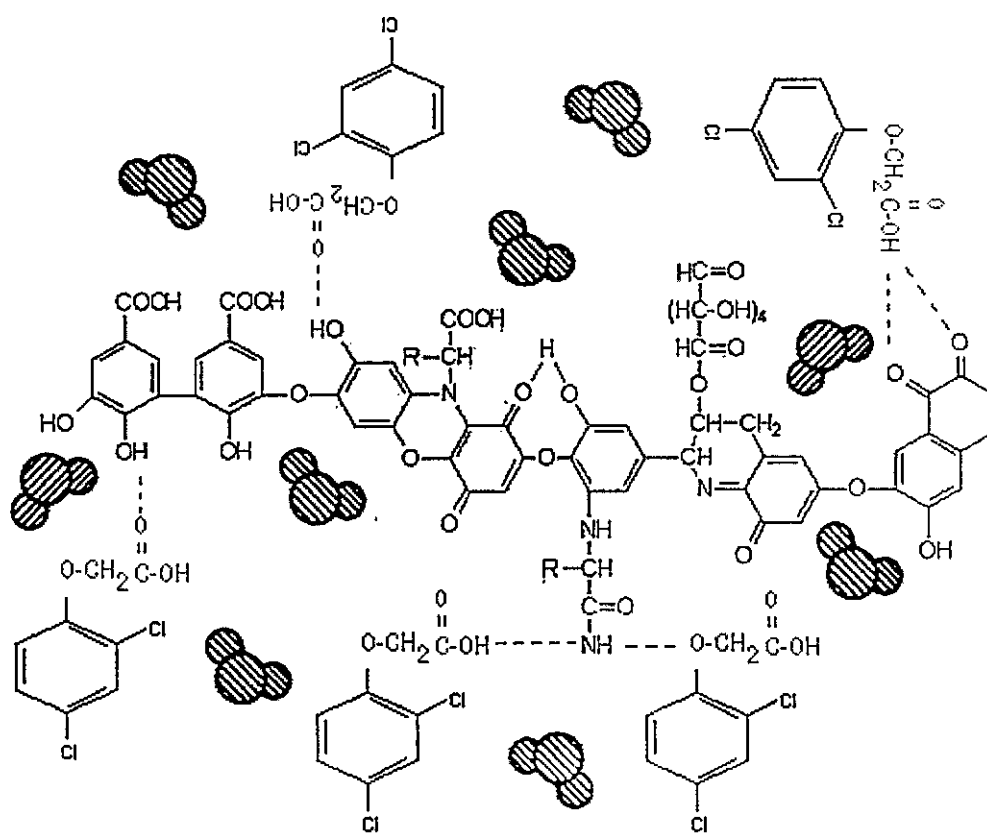


Figura 4.11. Interacciones 2,4-D-ácido húmico

Investigando la adsorción de 2,4-D sobre un ácido húmico comercial y un material extraído del suelo, Celis y col. (1999), describieron isothermas del tipo L, con valores de K_d de 14 y $60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente; no obstante, las concentraciones empleadas abarcaron un intervalo tan amplio ($0\text{-}221 \text{ ug ml}^{-1}$) que resulta difícil hacer consideraciones mecanísticas en función de interacciones específicas adsorbato-adsorbente, las cuales se definen mejor a bajas concentraciones, en virtud del número limitado de sitios de adsorción. Las condiciones de pH (pH = 2.9) en ese estudio, fueron muy cercanas al pKa del herbicida, lo que favoreció las interacciones hidrofóbicas y polares entre la forma molecular del herbicida y el ácido húmico extraído del suelo; asimismo, las moléculas de agua ligadas a grupos funcionales polares favorecieron que desde estos sitios de adsorción ocurriera la penetración de moléculas de adsorbato hacia el interior de la estructura expansible de las sustancias húmicas. Según los autores, las condiciones de acidez del medio también pudieron permitir la protonación parcial del grupo carboxílico del 2,4-D, permitiendo su posterior adsorción sobre la superficie orgánica, a través de puentes de H con grupos NH_2 o $\text{C}=\text{O}$. Finalmente, señalaron que la adsorción del pequeño porcentaje de moléculas en la forma aniónica se debió a interacciones iónicas con los cationes de intercambio hidratados o por la formación de puentes de agua.

Algunos investigadores han descrito la adsorción del 2,4-D sobre ácidos húmicos como un proceso altamente reversible (Benoit y col., 1996, Celis y col., 1999), donde la sustitución de las especies adsorbidas sobre la superficie es favorecida por el ordenamiento que poseen las moléculas, previo a su desorción y reemplazo por moléculas de agua o iones de calcio hidratados. En materiales orgánicos sometidos a humificación, donde existen pocos grupos funcionales, pero hay un número importante de estructuras hidrofóbicas, el mecanismo de adsorción más probable dependerá considerablemente de la orientación adecuada del anillo aromático cuando se aproxima a la superficie orgánica, mientras mantiene el grupo acetato orientado hacia la fase acuosa. En tales condiciones, la presencia de fuerzas dispersivas, así como los efectos hidrófobos dificultan la accesibilidad de las moléculas de agua o de los iones de calcio hidratados, haciendo el proceso de adsorción menos reversible (Benoit y col., 1996).

La asociación de la NaSWy-Fe con el AH comercial provocó una disminución de la capacidad de adsorción de 2,4-D, aunque el AH puro mostró un valor de K_f cercano al del sistema binario. La disminución del área superficial con el depósito húmico sugiere que, a pesar de que el recubrimiento logrado no fue muy alto en C orgánico (1.7% C), resultó

suficientemente efectivo para permitir que grupos carboxílicos del material húmico, disociados al pH del medio se asociaran en algún grado con los sitios férricos positivos en la NaSWy-Fe y disminuyeran su efectividad, como se refleja en el valor del K_{Fe} . La condición resultante que provocó un bloqueo parcial de sitios de adsorción llevó, por consiguiente, a una reducción de la accesibilidad de las moléculas de 2,4-D. En todo caso, las fuerzas coulombicas de atracción, entre la forma aniónica del ácido y los centros de Fe^{3+} protonados, se mantendrían como las interacciones dominantes en la adsorción del herbicida. Los modelos de asociaciones binarias y ternarias que contienen montmorillonita, ferrihidrita y ácido húmico han sido utilizados para mostrar que la cantidad y la naturaleza de la superficie que permanece disponible después de la interasociación de los constituyentes individuales del suelo son parámetros críticos en la determinación del comportamiento de adsorción del agregado resultante, para sustancias ionizables y contaminantes como el 2,4-D.

En el presente estudio, la adsorción de la forma molecular del compuesto, presente en cantidades muy pequeñas al pH de equilibrio de las suspensiones de NaSWy-Fe y NaSWy-Fe-AH, se limitaría a interacciones hidrofóbicas débiles o a la formación de puentes de H. En las proximidades de la superficie de la montmorillonita, cuya acidez intrínseca puede generar un pH bastante menor que el pH de la suspensión (Bailey y col., 1968), el 2,4-D se podría presentar en su forma molecular para ser adsorbido.

La hidrofobicidad en cierto tipo de arcillas se puede incrementar de acuerdo a lo informado por Hermosin y Cornejo (1993). Estudiando el sistema vermiculita-decilamonio encontraron que durante la adsorción de 2,4-D estas moléculas eran retenidas fuertemente, tanto en su forma disociada como no disociada, mediante interacciones por puentes de H, interacciones iónicas con los grupos amonio y por uniones liofilicas a la cadena alquílica.

Los coeficientes de Freundlich para los suelos Cunco y Hualpín (20-40cm) y para la asociación NaSWy-Fe-AH fueron bastante similares. De acuerdo a la forma de las isotermas se sugiere una competencia mínima entre las moléculas de adsorbato y las moléculas de agua por los sitios de adsorción, un comportamiento que generalmente ocurre cuando existe un número limitado de sitios activos muy energéticos; en ellos, la adsorción se incrementará mientras exista un nivel bajo de moléculas de adsorbato, ya que con su incremento gradual se producirá la saturación de los sitios (Cox y col., 1997, Celis y col., 1999).

El coeficiente n_f de una isoterma de Freundlich se relaciona con su linealidad o con una desviación de ésta. Para solutos polares, como el 2,4-D, un coeficiente $n_f \ll 1$, podría sugerir que ciertas interacciones específicas con grupos funcionales de la materia orgánica (uniones hidrofóbicas) estarían ejerciendo un efecto muy pronunciado en el comportamiento de adsorción. Bajo esta premisa, sería posible ilustrar porqué la mayor desviación de la linealidad observada en las muestras, $n_f = 0.56$, se obtuvo para el suelo más rico en MO (Hualpín 0-20 cm). Se ha reconocido que en algunas superficies adsorbentes heterogéneas, tales como los materiales húmicos, existe un número limitado de sitios donde pueden tener lugar las interacciones específicas antes mencionadas (Spurlock, 1995). De la información experimental se aprecia que los coeficientes n_f de las isotermas de los suelos Cunco y Hualpín (0-20 cm) tratados con H_2O_2 fueron mayores que aquellos obtenidos para los suelos naturales, lo que se puede interpretar en términos de que la remoción de MO conduce en efecto a un aumento en la linealidad.

Otra propiedad de los suelos volcánicos con la cual se ha correlacionado la adsorción de 2,4-D es la acidez intercambiable con una solución 1.0M de KCl. Johnson y Sims (1993) informaron correlaciones significativas entre K_d y la acidez intercambiable y plantearon ecuaciones de regresión múltiple, asignando a esta variable un gran peso en la predicción del comportamiento de adsorción de 2,4-D en los horizontes superficiales y sub superficiales de los suelos estudiados. En los suelos Cunco y Hualpín, la evaluación de la acidez intercambiable dio cuenta de valores dentro de los intervalos informados para suelos volcánicos con horizontes ricos en MO, en los cuales el Al intercambiable (Al KCl) se encuentra en cantidades apreciables formando complejos Al-humus. Los valores en ambos Andisoles fueron 0.6 y 1.6 meq/100g, respectivamente, lo que supone su participación en la generación de sitios con carga positiva. Se ha establecido que el Al intercambiable también puede aparecer en horizontes con predominio de minerales cristalinos, tales como filosilicatos 2:1 y 1:1 (Sadzawka y Porte, 1985).

Las especies de Fe^{3+} depositadas sobre el alofán sintético originaron una nueva superficie, con características más propias del óxido. El pH de equilibrio de la suspensión fue 4.7 y se determinó un PIE mayor al del alofán puro, lo que significa que el recubrimiento actuó creando una barrera de carga (+), que además disminuye la accesibilidad a los sitios microporosos del alofán.

Al analizar las propiedades químicas de los grupos constituyentes del alofán, se observa que los grupos SiOH son más ácidos que los grupos AlOH, por lo que una disminución del pH permitiría la protonación de estos últimos (AlOH_2^+), permitiendo a la superficie alofánica interactuar con especies aniónicas. Sin embargo, al pH de la suspensión del alofán enriquecido en Si sintetizado ($\text{pH}=6.6$), los grupos SiOH se encuentran como SiO^- , generando una alta carga negativa sobre la superficie, tal como se evidencia por el valor del $\text{PIE} = 3.3$. El comportamiento aquí descrito se asemeja al modelo de carga variable establecido para un alofán sintético (Su y col., 1992).

La presencia de grupos FeOH superficiales expuestos en el alofán-Fe permitió la adsorción de la forma aniónica del 2,4-D a través de interacciones electrostáticas, produciendo una isoterma donde el coeficiente n_f fue muy cercano a la unidad, como ocurrió con el AH y la NaSWy-Fe. Por su parte, el K_{Fe} del alofán-Fe resultó similar al de la NaSWy-Fe (tabla 4.2), sugiriendo una efectividad del depósito férrico también semejante, aunque los contenidos eran distintos, al igual que las áreas superficiales. En base a las observaciones anteriores, se puede notar cómo la modificación del área y de la carga de una superficie, se pueden convertir en factores que determinen que un material no adsorbente (NaSWy y alofán) llegue a constituir una superficie adsorbente efectiva (NaSWy-Fe y alofán-Fe) de 2,4-D. Después de recubrir el alofán-Fe con el AH, el PIE se desplazó a un valor menor ($\text{PIE} = 3$), lo que significa el predominio de carga (-) sobre la superficie, producto de la disociación de grupos carboxílicos húmicos, al pH de la suspensión en equilibrio; este cambio en la distribución de carga, al mismo tiempo que reduce la acción de los grupos Fe-OH, incrementando las interacciones repulsivas con la forma aniónica del herbicida. Hay que considerar que como resultado del alto grado de recubrimiento alcanzado con el ácido húmico (7.9 % C), la superficie específica del alofán-Fe-AH resultó menor que la del alofán-Fe, limitándose también así el acceso hacia los sitios de adsorción.

En relación con la forma de las isotermas de adsorción de las superficies alofánicas (figura 4.1), la asociación alofán-Fe-AH muestra una isoterma con una curvatura muy pronunciada y con el menor valor de n_f entre las superficies empleadas como modelo. Tal comportamiento se puede interpretar en función de la ocupación creciente de un número limitado de sitios de adsorción, donde existe mayor afinidad por el 2,4-D a bajas concentraciones. Con el incremento y acumulación de moléculas, se produciría una

disminución del espacio libre y de la disponibilidad de los sitios, dificultándose la adsorción a concentraciones más elevadas, debido a interacciones adsorbato-adsorbato repulsivas. En cuanto a la linealidad de la isoterma, la adición del material húmico provocó, al igual que en la NaSWy-Fe, una mayor desviación de la linealidad, por el aumento de la heterogeneidad de la superficie adsorbente.

El coeficiente K_{Fe} del alofán-Fe-AH fue menor que el de la asociación binaria, indicando una disminución de la efectividad del Fe depositado, debido principalmente a la reducción de la acción de los grupos FeOH, por la presencia de grupos funcionales disociados del AH y a la disminución del área superficial.

4.4. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE 2,4-D

Los datos obtenidos del estudio cinético de adsorción, realizado en el suelo Cunco y en dos de las superficies adsorbentes modelo, se ajustaron al modelo potencial descrito por Moreale y van Bladel (1979). La cinética de adsorción de 2,4-D en el suelo Cunco y en la NaSWy-Fe y AH se muestra en la figura 4.12. En todos los casos, la velocidad del proceso resultó de segundo orden. La constante de velocidad, k , fue $7.88 \times 10^{-5} (\text{ug g}^{-1})^{1-n} \text{ s}^{-1}$ a 30°C en el suelo Cunco. La velocidad total del proceso, efecto combinado de la difusión molecular y la adsorción, fue más rápida en el suelo Cunco y en la asociación NaSWy-Fe ($k = 3.3 \times 10^{-5}$ a 10°C , 3.8×10^{-5} a 30°C) que en el AH puro ($k = 5.1 \times 10^{-7}$ a 10°C , $k = 8.0 \times 10^{-7}$ a 30°C), donde la velocidad, relativamente lenta, sugiere un proceso controlado principalmente por difusión molecular al interior de los poros del material húmico adsorbente. La energía de activación (E_a) para la adsorción del 2,4-D sobre el AH y la NaSWy-Fe fue de 4.34 y 1.30 kcal mol^{-1} , respectivamente. En cuanto a su magnitud, se ha establecido que una $E_a < 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ indica reacciones controladas por difusión, mientras que valores superiores corresponden a reacciones químicas (Evangelou, 1998). Las magnitudes de la E_a calculadas mostraron una barrera energética baja para la adsorción, con niveles de energía que involucran sólo interacciones físicas.

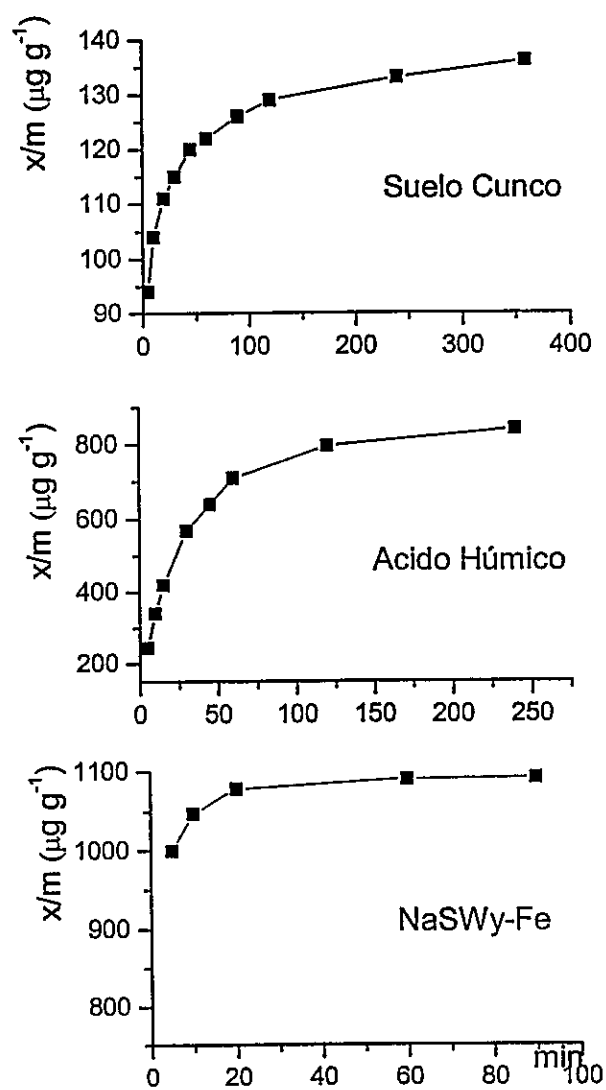


Figura 4. 12. Cinética de adsorción de 2,4-D

Las diferencias en el orden de magnitud de las constantes de velocidad de las superficies modelo sugieren que, aunque el proceso de adsorción es lento en ambos casos, la retención sobre la NaSWy-Fe ocurre principalmente en las superficies externas, más accesibles, y no en los espacios intercapa, donde la difusión hacia ellos puede compararse con el atrapamiento del herbicida en las micro estructuras húmicas porosas.

4.5. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE 2,4-D

La velocidad de degradación de 2,4-D se aproximó a una cinética de primer orden, según lo indicaron los coeficientes $r^2 > 0.9845$. En el suelo Hualpín (Figura 4.13), se obtuvieron valores de $t_{1/2}$ de 3.3 y 2.9 d, a 20°C y 30°C, respectivamente, empleando una humedad correspondiente al 100% de la capacidad máxima de retención de agua del suelo. En los experimentos realizados a 20°C y 30°C, pero con una humedad del suelo menor (50% de la capacidad máxima), se observó un aumento de la $t_{1/2}$, con valores de 5.4 y 6.5 d, a 20°C y 30°C. La $t_{1/2}$ de los pesticidas varía dependiendo de la naturaleza del compuesto orgánico y de las condiciones del suelo y del clima. Para el 2,4-D se han informado valores de $t_{1/2}$ muy variables: 3.9 a 9.4 días para un suelo con un contenido de carbono orgánico de 0.9%, incubado durante 28 días a 25°C, con diferentes contenidos de agua (Ou, 1984); 1, 3, 7 y 9 días para cuatro suelos de Saskatchewan. (%MO entre 2.5-4.0 %), incubados a 20°C durante 24 días (Smith y Aubin, 1991); 17.5 a 38.3 días en suelos de Nueva Zelanda con contenidos de C orgánico de 1.4-16.7 % e incubados a una temperatura de 20°C por 60 días (Bolan y Baskaran, 1996). También se ha estudiado cómo el contenido de agua del suelo y la temperatura influyen la actividad microbiana, factor principal de degradación de este herbicida (Smith y Aubin, 1991; Veeh y col., 1996). En el presente estudio, la velocidad de degradación del 2,4-D en el suelo Hualpín resultó directamente proporcional a la humedad de la muestra, semejante a los resultados obtenidos por Ou (1984).

A 30°C, los valores de k fueron 0.23834 y 0.10655 d^{-1} , correspondiendo este último valor a la muestra con menor contenido de agua; las magnitudes de k fueron muy similares a aquellas obtenidas por Ou (1984). Bolan y Baskaran (1996) informaron valores de k un orden menor, entre 0.018 y 0.030, para suelos con C orgánico > 5.8 % empleando una concentración de 20 $\mu g g^{-1}$ de suelo y relacionaron el incremento en la degradación con un aumento de la actividad biológica de los suelos más ricos en MO, contrarestando la disminución del efecto inhibitorio del 2,4-D sobre la actividad microbiana debida a la concentración del herbicida.

En el caso del suelo Mapocho (figura 4.14), que no mostró adsorción de 2,4-D, se determinó un valor de $k = 0.1591 d^{-1}$ y una $t_{1/2}$ de 4.3 días a 30° C y un 100 % de la capacidad de máxima retención de agua, valores muy semejantes a los obtenidos para el suelo Hualpín, lo que sugiere que la degradación del 2,4-D es independiente de las propiedades del suelo y de su capacidad de adsorción. Con una tasa de adsorción nula, el suelo Mapocho no

provee ninguna protección contra la degradación, incrementando así el riesgo de la contaminación hacia aguas subterráneas.

En cuanto a los metabolitos del 2,4-D, el 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) y el 2,4-dicloroanisol (2,4-DCA) se han identificado en cantidades muy pequeñas en algunos experimentos de laboratorio (Smith y Aubin, 1991). No obstante, en el presente estudio, bajo las condiciones experimentales de incubación, no se logró detectar ninguno de estos compuestos, empleando HPLC-DAD como técnica analítica. La literatura señala que el 2,4-DCP es disipado rápidamente en el suelo, por mecanismos biológicos y no biológicos, de modo que resulta poco probable que sus residuos se acumulen en condiciones de campo; por otra parte, también se menciona que el 2,4-DCA en el suelo no tiene un destino definido, pues su alta presión de vapor acelera su pérdida por volatilización hacia el medio, aun cuando se emplean sistemas cerrados (Smith y Aubin, 1991).

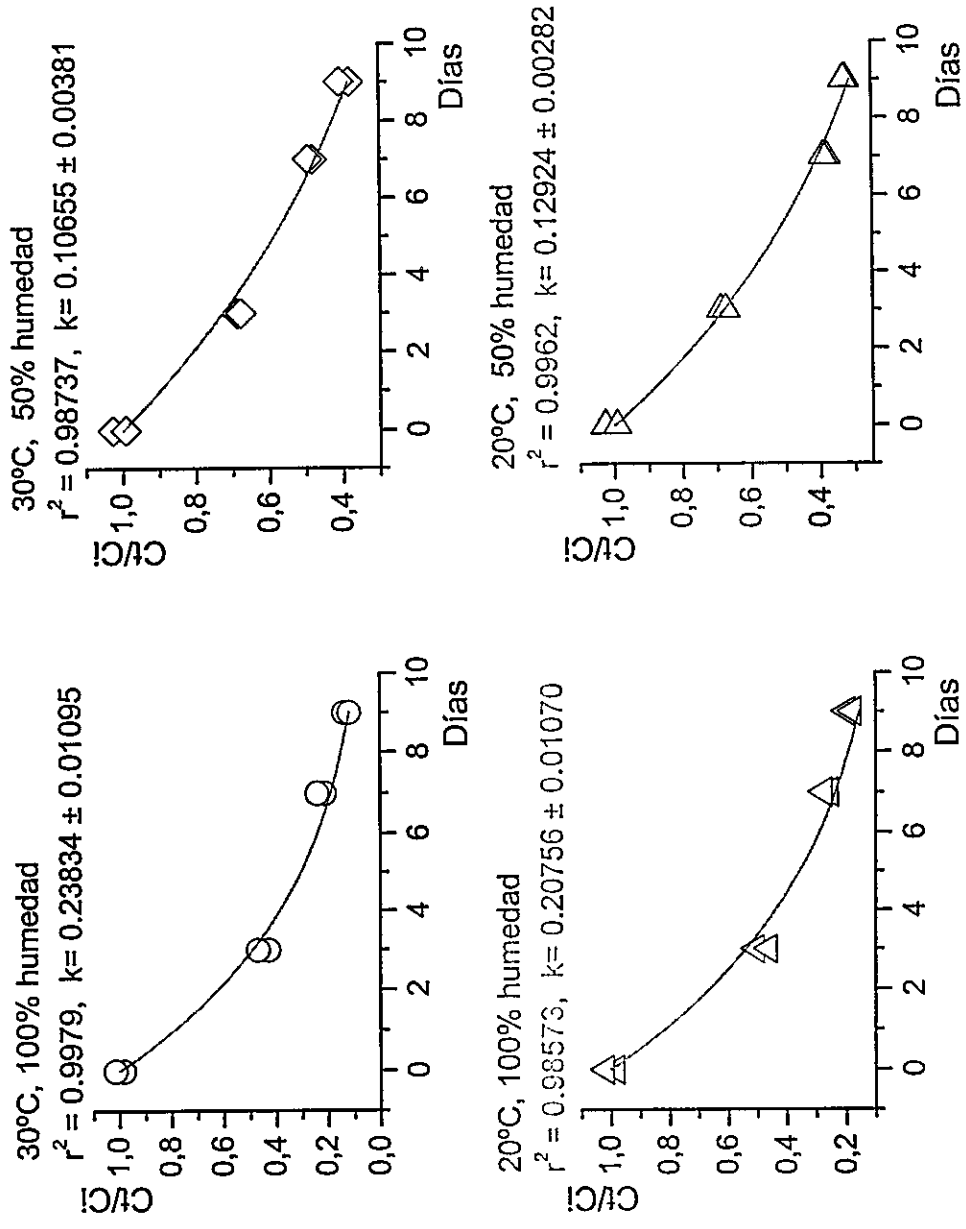


Figura 4. 13. Cinética de degradación de 2,4-D en suelo Hualpín

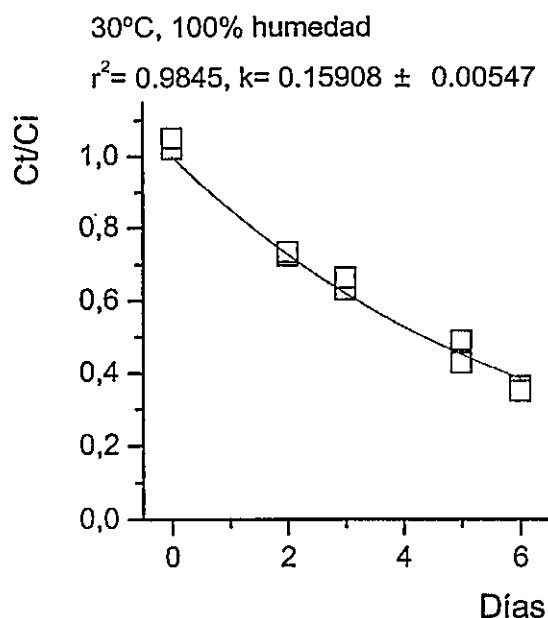


Figura 4.14. Cinética de degradación de 2,4-D en suelo Mapocho

4.6. ESTUDIOS DE LIXIVIACIÓN DE 2,4-D EN COLUMNA

Las experiencias de movilidad contemplaban el estudio de uno de los suelos alofánicos de alto contenido de materia orgánica, en este caso el suelo Hualpín. Del comportamiento de degradación encontrado, podrían predecirse sin embargo las escasas posibilidades de movilización de 2,4-D, considerando también sus propiedades como adsorbato frente a este suelo. A pesar de ello se ensayó con este suelo la distribución del trazador con el fin de describir las propiedades hidrodinámicas de una columna, encontrándose que las interacciones del Cl^- con el suelo retardaron enormemente la elución de éste, descartándose de plano la experiencia de movilización del compuesto a través de ese suelo.

Las características físicas e hidrodinámicas de la columna del suelo Mapocho empleada en el estudio de movilidad del trazador y del 2, 4-D y que se aplicaron para predecir el movimiento teórico de los solutos fueron:

Longitud, cm	10
Área, cm ²	78.54
TCOM	2.5x10 ⁻³
Volumen de Poro, cm ³	271
Fracción Volumétrica cm ³ cm ⁻² (VFL en el modelo)	0.345
Flujo de agua, m día ⁻¹ para Cl ⁻ (FLIQ en el modelo)	0.167
Flujo de agua, m día ⁻¹ para 2,4-D (FLIQ en el modelo)	0.151
T ₀ para Cl ⁻ (día)	0.0038
T ₀ para 2,4-D (día)	0.0043
C ₀ para Cl ⁻ kg m ⁻³	7.09
C ₀ para 2,4-D kg m ⁻³	0.04
Irrigación para Cl ⁻ , cm ³ cm ⁻²	6.6
Irrigación para 2,4-D, cm ³ cm ⁻²	6.2

Como se señaló anteriormente, el transporte se simuló utilizando el modelo PESCOL, basado en el modelo descrito por Boesten y van der Linden (1991) para estudios de lixiviación de herbicidas en campo (PESTLA). Las variables necesarias para su aplicación incluyen las constantes de adsorción, obtenidas a partir del ajuste de las isothermas y de degradación, mientras que el coeficiente de dispersión (L dis) se calculó por ajuste del modelo a los datos experimentales del trazador (Cl⁻). En este caso se aplicó un L dis = 1 mm.

En la figura 4.15 se muestra la curva de ruptura de Cl⁻ en el suelo Mapocho. Esta curva representa las concentraciones acumuladas del trazador en la medida que se van recolectando las diferentes fracciones de eluatos, expresadas en función de la concentración inicial y del volumen de poro, respectivamente (C/C₀ y V/V₀). El punto de ruptura se obtuvo en 0.4 V₀, observándose que la cantidad total de Cl⁻ eluyó una vez alcanzado aproximadamente en 1.6 V₀, lo que generalmente ocurre con los iones inertes (Biggar y Nielsen, 1962). La aproximación gradual de la curva a C/C₀=1 da cuenta de la difusión

molecular causada por el gradiente de concentración, así como del mezclado mecánico que genera la dispersión del fluido en el medio poroso durante el arrastre que produce. La curva de ruptura para el 2,4-D se muestra en la figura 4.16, apreciándose que el punto de ruptura apareció en $0.3 V_0$ y que la mayor cantidad del compuesto eluyó cerca de $1.2 V_0$.

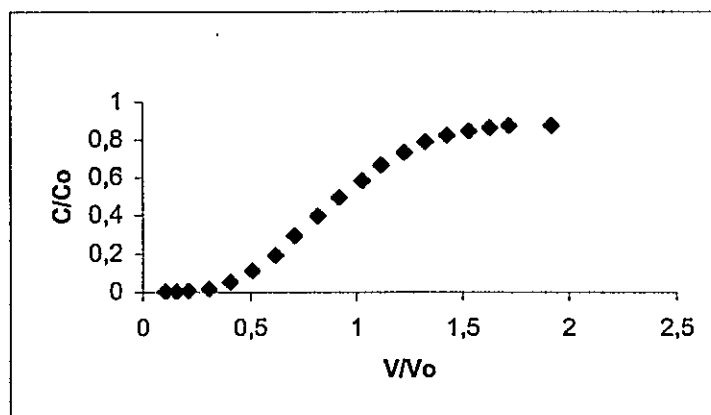


Figura 4. 15. Curva de ruptura de Cl^- en el suelo Mapocho

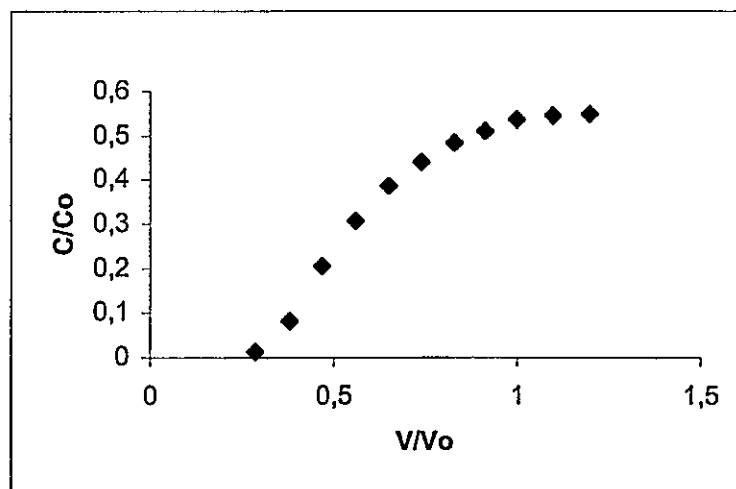


Figura 4.16. Curva de ruptura de 2,4-D en el suelo Mapocho

El ligero desplazamiento de la curva de lixiviación del 2,4-D a la izquierda de la del trazador (figura 4.17) indica que no existen procesos de adsorción entre la molécula del herbicida y el suelo. En la figura la curva de 2,4-D aparece amplificada en un factor de 100 en concentración, con el objeto de poder comparar. La falta de simetría y el ensanchamiento de las curvas de lixiviación reflejan la existencia de procesos de no-equilibrio, por la elevada velocidad de flujo de agua aplicada y el efecto combinado de los procesos de difusión y dispersión hidrodinámica.

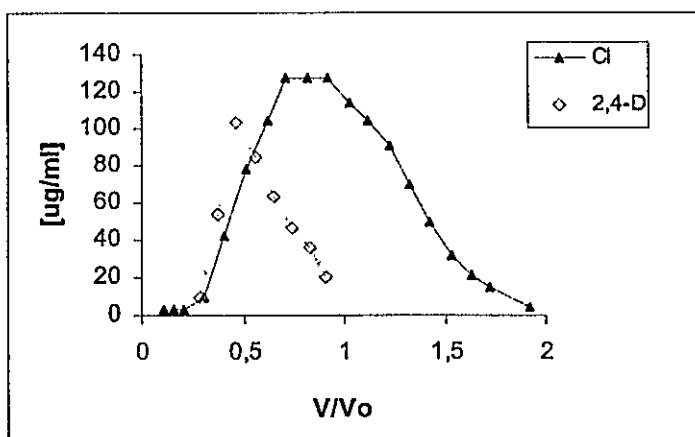


Figura 4.17. Curvas de lixiviación de Cl⁻ y 2,4-D

Asimismo, la translación del máximo de concentración de ambos solutos en los lixiviados, a la izquierda de 1 V_o , obedece a la lixiviación que ocurre primeramente a través de los poros más grandes, con el paso de una fracción significativa en el agua contenida en la columna, sin lograrse las condiciones de equilibrio. El 2,4-D existe en la forma aniónica en las condiciones de pH del suelo, por lo que tiende a emerger más temprano desde la columna como resultado de la repulsión con las partículas de arcilla cargadas negativamente, de manera que el volumen efectivo para el movimiento del anión puede ser apreciablemente menor que el volumen total de poro de la columna saturada. El valor de recuperación en los lixiviados fue de 60%, aunque este compuesto no mostró adsorción en el suelo Mapocho. De existir pérdida del herbicida, obedecería a una degradación, producto de la humedad elevada en que se lleva a cabo el experimento, situación que tiende a incrementar la actividad

microbiana que es la ruta primaria de degradación del 2,4-D. Otra posibilidad es la difusión hacia los poros que provocan la formación de una fase fluida estancada, lo que hará más lenta la difusión de esta fracción hacia la fase acuosa más móvil. Este fenómeno ha sido descrito en estudios de lixiviación de pirimicarb, utilizando como trazador ion bromuro, explicando con ello especialmente el "tailing" en la curva del eluyente (Taboada y col., 1994). La recuperación de Cl^- alcanzó a un 87.7 %, dando cuenta de la participación de los fenómenos antes mencionados, excluyendo fenómenos de degradación. Ping y col.(1975) realizaron estudios de lixiviación del herbicida ácido picloram, cuya forma aniónica predominaba al pH de los suelos utilizados y a pesar de que dicho compuesto no mostraba adsorción en ninguno de los suelos, se obtenía una recuperación baja (56%) después de lixiviado en la columna del suelo con el mayor porcentaje de arcilla. Este comportamiento se atribuyó a procesos de intercambio aniónico que podrían ocurrir debido a la elevada concentración de picloram que se utilizó (1%), pero principalmente obedecería a la difusión en los microporos dentro de los agregados del suelo y su retención en las paredes de éstos. En el caso del suelo Mapocho, sus contenidos de limo y arcilla (52 y 40%) sugieren la presencia de agregados estables que podrían influenciar significativamente el movimiento del 2,4-D a través de este suelo. Tal situación se puede mejorar, probablemente, utilizando un flujo de agua menor, de modo que junto con el equilibrio, se permita la difusión más completa del herbicida desde los microporos de los agregados, una vez que se ha alcanzado el pico máximo. En la figura 4.18 se muestra la curva teórica de lixiviación del trazador en el suelo Mapocho obtenida con el modelo de predicción.

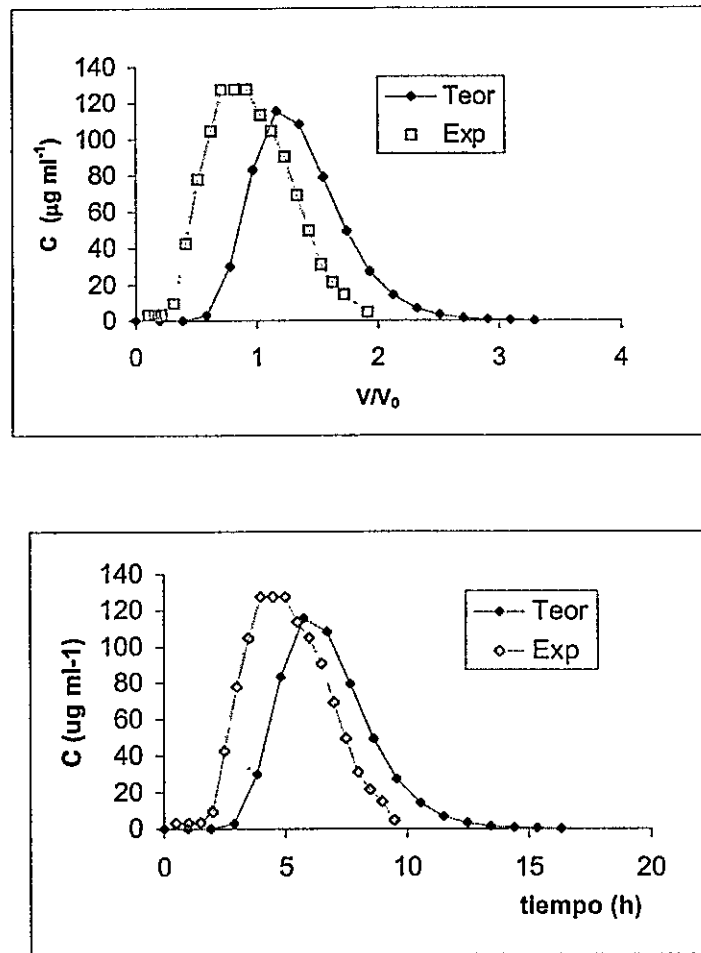
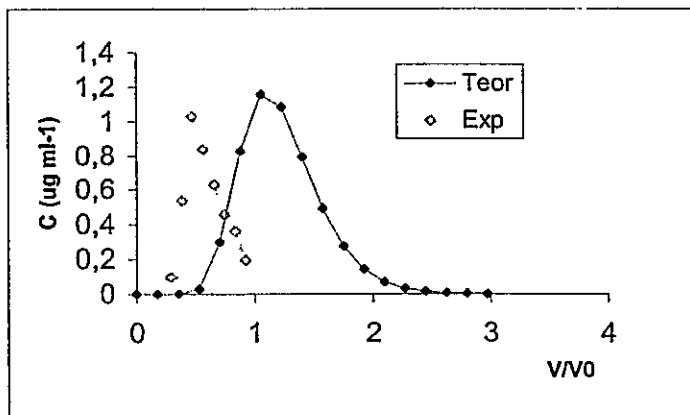


Figura 4. 18. Curvas teóricas y experimentales de lixiviación de Cl^- . C/C_0 vs V/V_0 y C/C_0 vs tiempo, expresado en horas de elución

El máximo de la curva teórica simulada para la lixiviación del ion cloruro en la columna de suelo utilizando un L dis de 1 mm, coeficiente que generó la mejor descripción de los datos experimentales respecto a otros valores, aparece levemente retrasado (aproximadamente una hora) respecto al de la curva experimental. Esto es concordante con el proceso de exclusión aniónica descrito previamente para el movimiento de 2,4-D. El grado de ajuste logrado permite señalar que el trazador utilizado en este caso fue apropiado para describir el comportamiento hidrodinámico de la columna. El fenómeno de exclusión aniónica como responsable de una salida temprana del trazador ha sido descrito en estudios de lixiviación de bentazona, en suelos de composición variable, pobres en materia orgánica (0.5-

2.5%), bajos, medianos y altos contenidos de arcilla, atribuyéndose a lo último la rápida elución y al asimetría de la curva (Romero y col., 1996).

Respecto del 2,4-D aparece en el percolado aproximadamente después de una hora y media de irrigación alcanzando su concentración máxima a las tres horas. La simulación de la curva de lixiviación utilizando L dis de 1 mm (valor óptimo obtenido después de ajustar la curva del trazador) provee una peor descripción que la obtenida para el trazador, obteniéndose prácticamente el total de la elución al alcanzar un volumen de poro. Tempranamente se obtiene la salida del compuesto, al igual que ocurriera con el trazador, a la misma velocidad de flujo de agua. En este caso el fenómeno de exclusión aniónica es el mismo y la más pronta salida del 2,4-D se puede explicar principalmente por dos efectos: la menor concentración en la columna de suelo y fenómenos físicos relacionados con la formación de agregados de partículas más homogéneos (teniendo en cuenta que previamente ha eluido el trazador) debido a la abundancia de la fracción arcilla. En este último caso, una molécula de mayor tamaño como el 2,4-D vería dificultada su entrada a la red porosa de la matriz del suelo, eluyendo prontamente. A través de estos datos, además de los encontrados en la literatura respecto al uso del modelo, se deduce que la existencia de fenómenos que no son contemplados en éste, diferentes de la adsorción y/o degradación, se transforman en una limitante en su aplicación. En la figura 4.19 se muestra la curva teórica de lixiviación del 2,4-D en el suelo Mapocho obtenida con el modelo de predicción.



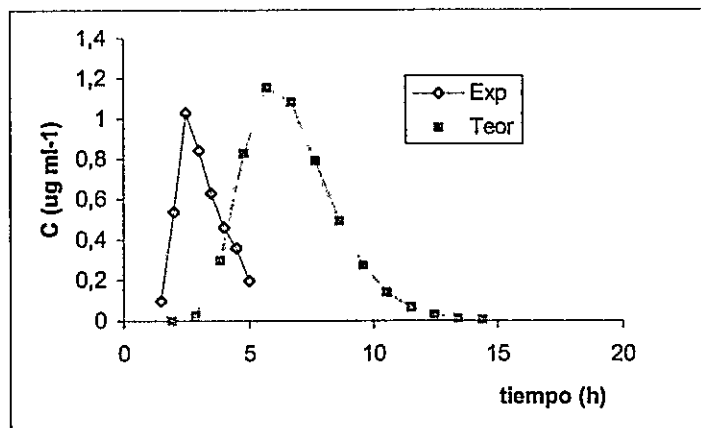


Figura 4. 19. Curvas teóricas y experimentales de lixiviación de 2,4-D. C/C_0 vs V/V_0 y C/C_0 vs tiempo, expresado en horas de elución.

4.7. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS SUELOS EMPLEADOS EN LOS ESTUDIOS DE MBT

Aunque para los estudios de adsorción de MBT se emplearon los mismos suelos que en el caso de 2,4-D, en el suelo Mapocho se usaron las fracciones oxidadas y libres de óxidos, debido al comportamiento de adsorción diferente de MBT. Además se obtuvieron resultados positivos con superficies modelo que no adsorbieron 2,4-D. Para facilitar la discusión se han separado los adsorbentes en suelos y superficies modelo, presentándose en la tabla 4.8 las propiedades físicas y químicas de los suelos naturales y de las muestras modificadas.

4.8. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE MBT

En la figura 4.20 se muestran las isotermas de adsorción a 30°C en los suelos naturales; también se muestran las isotermas a 20°C en los dos suelos con el mayor contenido de MO. Se aprecia que la forma de la isoterma resultó siempre convexa o del tipo L ($n_f < 1$), de acuerdo a la clasificación de Giles y col. (1960). Todos los datos experimentales se ajustaron al modelo de Freundlich, con $r^2 > 0.9938$.

Las isotermas obtenidas a partir de los suelos tratados con H₂O₂ y DCB se muestran en la figura 4.21, ajustándose al modelo de Freundlich con $r^2 > 0.9923$. Desde la figura se aprecia el efecto que la remoción parcial de la MO y de las formas activas de Al y Fe tuvieron sobre la capacidad de adsorción. Las formas también corresponden al tipo L.

La pendiente de una isoterma convexa disminuye uniformemente con el cambio en la concentración, lo que muestra una dependencia importante de la adsorción de la concentración inicial de la solución. Esta situación responde al hecho de que durante la retención del compuesto en los suelos naturales y tratados, los sitios de adsorción van disminuyendo con el creciente recubrimiento molecular, dificultando así el acceso de más moléculas.

Los coeficientes de Freundlich, tanto en suelos como en las distintas superficies, se muestran en la tabla 4.9 El suelo con mayor contenido de MO mostró la mayor capacidad de adsorción, según los valores de K_f determinados.

Tabla 4.8. Propiedades físicas y químicas de los suelos naturales y tratados

Suelo	pH*	%C	%Fe	%Al	%Si	%	CIC	Area
			Ox/DCB	Ox/DCB	Ox	Alofán	cmol(+)/kg ⁻¹	(m ² /g)
Cunco	4.6	8.1	1.0/2.6	1.7/2.1	0.6	12	79.2	140
Cunco H ₂ O ₂	5.0	3.1	-	-	-	-	-	-
Cunco DCB	7.3	1.5	-	-	-	-	-	-
Hualpín	4.4	13.9	0.4/1.3	3.9/2.3	1.5	30	85.0	280
Galvarino	4.2	1.35	2.1/ 5.2	0.5/05	0.2	4	28.5	130
Galvarino H ₂ O ₂	4.6	0.9	-	-	-	-	-	-
Galvarino DCB	8.3	0.7	-	-	-	-	-	-
Mapocho	5.2	2.3	0.6/1.5	0.5/0.15	0.6	-	33.2	127
Mapocho H ₂ O ₂	5.4	0.7	-	-	-	-	-	-
Mapocho DCB	8.3	0.3	-	-	-	-	-	-

*El pH corresponde al pH de la suspensión en CaCl₂

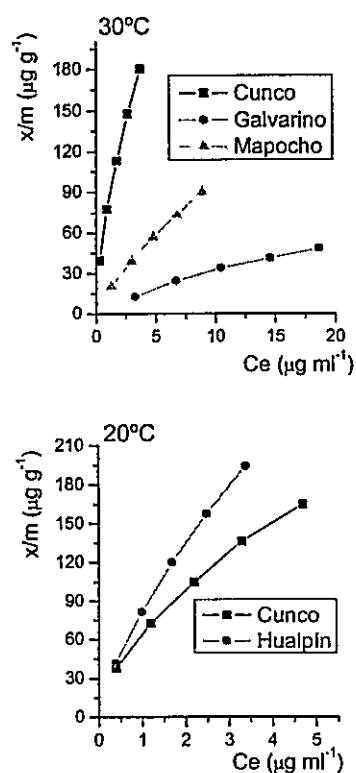


Figura 4.20. Isotermas de Adsorción de MBT en suelos naturales

Cuando se comparan las isotermas de los suelos Cunco (8.1% C) y Hualpín (13.9 %C) a 20°C, se aprecia claramente la influencia del contenido de MO en la adsorción de MBT, resultando los coeficientes de Freundlich 65.1 y 81.1 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente.

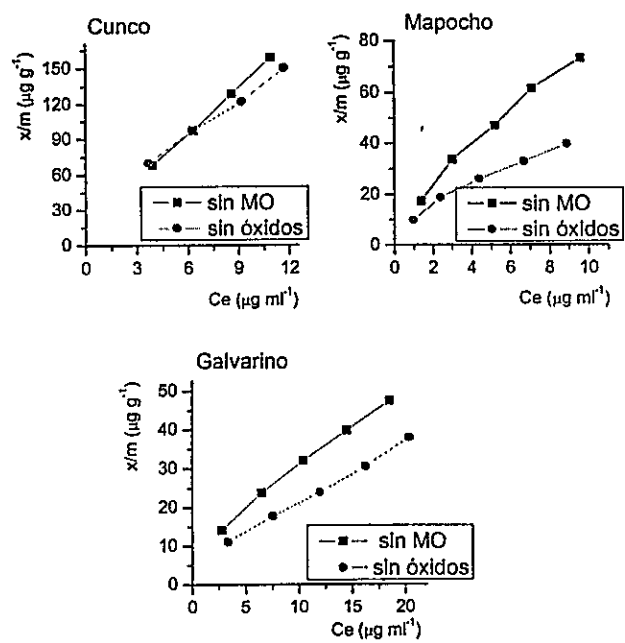


Figura 4.21. Isotermas de adsorción en suelos tratados

Tabla 4.9. Coeficientes de adsorción de Freundlich K_f , obtenidos a 30°C y normalizados al contenido de C orgánico (K_{OC}) y al contenido de Fe (K_{Fe})

Adsorbente	K_f^a cm ³ g ⁻¹	n_f	r^2	K_{OC}^b	K_{Fe}^c
Cunco	82.3 ± 0.3	0.60 ± 0.003	0.9999	1016 ± 3.7	-
Cunco H ₂ O ₂	22.0 ± 1.2	0.82 ± 0.03	0.9978	709.7 ± 38.7	-
Cunco DCB	29.7 ± 1.9	0.65 ± 0.03	0.9953	1980 ± 126.7	-
Galvarino	6.2 ± 0.6	0.71 ± 0.04	0.9938	477.0 ± 46.2	-
Galvarino H ₂ O ₂	7.3 ± 0.1	0.64 ± 0.008	0.9995	811.1 ± 11.1	-
Galvarino DCB	4.6 ± 0.1	0.68 ± 0.03	0.9923	707.7 ± 15.4	-
Mapocho	17.0 ± 0.1	0.77 ± 0.005	0.9998	739.1 ± 4.3	-
Mapocho H ₂ O ₂	14.0 ± 0.7	0.74 ± 0.03	0.9948	2000.0 ± 100.0	-
Mapocho DCB	10.7 ± 0.5	0.60 ± 0.025	0.9966	3242.4 ± 151.5	-
AH	848.6 ± 8.5	0.83 ± 0.01	0.9992	1928.6 ± 19.3	-
Turba	426.4 ± 13.5	0.79 ± 0.04	0.9929	1470.3 ± 46.5	-
Ferrihidrita	0	-	-	-	-
NaSWy	35.0 ± 8.3	1.52 ± 0.16	0.9911	-	-
NaSWy-Fe (15mM)	72.3 ± 3.2	1.31 ± 0.04	0.9987	-	1095.5 ± 48.5
NaSWy-Fe (60mM)	91.3 ± 5.3	1.25 ± 0.04	0.9961	-	456.5 ± 26.5
NaSWy-Fe-AH	86.1 ± 5.4	1.24 ± 0.04	0.9985	5064.7 ± 317.6	430.5 ± 27.0
Alofán	0	-	-	-	-
Alofán-Fe	8.7 ± 0.3	0.96 ± 0.01	0.9994	-	76.3 ± 2.6
Alofán-Fe-AH	200.9 ± 2.5	0.7 ± 0.01	0.9996	2543.0 ± 31.6	1762.3 ± 22.0

^a Valor ± error estándar

^{b,c} calculado a partir del error estándar en K_f (Skoog y col, 2001)

Tomando en cuenta que la capacidad de adsorción de MBT se describe en función de los coeficientes de Freundlich y considerando las similitudes en la forma de las isotermas, la capacidad de adsorción de los suelos se comparó cuantitativamente, estableciéndose el orden siguiente a 20°C: Hualpín > Cunco > Mapocho > Galvarino.

El contenido de C orgánico de los suelos después de ser tratados con H₂O₂ y DCB consecutivamente, se muestra en la tabla 4.8. En los suelos Cunco y Mapocho el coeficiente de adsorción disminuyó con la remoción de MO; sin embargo, en el suelo Galvarino, se produjo un ligero incremento en la adsorción. Al considerar el pobre contenido de MO de esta muestra, así como las diferencias poco significativas del contenido de C después de cada tratamiento, se puede inferir que otro componente de este suelo, activo para la adsorción de MBT, tendría una contribución importante; en este caso, la fracción arcilla dominante. Tal afirmación se refleja por el aumento del coeficiente K_{OC}.

En el suelo Cunco, después del tratamiento con DCB se produjo un ligero aumento de los coeficientes K_f y K_{OC}, lo que indica que además de la MO y las formas activas de Al y Fe, otros constituyentes activos del suelo, fundamentalmente minerales de arcilla, contribuyen a la adsorción del herbicida. El análisis de regresión lineal simple entre K_f y el contenido de C orgánico se ilustra en la figura 4.22 a y b, donde se representan dos conjuntos de datos, el primero correspondiente a los suelos naturales y tratados con H₂O₂ y DCB (excluyendo los datos del suelo Cunco natural por su elevado peso estadístico frente al resto de los datos); el segundo corresponde sólo a los suelos naturales y a las superficies orgánicas, turba y ácido húmico. Del gráfico donde aparecen los suelos tratados se deduce que el contenido de MO no explica por sí solo la adsorción, mientras que la influencia de ésta se magnifica cuando se consideran solamente los suelos naturales y superficies.

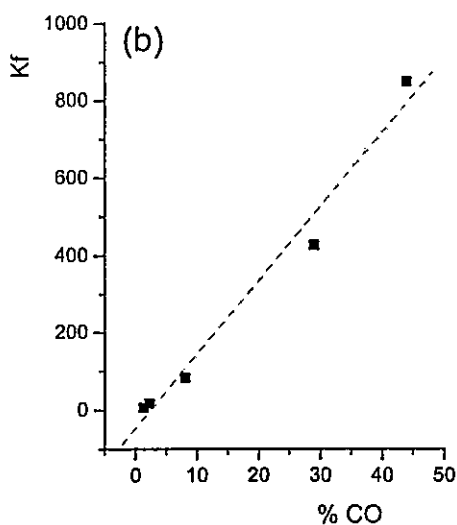
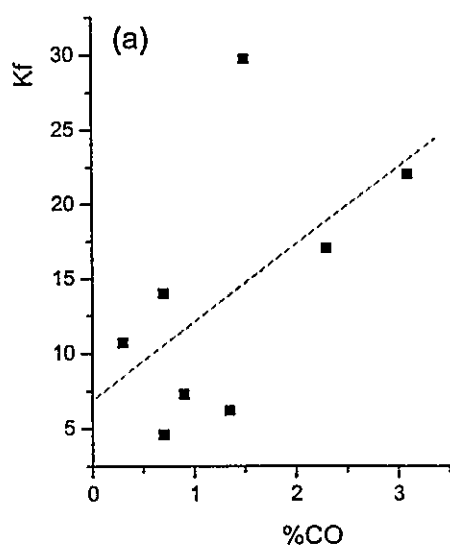


Figura 4.22. Correlación entre K_f y % de CO. a) $r^2 = 0.3142$; b) $r^2 = 0.9783$

Por otro lado, al eliminar parte de la MO y de las formas activas de Al y Fe en el suelo Mapocho, se obtuvieron valores de K_{OC} mucho mayores que el K_{OC} del suelo no tratado. Este comportamiento está de acuerdo con el papel atribuido a la fracción arcilla en la adsorción de MBT en suelos con bajos contenidos de MO (1.1-2.1 %) y contenidos variables de esmectita

(Romero y col., 1997). Durante la adsorción de compuestos orgánicos, la contribución de los minerales de arcilla puede ser significativa, o incluso dominante, dependiendo de la polaridad del adsorbato o de un contenido de C orgánico bajo del adsorbente, coincidiendo con un alto contenido de arcilla (Celis y col., 1999). Conforme a esto y de acuerdo a la caracterización mineralógica de los suelos también participan como superficies activas en la adsorción de MBT componentes no cristalinos, minerales cristalinos e interestratificados 2:1 como la montmorillonita. Según Sheng y col. (2001), la existencia de múltiples mecanismos de adsorción parece favorecer la adsorción de pesticidas por las esmectitas, permitiendo, por ejemplo, la formación de puentes de agua con los cationes de intercambio o interacciones hidrofóbicas con la superficie siloxano.

Los datos de desorción de MBT en el suelo Cunco se ajustaron a la forma linealizada de la ecuación de Freundlich. En la figura 4.23 se representa la isoterma de adsorción junto con la isoterma de desorción, obtenida por dilución con CaCl_2 desde el punto de concentración más elevado (25 ug ml^{-1}), donde el compuesto fue adsorbido en un 85%. También se efectuaron desorciones a partir del resto de las concentraciones en equilibrio, 5 a 20 ug ml^{-1} , sin que se observara alguna relación entre la cantidad que se adsorbía y el porcentaje de herbicida recuperado en cada etapa de desorción. En todos los casos, el porcentaje de desorción total siempre fue de alrededor del 9%.

Las constantes de Freundlich para la desorción, K_{fd} y n_{fd} , fueron 141.9 ± 2.7 y 0.18 ± 0.001 , respectivamente y utilizando los valores de n_r y n_{fd} , se calculó el coeficiente $H=0.30$, cuya baja magnitud da cuenta de un efecto de histéresis muy marcado, implicando con ello un bajo grado de reversibilidad del proceso y una retención muy fuerte del compuesto.

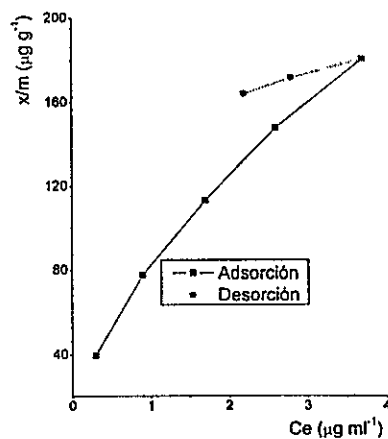


Figura 4.23. Isotermas de adsorción-desorción de MBT en el suelo Cunco

Las isotermas obtenidas a las diferentes temperaturas para los suelos se encuentran en la figura 4.24. Desde dicha figura se observa que la adsorción de MBT en los suelos Hualpín, Cunco y Galvarino aumenta cuando se incrementa la temperatura, lo que significa que procesos endotérmicos involucrados en la adsorción son favorecidos. En el caso del suelo Mapocho, no obstante, el aumento de la temperatura produjo una leve disminución de la adsorción, imprimiendo un carácter exotérmico a un proceso que generalmente ha mostrado dicha naturaleza en suelos y ciertas arcillas (Biggar y Cheung, 1973; Moreale y van Bladel, 1979, Dios-Cancela, G., 1990).

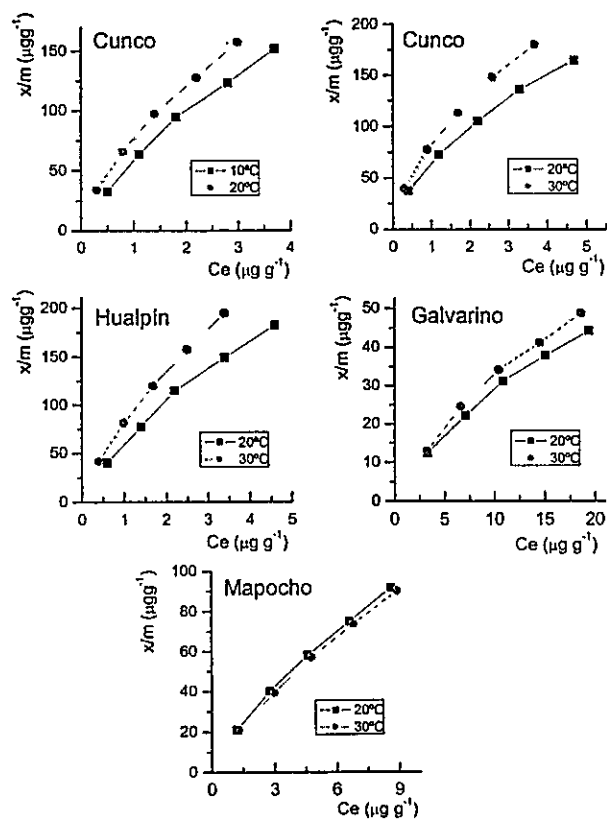


Figura 4.24. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de MBT

Para el estudio de adsorción de MBT sobre superficies modelo se emplearon muestras de ferrihidrita, turba y ácido húmico comercial (AH), montmorillonita sódica (NaSWy) y alofán; las asociaciones binarias fueron de montmorillonita sódica recubierta con ferrihidrita (NaSWy-Fe) y alofán recubierto con ferrihidrita (alofán-Fe); como sistemas ternarios se utilizaron montmorillonita férrica recubierta con AH (NaSWy-Fe-AH) y alofán férrico recubierto con AH (alofán-Fe-AH). En la tabla 4.10 se muestran algunas propiedades físicas y químicas de las superficies utilizadas como modelo.



Tabla 4.10. Propiedades físicas y químicas de superficies adsorbentes modelo

Adsorbente	pH	% C	% Fe	PIE	Area (m ² /g)
Ferrihidrita	4.7	-	37.1	(6-8)	202
AH	3.3	44.0	-	-	20
Turba	2.8	29.0	-	-	-
NaSWy	7.6	-	-	(2.5)	594
NaSWy-Fe (6.6%)	6.2	-	6.6	-	646
NaSWy-Fe (20%)	5.5	-	20.0	-	729
NaSWy-Fe-AH	5.4	1.7	20.0	-	557
Alofán	6.8	-	-	3.3	425
Alofán-Fe	4.8	-	11.4	6.0	350
Alofán-Fe-AH	5.2	7.9	11.4	3.0	275

*El pH corresponde al pH de la suspensión en CaCl₂

Las isothermas de adsorción obtenidas a 30°C para las distintas superficies se muestran en la figura 4.25. Las isothermas cóncavas de las superficies montmorilloníticas, con valores de $n_f > 1$ son del tipo S de acuerdo a la clasificación de Giles y col. (1960). Se observa que con el incremento gradual de MBT en la solución de equilibrio, se produce un aumento muy pronunciado de la cantidad de herbicida que es adsorbido. Generalmente este comportamiento se atribuye a la fuerte competencia entre las moléculas de agua y las moléculas del compuesto por los sitios de adsorción, proceso que se intensifica con el incremento del número de moléculas de adsorbato en la fase acuosa, favoreciendo la adsorción. Isothermas con $n_f > 1$ se han obtenido en estudios de adsorción de fenantreno sobre hectorita y montmorillonita, donde se sugirió la existencia de sitios únicos, con gran afinidad y capacidad para adsorber este compuesto desde soluciones acuosas (Hundal y col., 2001). Yaron y col. (1967) también describieron isothermas del tipo S para la adsorción de un compuesto altamente hidrofóbico en una montmorillonita sódica, sugiriendo al mismo tiempo que dicho compuesto era incapaz de entrar en los espacios intercapa del mineral.

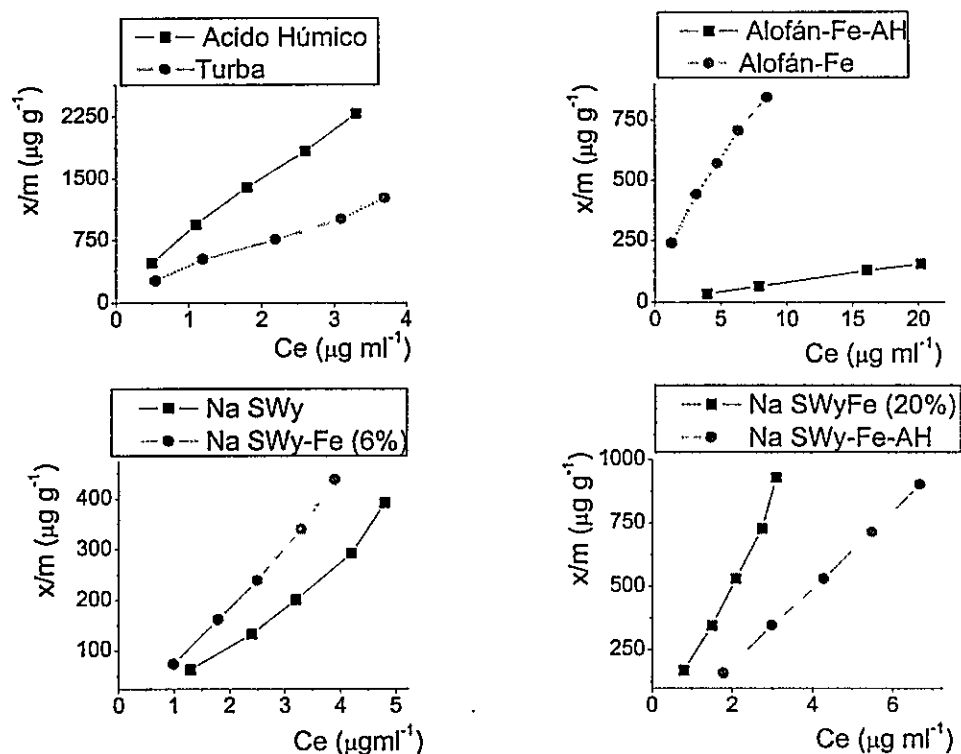


Figura 4.25. Isotermas de adsorción de MBT en superficies modelo individuales y en asociaciones binarias y ternarias.

Atendiendo a la magnitud de K_f y la forma de las isotermas, las superficies montmorilloníticas presentaron el siguiente orden de adsorción: NaSWy-Fe (60mM) > NaSWy-Fe-AH > NaSWy-Fe (15mM) > NaSWy. Para el resto de las superficies modelo estudiadas, que mostraron isotermas del tipo L, el orden establecido resultó: AH > Turba > Alofán-Fe-AH > Alofán-Fe. Desde la tabla 4.9 se puede observar un aumento significativo en la retención de MBT producido por el recubrimiento del alofán con ácidos húmicos y por el óxido de Fe^{3+} sobre la montmorillonita. En el caso del óxido puro [$\text{Fe}(\text{OOH})$] hay que destacar que éste no adsorbió el herbicida. Reconociendo que el área superficial del óxido es considerable y que su superficie adquiere una carga positiva al pH del medio (pH 4.7), es de esperarse que las interacciones más importantes sean de tipo electrostática con aniones orgánicos, como en el caso del 2,4-D; sin embargo, en el caso de un compuesto como el MBT, la formación de una especie cargada negativamente es nula. Asumiendo que a un pH más ácido podría ocurrir la protonación de la molécula, la existencia de esta especie protonada

(HMBT⁺) tampoco favorecería interacciones atractivas con una superficie netamente positiva. Finalmente y, considerando cierta la posibilidad de que ocurra adsorción de MBT sobre una superficie cuya carga depende del pH, aparece como probable que a un pH próximo a la neutralidad la presencia de centros férricos con grupos OH permitiera algún tipo de interacción, al menos por puentes de H. Las aproximaciones predictivas anteriormente descritas reflejan cómo puede influir una superficie cuya carga depende del pH sobre la capacidad de adsorción de moléculas neutras o que llevan carga. La adsorción en óxidos metálicos ocurre generalmente en sitios específicos de coordinación, por lo que el pobre grado de cristalinidad del material empleado podría haber limitado el acceso del soluto, que además pudo verse impedido estéricamente o por falta de orientación adecuada para alcanzar el sitio reactivo. Por último y, atendiendo al carácter altamente hidrofílico de la ferrihidrita también podría señalarse que esta superficie no favorecería interacciones con una molécula como el MBT, de naturaleza mas bien lipofílica, un perfil que demostró por su adsorción en la montmorillonita.

Todas las superficies montmorilloníticas mostraron una gran capacidad de adsorción de MBT, según se deduce de los valores de K_f presentados en la tabla 4.9. El pH de la suspensión de la NaSWy fue 7.6, lo que indica que el compuesto fue retenido principalmente como la especie neutra, con el grupo -NH en interacciones por puentes de H con los átomos de O de la red de silicato; este tipo de comportamiento se ha descrito para ureas sustituidas con un carácter básico y con el grupo -NH participando en las interacciones (Bailey y col., 1968). En cuanto a la adsorción de la forma neutra de la molécula, ésta ha sido señalada como la especie que se adsorbería en soluciones de suelos con pH entre 7.8 y 8.2 y bajo contenido de MO (Romero y col., 1997). No obstante, cuando se emplea la montmorillonita pura hay que considerar que una molécula orgánica también puede establecer interacciones por puentes de agua con el catión adsorbido en el silicato y dependiendo del grado de polarización de las moléculas de agua. Por lo general, se producirá una interacción más intensa cuanto mayor sea la densidad de carga del catión, induciendo un mayor grado de polarización e intensificando con ello la acidez del agua. Así, es muy probable que interacciones por puentes de agua ocurran entre el -CO del MBT y el silicato saturado con Na⁺ en los sitios de intercambio (figura 4.26). Los átomos de N y S del anillo tiazol, aunque menos electronegativos que el O también pueden participar en la formación de estos puentes de agua.

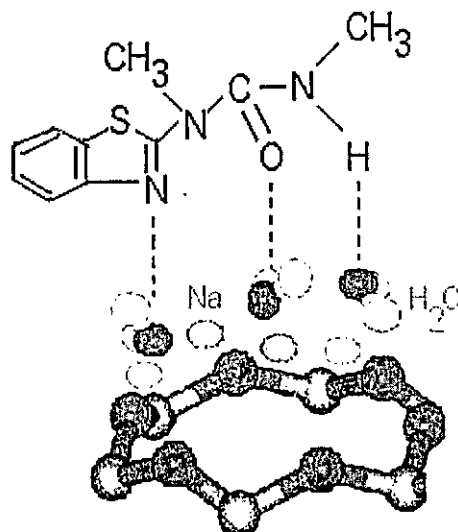


Figura 4.26. Interacciones de MBT con la cavidad siloxano

En la literatura se ha señalado que dependiendo del catión de intercambio y su potencial iónico (valencia/radio iónico) se producirá un aumento de acidez en la superficie montmorillonítica, por lo que el pH medido en la suspensión acuosa no representa propiamente el de la superficie (Frenkel, 1974). Esto significa que el pH cercano a esta zona puede ejercer una influencia en la adsorción mucho más importante que aquella deducible a partir del pH de la molécula en solución; de esta forma se verá aumentada, cuando exista, la probabilidad de protonación del soluto, mediada por la disociación de protones desde el agua de solvatación. Tratándose del Na⁺ como catión de intercambio, esta situación se estima poco probable por su bajo poder ionizante, descartándose entonces la posibilidad que el MBT se protone e intercambie en la NaSWy.

Partiendo de la estructura molecular y de las propiedades de solubilidad del MBT y conociendo las características de la superficie siloxano y del agua adsorbida es posible deducir cómo será dirigido el proceso de adsorción de estas moléculas desde su salida de la solución hasta alcanzar los sitios reactivos. La superficie siloxano está limitada por el plano que definen las láminas tetraédricas encadenadas hexagonalmente en las esmectitas y se ha indicado como una zona de adsorción activa altamente hidrofóbica (Sheng y col., 2001) donde la reactividad está en función de la distribución de carga electrónica generada por la

sustitución isomórfica en las láminas tetraédricas y en el octaedro. Esta última lámina inmersa entre los dos tetraedros forman una capa que conserva una estructura cristalina gracias a uniones débiles O-O y M^+ -O, donde M^+ es el catión de intercambio que se ubica en la superficie externa y en la región intercapa junto con moléculas de agua que forman una película inmóvil a muy pocos nm de la superficie siloxano. Con base a esta descripción, es un hecho que en la superficie de la NaSWy se genera una carga negativa, como lo demostró la adsorción negativa del 2,4-D, que hace que la cavidad siloxano actúe como un gran grupo dador de electrones. En efecto, la adsorción de compuestos aromáticos con grupos nitro aceptores de electrones y algunos dinitrofenoles en esmectitas ha sido atribuida a interacciones específicas del tipo dador-aceptor (Haderlein y Schwarzenbach, 1993, Haderlein y col., 1996), entre otros mecanismos. Coordinada a los cationes de intercambio, las moléculas de agua que se organizan en las proximidades de la superficie siloxano y en los espacios intercapa mediante enlaces de hidrógeno débiles, producen la disminución de la constante dieléctrica del agua con respecto de las moléculas en el resto la solución (Sposito, 1989). Dada su baja solubilidad en agua, fundamentalmente por la presencia del anillo aromático, se esperaría que las moléculas de MBT en solución acuosa exhibieran interacciones soluto-solvente más débiles que aquellas que se dan entre las moléculas de solvente, una situación que favorecería su salida desde la solución hacia la superficie siloxano altamente hidrofóbica.

La información más sobresaliente en el espectro IR del complejo MBT-NaSWy, con respecto al compuesto puro (figura 4.27), debiera ser un desplazamiento de la banda $-NH$ (ν_{NH}) a una frecuencia mayor (desde 3375 a alrededor de 3500 cm^{-1}), sin embargo la existencia en esta zona de una gran banda correspondiente al agua asociada al catión de intercambio de la montmorillonita impidió identificar con certeza aquella banda. En el caso del grupo $C=O$ la identificación de la banda a la misma frecuencia de vibración (1671 cm^{-1}) en el compuesto y en el complejo no indicaría participación del grupo o, si la hay, es muy débil para producir el desplazamiento. También se observa un desplazamiento hacia frecuencias mayores de las bandas atribuidas a los modos de vibración del anillo tiazol (ν_{S-C-N} a 1494 y 1479 cm^{-1}), lo que puede obedecer a interacciones por puentes de hidrógeno con los átomos de S y N del anillo y las moléculas de agua coordinadas al catión de intercambio. Por último, se observa el desdoblamiento de la banda δ_{N-H} a 1548 cm^{-1} en dos bandas a 1558 y

1542 cm^{-1} , confirmando el papel de este grupo en la unión del MBT a la superficie; en el MBT se identificó la banda $\nu_{\text{C-N}}$ a 1334 cm^{-1} , pero no su desplazamiento, esperado alrededor de 1340 cm^{-1} .

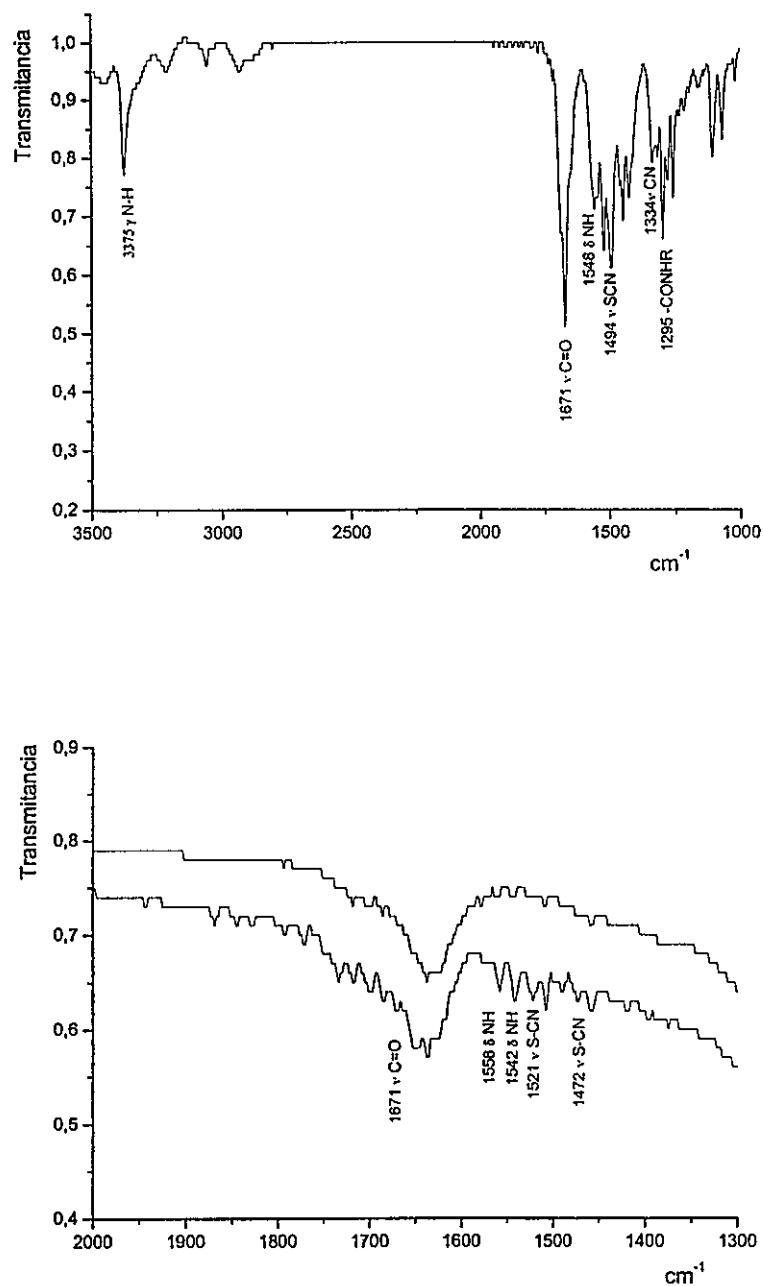


Figura 4.27. Espectros IR de MBT (superior) y del complejo con la NaSWy (inferior, donde también aparece el blanco sin herbicida)

La adsorción de algunos compuestos orgánicos en los espacios intercapa se facilita en esmectitas de carga de capa pequeña y con cationes de intercambio con un bajo potencial iónico (Cox, 1995). Como la adsorción en la intercapa ocurre por sustitución de las moléculas de agua de los cationes de intercambio también es importante considerar el grado de polaridad del adsorbato, ya que solutos más polares respecto del MBT se verán más favorecidos, como sucedió con el tiazafurón, una molécula polar no cargada que se adsorbe en la intercapa de la montmorillonita (Cox y col., 1995).

La mayor adsorción de MBT en la NaSWy recubierta con dos niveles de Fe^{3+} puede explicarse a través de las modificaciones que induce este recubrimiento en las propiedades ácidas de la superficie. Alguna evidencia señala que durante el proceso de síntesis in situ las especies férricas podrían penetrar y polimerizar o precipitarse en los espacios intercapa de la montmorillonita (Celis, 1997), pero esto produciría una modificación del espaciamiento basal del mineral, situación que no se apreció en este caso, pues tanto la NaSWy como la NaSWy-Fe presentaron igual espaciamiento, confirmando que el depósito del oxi-hidróxido se produjo sobre la superficie mineral externa, que además incrementó el área total. Previo a la precipitación del óxido, la montmorillonita sódica es puesta en contacto con una solución acuosa donde existen iones Fe^{3+} capaces de actuar como iones de intercambio y promover con ello un aumento de la acidez superficial. En este trabajo el efecto final del recubrimiento con óxido de Fe^{3+} que se observó fue la disminución del pH de la suspensión en equilibrio, que fue más pronunciado al recubrir con una mayor concentración. Esto respondería a la liberación de H^+ desde la esfera de solvatación del catión de intercambio y con ello un aumento de la acidez sobre la superficie de la NaSWy-Fe, ya que el Fe^{3+} posee un mayor poder polarizante que el Na^+ (Frenkel, 1974, Celis, 1997).

Ante el escenario antes descrito y, definidas las condiciones de acidez intrínseca en las proximidades de la superficie de la arcilla, se hizo más probable la adsorción de MBT mediante el mecanismo que implica la protonación inicial de la molécula y luego su adsorción en los bordes externos del mineral, donde puede intercambiarse con el catión compensador de carga. La adsorción de MBT en la NaSWy se duplicó con el primer recubrimiento, con un contenido de hierro de 6,6 %. Al triplicarse éste, se produjo un aumento de apenas 2,6 veces del valor del K_f y ello se ve claramente reflejado en los propios valores de K_{Fe} , donde la disminución de la eficiencia del recubrimiento obedece a la mayor cantidad de Fe^{3+} que puede

ocupar los sitios de intercambio, limitando que más moléculas de MBT protonadas puedan alcanzarlos e intercambiarse. De acuerdo a lo anterior se puede afirmar que tal como ocurrió con la ferrihidrita pura (37% de Fe), su precipitación in situ sobre la superficie de la NaSWy no tuvo efecto per se en la adsorción.

La información obtenida a partir del análisis por difracción de rayos X del complejo MBT-NaSWy no mostró cambios en el espaciamiento basal de la arcilla, descartándose la adsorción del herbicida en los espacios intercapa (figura 4.28).

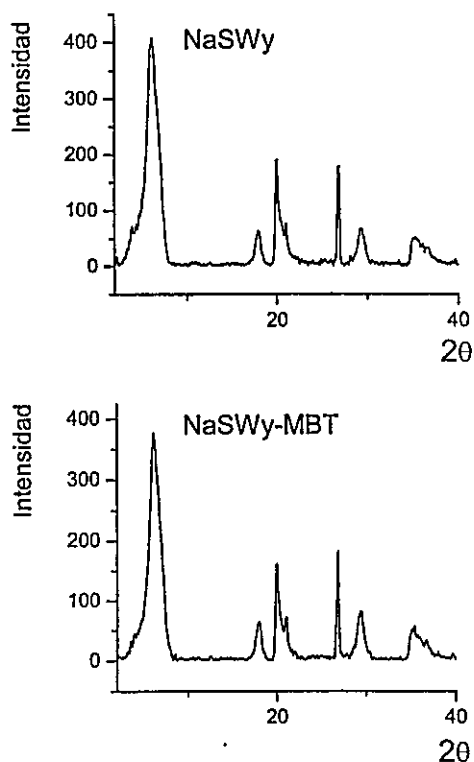


Figura 4.28. Difractogramas de la NaSWy y del complejo NaSW-MBT

Mediante estudios por IR, Farmer y Ahlrichs (1969), señalaron que algunos herbicidas de la familia de las fenilureas (fenilurea, fenurón, monurón y diurón), no tenían acceso a los espacios intercapa de montmorillonitas saturadas con Ca^{2+} , Al^{3+} y Ni^{2+} y por lo tanto no se adsorbían en ellos. Según sus observaciones, la adsorción se producía en las superficies

externas mediante un enlace de coordinación entre el grupo carbonilo del herbicida que actúa como dador de electrones y los cationes de intercambio. Cox y col. (1995) estudiaron la adsorción de tiazafurón, un herbicida ureico muy soluble en agua (2.1 g kg^{-1} a 20°C) y encontraron que esta molécula se adsorbía en los espacios intercapa de montmorillonitas homioiónicas (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{3+}) mediante la sustitución de moléculas de agua de la esfera de solvatación de los cationes de intercambio. En el caso de la montmorillonita férrica, a pesar que el Fe^{3+} presenta un potencial iónico 4 veces mayor al resto de los iones utilizados también se produjo una adsorción considerablemente alta que coincidió con observaciones previas donde se señala que ciertos metales de transición incrementan la capacidad de adsorción de montmorillonitas (Cox y col., 1994), pues permiten la formación de enlaces de coordinación entre grupos dadores de electrones de las moléculas orgánicas y el ion metálico (Khan, 1974; Saltzman y Yariv, 1975). Para el tiazafurón, la protonación del grupo $-\text{NH}$ también contribuiría al incremento de la adsorción, especialmente cuando el efecto polarizante del catión es muy grande y como se ha informado para compuestos similares (Tahoun y Mortland, 1966, Cox y col., 1994). Según el mecanismo propuesto por Cox y col., (1994) al pH de la suspensión (pH 2.0) las moléculas de tiazafurón se protonaron cerca de la superficie de la arcilla y la adsorción de esta forma catiónica fue la responsable del alto grado de retención.

La presencia del pesticida ácido picloram y de parathion en los espacios intercapa de una montmorillonita sódica se demostró por difracción de rayos X (Biggar y col., 1978), así como también se ha informado que durante la adsorción de compuestos que se comportan como bases débiles la capacidad adsortiva se incrementa con una disminución del pH, producto de la retención mediante mecanismos de intercambio catiónico de especies protonadas (Weber, 1970; Celis, 1997). Senesi y Testini (1980), estudiaron la adsorción de fenurón y monurón en ácidos húmicos naturales y sugirieron que la presencia de grupos polares en estos derivados ureicos, facilita su retención por interacciones a través de puentes de hidrógeno o por fuerzas de van der Waals, ya que la naturaleza básica de estas moléculas no favorece su adsorción por mecanismos de tipo iónicos.

El incremento del área superficial de la montmorillonita con el recubrimiento de ferrihidrita es consecuente con lo descrito por varios autores, que han informado un incremento del área de los minerales de arcilla cuando se asocian con óxidos y/o

oxihidróxidos de Fe (Celis, 1997). Los resultados obtenidos ilustran cómo una superficie modelo que no adsorbió MBT (ferrihidrita), al asociarse con otra fracción mineral que fue adsorbente (NaSWy) modifica las propiedades superficiales de esta última y potencia la adsorción del compuesto por interacciones atractivas que para el MBT se favorecen fundamentalmente de acuerdo al cambio que se pueda inducir en la acidez del medio, resultando evidente que una superficie más ácida promoverá un mecanismo a través de la protonación de la molécula.

La capacidad de adsorción de MBT de la NaSWy-Fe disminuyó levemente después del recubrimiento con ácidos húmicos. Sin una variación del pH de la suspensión, el hecho anterior demuestra que el depósito de material húmico (1.7% C) no tuvo influencia en el proceso global, aun cuando se encontró que como superficie individual dichas especies húmicas tenían una enorme capacidad de adsorción. La forma de la isoterma se mantuvo con valores de n superiores a 1 y muy diferentes del valor del ácido húmico comercial. El contenido de Fe de la NaSWy-Fe no varió con el recubrimiento de AH y tampoco el valor de K_{Fe} se modificó significativamente, lo que indica que el efecto positivo que ejerció el depósito férrico en la adsorción de MBT se mantuvo. Por otra parte, el valor de K_{OC} , bastante sobredimensionado, no da cuenta de una total participación de la materia orgánica. Por lo general, se reconoce que la asociación entre materiales húmicos y minerales de arcilla parece inhibir el acceso del adsorbato a la superficie mineral (Spurlock y Biggar, 1994-b). Algunos autores han señalado además que gran parte de la superficie de los minerales de arcilla en el suelo, específicamente en el espacio intercapa de la montmorillonita, no está recubierta por materia orgánica; sin embargo, existen ejemplos que dan cuenta de la presencia de algunos ácidos fúlvicos y alifáticos en las intercapas de las arcillas del suelo (Schnitzer, M. y col., 1988; Celis y col., 1997).

El ácido húmico comercial mostró la mayor capacidad de adsorción de MBT, según se aprecia en la tabla 4.9 Al analizar este comportamiento, hay que considerar que generalmente los AH comerciales presentan un carácter más hidrofóbico que las sustancias húmicas del suelo, como se señaló anteriormente. La gran capacidad de adsorción de MBT en estos ácidos húmicos puede explicarse en función de la elevada organofilicidad de la superficie y/o las fases dentro de la matriz húmica. En relación a los bajos valores de área superficial medidos para ácidos húmicos purificados, tal como ocurrió para el material comercial empleado, éstos

han sido explicados en términos de un área superficial libre baja (Chiou y col., 1990), aunque se reconoce la existencia de un área superficial interna que participa activamente en los procesos de adsorción y que muestra un ambiente electrónico y estérico variable (Spurlock, 1995). El MBT es retenido en el suelo por la fracción húmica, preferentemente (Witte y col., 1998), sin embargo, su adsorción también se ha correlacionado con el contenido de arcilla y con el área superficial de suelos calcáreos (Romero y col., 1997). Considerando el papel fundamental que juega la MO en la retención de MBT, en el presente trabajo se estudió su adsorción en una turba comercial, encontrándose un K_f también muy alto (tabla 4.9), lo cual confirma la gran influencia de la MO en la adsorción de MBT. Algunos autores han sugerido que la hidratación influencia la configuración de las sustancias húmicas, facilitando el acceso de las moléculas de soluto hacia su interior, por lo que la retención fuerte y en ocasiones irreversible de pesticidas podría explicarse por la penetración y oclusión de estas moléculas en la estructura interna expansible de las sustancias húmicas. Los cationes de intercambio hidratados y algunos grupos funcionales disociados, así como moléculas de agua unidas a grupos húmicos polares, también constituyen sitios de adsorción. Algunas interacciones específicas se han observado entre fenilureas sustituidas y ácidos húmicos (Senesi y Testini, 1980), entre las cuales se mencionan puentes de hidrógeno e interacciones de transferencia de carga entre grupos dadores y aceptores de electrones. Este tipo de interacciones específicas han mostrado tener un papel significativo en la obtención de isothermas de adsorción no lineales, a bajas concentraciones de soluto (0.1 mg l^{-1}), tal como lo ha informado Spurlock (1995) al estudiar algunas fenilureas sustituidas.

Teniendo como base su estructura molecular, se puede esperar que la adsorción de compuestos ureicos resulte de interacciones hidrofóbicas en solución y de interacciones de van der Waals e interacciones específicas en la fase adsorbida. La adsorción de fenilureas sustituidas en suelos ha producido coeficientes de correlación muy altos con el contenido de materia orgánica, mientras que no han resultado significativos con respecto al contenido de arcillas (Peck y col., 1980; Nkeddi-Kizza y col., 1983; Spurlock y Biggar, 1994-b). Spurlock y Biggar (1994) observaron un comportamiento de adsorción no lineal para ureas sustituidas polares utilizando bajas concentraciones y encontraron que el coeficiente de adsorción aumentaba cuando la concentración de soluto disminuía. Un comportamiento similar

describieron Chiou y col. (2000) y propusieron que interacciones específicas con los grupos activos de la MO son las responsables de la adsorción no lineal de solutos polares.

Una molécula de MBT contiene grupos con carácter polar, como el amino y el grupo carbonilo, que constituyen sitios de unión disponibles para interacciones por puentes de H con los grupos carboxílicos, fenólicos y alcohólicos, que forman parte de los múltiples sitios presentes en los ácidos húmicos. En la figura 4.29 se propone un diagrama de estas interacciones con la participación de las moléculas hidratadas.

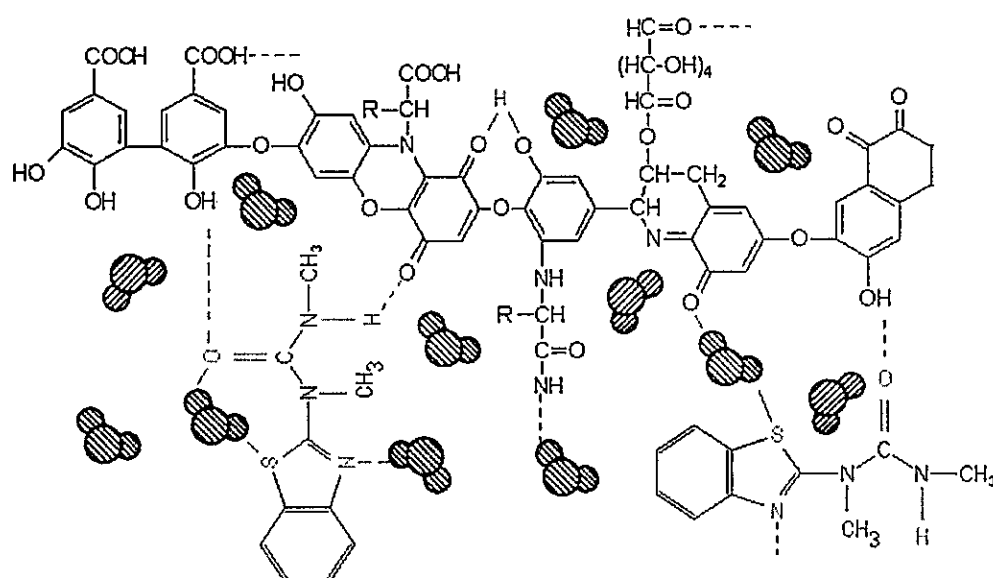


Figura 4.29. Interacciones de MBT con el ácido húmico

Witte y col. (1998), realizaron estudios por espectroscopia de ^{13}C -NMR de los aductos obtenidos a partir de un ácido húmico y los metabolitos del MBT, 2-amino-benzotiazol (ABT) y 2-(metilamino)-benzotiazol (MABT). La información espectroscópica reveló que tanto el ABT como el MABT se enlazan parcialmente mediante interacciones no covalentes, como los puentes de H, interacciones de transferencia de carga u oclusión al interior de la matriz macromolecular del ácido húmico. De igual manera sugirieron que una fracción de las moléculas fijadas se pueden unir covalentemente al ácido húmico formando enlaces amídicos,

donde participan el grupo amino de los metabolitos y los grupos carboxílicos del material húmico.

En el caso de Andisoles chilenos, las partículas de suelo estarían conformadas, a grandes rasgos, por un centro alofánico recubierto con óxidos de Fe y Al y sobre este recubrimiento se encontraría interactuando la MO (Galindo y col., 1992). La composición química de alofanos naturales corresponde aproximadamente a la fórmula $Al_2Si_2O_5 \cdot nH_2O$, con una razón Si:Al variable, desde 1:1 a 2:1. Debido al tamaño de partícula excesivamente pequeño (35-50 Å) y al contacto íntimo entre el alofán y otras arcillas en el suelo (esmectitas, imogolita, [hidr]óxidos Fe y Al no-cristalinos y sílice) ha resultado muy difícil determinar la composición exacta de este material, por lo que las razones Si:Al indicadas son aproximadas.

El material alofánico sintético utilizado en este estudio no adsorbió MBT. Sin embargo, después de recubrirlo con ferrihidrita sí se produjo adsorción del herbicida. Se ha descrito que este tipo de recubrimiento produce una disminución del pH de la suspensión alofánica y crea una barrera de carga (+) que disminuye la accesibilidad a los microporos con carga (-) del aluminosilicato (Escudey y col., 1995). Los resultados obtenidos con el alofán destacan la importancia del estudio de superficies modelo individuales y sus asociaciones, pues se observa cómo la inter-asociación de dos superficies que no resultaron adsorbentes de MB, individualmente, dieron lugar a una superficie con propiedades y capacidad de adsorción distintas. Los alofanos con alto contenido de Si, como el obtenido en el presente trabajo, presentan una estructura microporosa de silicatos polimerizados, con átomos de Al principalmente en coordinación octaédrica (Parfitt y col., 1980), pero que también pueden ubicarse en sitios tetraédricos, condición que favorece el desarrollo de una carga negativa permanente sobre la superficie. Esta situación ha sido descrita por Su y col. (1992) para alofanos sintéticos, en donde se observó que la adsorción de iones Na^+ ocurría por la existencia de un número considerable de grupos $Si-O^-$. Dos posibles interpretaciones podrían explicar la adsorción de MBT en el alofán-Fe: i) según se ha definido en algunas investigaciones, una vez que se produce el recubrimiento con ferrihidrita, la forma esférica del aluminosilicato se mantiene, pero éste adquiere un comportamiento superficial más propio del óxido, el cual durante su depósito sufre una interacción inicial del tipo Si-O-Fe, (Mora y col., 1994), lo que explica la disminución del PIE por una neutralización de la carga negativa inicial. Con esta disminución de la densidad de carga sería posible la unión de la molécula

neutra de MBT a través de puentes de H con el OH en el borde del silicato o por puentes de agua, tratándose de una superficie enormemente hidratada; ii) en función del pH observado, es posible que la hidrólisis de especies de Fe^{3+} presentes en la suspensión favorezca la protonación del MBT para luego ser adsorbidas a través de una interacción de tipo iónica con los grupos Si-O⁻ en la superficie externa del alofán, mucho más accesible que la superficie interna, asignada a los microporos y que resulta bloqueada con las partículas del óxido.

Aun cuando la molécula de MBT posee el grupo -NH capaz de formar puentes de H con una superficie mineral conteniendo átomos de O expuestos, no mostró adsorción en su estado neutro, en el cual permanece al pH de la suspensión alofánica. Esta retención nula obedece, entre otros factores, al ordenamiento molecular pobre y de corto alcance del material amorfo que no define sitios específicos, a la marcada naturaleza hidrofílica del alofán, en oposición al carácter más hidrofóbico del adsorbato y, probablemente a la imposibilidad de éste para penetrar al interior de los diminutos microporos disponibles en el adsorbente.

El posterior recubrimiento del Alofán-Fe con el ácido húmico comercial no provocó un cambio significativo del pH de la suspensión. Se ha establecido que el material húmico actúa reduciendo el área superficial del Alofán-Fe y también restringe la acción del Fe^{3+} hidratado, además de generar una carga superficial negativa (Escudey y col., 1995), originada en la disociación de los grupos carboxílicos, que se hizo evidente por el valor del PIE de la asociación Alofán-Fe-AH. A partir de la experiencia de adsorción, se obtuvo un coeficiente de Freundlich, K_f , 20 veces mayor al obtenido con el Alofán-Fe, lo que demuestra el papel relevante que la MO ejerce en la adsorción del MBT, principalmente a través de interacciones entre los múltiples sitios del AH y los grupos funcionales del compuesto.

El contenido de Fe permaneció constante tanto en el Alofán-Fe como en la asociación con el AH, de manera que el aumento observado en K_f responde fundamentalmente a la incorporación del ácido húmico. En este caso K_{OC} representa un valor bastante más aproximado a las interacciones reales con el ácido húmico, favorecidas por el carácter hidrofóbico que se ha señalado para este material; también se observó un valor de $n_f < 1$. Con respecto al recubrimiento con MO, este fue mucho mayor que el logrado en el material montmorillonítico, alcanzando el contenido de C a un 7.9 %.

La desorción de MBT del AH mediante dilución de la solución en equilibrio con CaCl_2 se ajustó a la forma linealizada de la ecuación de Freundlich. La isoterma de adsorción y desorción se aprecia en la figura 4.30.

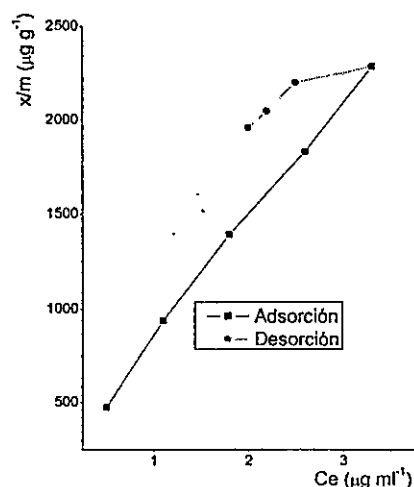


Figura 4.30. Isotermas de adsorción-desorción de MBT en AH

Los coeficientes de Freundlich para ambas isotermas aparecen en la tabla 4.11, junto con el coeficiente de histéresis (H) y se comparan con los datos obtenidos para el suelo Cunco.

Tabla 4.11. Coeficientes de adsorción-desorción y coeficientes de histéresis de MBT en suelo Cunco y AH

Superficie	K_{f-ads}	n_{f-ads}	K_{f-des}	n_{f-des}	H
Cunco	82.3 ± 0.3	0.60 ± 0.003	141.9 ± 0.2	0.18 ± 0.001	0.30
AH	848.6 ± 8.5	0.83 ± 0.01	1360.1 ± 0.3	0.52 ± 0.03	0.63

En ambos casos se observó una histéresis positiva ($K_{f-des} > K_{f-ads}$ y $n_{f-ads} > n_{f-des}$; González y Ukrainczyk, 1996), indicando que una fracción de MBT permanece retenida

después de las tres etapas sucesivas de desorción realizadas. El mayor grado de histéresis (menor coeficiente H) se produjo en el suelo Cunco, la matriz de mayor complejidad, por la heterogeneidad de sus sitios y por la multiplicidad de posibles interacciones, que hacen el proceso de desorción menos favorable. El fenómeno de histéresis se ha atribuido para un gran número de sistemas pesticida-suelo a transformaciones biológicas o químicas del compuesto y condiciones de no equilibrio, que representan en realidad un control experimental indebido. Sin embargo, otros factores tales como una velocidad de difusión limitada desde los microporos, enlazamiento físico o químico a la superficies adsorbentes o interacciones hidrofóbicas que conducen a un acceso mucho más profundo en las microestructuras de la materia orgánica, son atendibles para explicar con mayor claridad el fenómeno. En el desarrollo del experimento no existió evidencia cromatográfica de degradación del MBT y se consideró un tiempo de equilibrio de acuerdo con la cinética de adsorción mostrada por el compuesto, de manera que los residuos unidos responden a una adsorción inicial irreversible, especialmente en las superficies ricas en MO, como se deduce de los valores de H.

Después de 3 ciclos de desorción desde la mayor concentración de equilibrio se logró desorber 14 % del MBT adsorbido por el AH y 43% del compuesto adsorbido en la NaSWy-Fe, lo que indica el alto grado de reversibilidad del proceso en esta última. La desorción desde un punto de equilibrio inferior produjo resultados similares. Las isothermas de desorción en la NaSWy-Fe no se ajustaron al modelo de Freundlich. También se efectuó la desorción desde la NaSWy-Fe utilizando NaOH 0.1M en lugar de CaCl₂ y en dos etapas sucesivas se logró recuperar el 83% del compuesto, lo que sugiere que la adsorción no estuvo exenta de algún tipo de interacción que involucrara la protonación inicial de la molécula, tal como se ha sugerido.

En resumen, en las superficies orgánicas el proceso de desorción parece controlado principalmente por la oclusión de las moléculas en los micro-poros, produciendo una barrera energética mayor que la correspondiente solo a las interacciones débiles antes descritas, haciendo con ello que la desorción sea un proceso cinéticamente menos favorable. El caso contrario se produce en los sustratos minerales donde el proceso queda limitado a las superficies más externas.

4.9. TERMODINÁMICA DE ADSORCIÓN DE MBT

La entalpía isostérica determinada para la adsorción del MBT en los suelos Cunco, Hualpín, Galvarino y Mapocho se muestra en la tabla 4.12.

Tabla 4.12. Calor isostérico de adsorción en función de la cantidad de MBT adsorbido (x/m) en los suelos Cunco, Hualpín, Galvarino y Mapocho

x/m ($\mu\text{g/g}$)	Cunco 10 a 20°C ΔH_i (cal/mol) ^a	Cunco 20 a 30°C ΔH_i (cal/mol) ^a	Hualpín 10 a 20°C ΔH_i (cal/mol) ^a
50.0	7349.0 ± 301.3	6610.4 ± 39.7	7101.9 ± 78.1
75.0	6113.2 ± 201.7	6877.6 ± 20.6	6690.0 ± 66.9
100.0	5404.7 ± 189.2	6882.0 ± 21.0	6426.3 ± 57.8
125.0	4514.9 ± 153.5	6888.0 ± 13.8	6261.5 ± 54.5
150.0	3888.7 ± 128.3	6892.0 ± 20.7	6047.3 ± 44.1
x/m $\mu\text{g/g}$	Galvarino 20 a 30°C ΔH_i (cal/mol) ^a	x/m $\mu\text{g/g}$	Mapocho 20 a 30°C ΔH_i (cal/mol) ^a
10.0	2275.8 ± 55.75	20.0	-1799.5 ± 2.2
20.0	2522.8 ± 66.6	40.0	-1446.7 ± 1.7
30.0	2664.0 ± 74.3	60.0	-1217.3 ± 1.2
40.0	2805.1 ± 82.75	80.0	-1040.9 ± 1.0
50.0	2858.0 ± 84.3	100.0	-917.4 ± 0.7

^a calculado a partir del error estándar en K_f (Skoog y col, 2001)

El calor isostérico (ΔH_i) resultó positivo, mostrando un proceso de adsorción de naturaleza endotérmica para todos los suelos, excepto para el Mapocho. Generalmente este carácter endotérmico se asocia a un predominio exclusivo de procesos que consumen energía, tales como las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas o la difusión molecular hacia y en el adsorbente, que favorece la penetración progresiva de las moléculas de MBT

hacia las microestructuras expansibles de las sustancias húmicas presentes en grandes cantidades en los suelos Cunco y Hualpín.

Con respecto a la tendencia en los valores de ΔH_i , se aprecia que en el suelo Cunco en el intervalo de temperatura más bajo (10 a 20°C) se produce una disminución de la energía de adsorción con la carga creciente de moléculas de adsorbato sobre la superficie, un comportamiento que inicialmente respondería a interacciones específicas con un número limitado de sitios. Con el número progresivo de moléculas que son adsorbidas en estos sitios se producirá una compresión del volumen disponible en ellos, promoviéndose interacciones intermoleculares repulsivas que dan cuenta de la disminución en la fuerza de adsorción. En el intervalo de 20 a 30°C la magnitud de la energía de adsorción prácticamente se mantuvo constante, lo que significa que el soluto tuvo una mayor facilidad para acceder a los sitios más energéticos y establecer interacciones específicas que fueron dominantes sobre otro tipo de interacciones de menor alcance. Al comparar la variación de ΔH_i de una cobertura (x/m) a otra en los suelos Cunco y Hualpín en el intervalo de 10-20°C, las diferencias encontradas pueden atribuirse a un mayor número de sitios energéticamente homogéneos que estarían disponibles en el suelo más rico en materia orgánica, incrementando con ello la ocurrencia de uniones específicas antes de que se produzcan interacciones adsorbato-adsorbato repulsivas que provocan la drástica disminución del calor de adsorción.

En el caso del suelo Galvarino se aprecia un aumento de ΔH_i con la cobertura molecular, con magnitudes inferiores a las obtenidas en los suelos volcánicos Cunco y Hualpín, lo que refleja en parte su menor capacidad de adsorción debida al pobre contenido de C orgánico y la escasez de sitios reactivos. La ocupación inicial de los sitios menos energéticos, la saturación gradual de éstos y un papel poco significativo de interacciones adsorbato-adsorbato repulsivas explicarían el ligero incremento del calor de adsorción.

Para el suelo Mapocho, el carácter exotérmico de ΔH_i da cuenta de un proceso de adsorción dominado por las interacciones adsorbato-adsorbente, con una menor influencia de aquellos procesos más demandantes de energía, como la difusión del soluto hacia y en las estructuras porosas del suelo. Aun cuando el suelo Mapocho posee un contenido de materia orgánica apreciable (4%), los resultados experimentales muestran que su composición mineralógica montmorillonítica también influyó en la adsorción, resultando un proceso global

energéticamente distinto a lo que generalmente se preve para la adsorción en suelos más orgánicos. Respecto a la tendencia con la cobertura molecular superficial, la saturación de los sitios reactivos trae consigo interacciones adsorbato-adsorbato repulsivas que explicarían la disminución gradual del calor de adsorción.

Para la NaSWy-Fe, el calor isostérico también dio cuenta del carácter exotérmico del proceso, mientras que la tendencia en las magnitudes de los valores mostró un comportamiento con características similares a las señaladas para el suelo Mapocho donde inicialmente ocurre la ocupación de los sitios más energéticos y más disponibles.

La unión de un soluto a una superficie adsorbente se ha señalado como un proceso generalmente exotérmico. En la adsorción de fluridona, McCloskey y Bayer (1987) encontraron que la energía de adsorción de este herbicida era exotérmica en la mayoría de los casos y que ΔH_i generalmente disminuía con el número de moléculas adsorbidas.

A partir del comportamiento mostrado por las isothermas de adsorción de derivados ureicos, Spurlock (1995) encontró que el coeficiente de actividad de estas moléculas variaba de acuerdo a su concentración en la fase adsorbida. De allí, sugirió que la forma no lineal de las isothermas de las fenil-ureas sustituidas obedece a una modificación en las interacciones específicas entre las moléculas y los sitios húmicos, las cuales se hacen menos dominantes conforme las interacciones adsorbato-adsorbato aumentan producto de una mayor concentración inicial de soluto. Deducen que el estudio del calor diferencial, análogo a ΔH_i , y de la entalpía molar parcial de adsorción requiere considerar el efecto de la temperatura en los coeficientes de actividad y por lo tanto en la no linealidad de las isothermas. Se conoce que la actividad de un soluto en solución es más o menos dependiente de su solubilidad y como ésta es afectada por la temperatura y el solvente, Mills y Biggar (1969) consideraron que los cambios en la actividad del soluto en solución eran fundamentales y permitían explicar cómo la fuerza conductora del proceso de adsorción puede deberse a la diferencia entre la actividad del soluto en solución y en la fase adsorbida. En sus isothermas se observó un incremento en la adsorción con un aumento de la temperatura, estableciéndose que el incremento de calor influía directamente en la solubilidad del soluto. Por otra parte, Moreale y van Bladel (1979) estudiaron la adsorción de anilina y p-cloroanilina considerando la actividad del soluto en función de la solubilidad y encontraron que el proceso se hacía marcadamente más

endotérmico con el aumento de la temperatura. Esta situación les permitió concluir que la adsorción de esas moléculas desde la solución era influenciada por las interacciones soluto-solvente.

Tabla 4.13. Calor isotérico de adsorción en función de la cantidad de MBT adsorbido (x/m) en el AH, Turba y NaSWy-Fe

x/m	AH	Turba	NaSWy-Fe
$\mu\text{g/g}$	20 a 30°C	20 a 30°C	20 a 30°C
	ΔH_i (cal mol ⁻¹) ^a	ΔH_i (cal mol ⁻¹) ^a	ΔH_i (cal mol ⁻¹) ^a
500.0	4604.6 ± 23.0	4375.2 ± 49.9	-5804.3 ± 133.5
750.0	3934.2 ± 17.7	3281.4 ± 29.2	-4763.4 ± 90.5
1000.0	3493.1 ± 14.7	2664.0 ± 20.5	-4075.3 ± 61.1
1250.0	3069.7 ± 11.4	2152.3 ± 13.8	-3652.0 ± 54.8
1500.0	2875.7 ± 10.3	1746.6 ± 9.2	-3369.6 ± 43.8

^a calculado a partir del error estándar en K_f (Skoog y col., 2001)

En las superficies orgánicas, AH y turba comerciales, la energía de adsorción resultó comparable y en ambos casos también disminuyó con el incremento de la cobertura molecular, obedeciendo a un proceso de naturaleza endotérmica, como en el caso de los suelos alofánicos de mayor contenido de materia orgánica, lo que confirma un predominio de los procesos demandantes de energía antes definidos, previa adsorción de las moléculas.

La constante de equilibrio termodinámico (K_0) y los cambios de entalpía estándar (ΔH^0), energía libre (ΔG^0) y entropía (ΔS^0) fueron determinados para la adsorción de MBT, según el modelo de Biggar y Cheung (1973). Los valores correspondientes aparecen en la tabla 4.14.

Tabla 4.14. Parámetros termodinámicos asociados con la adsorción de MBT en los suelos Cunco, Hualpín, Galvarino y Mapocho y en AH, Turba y NaSWy-Fe.

Adsorbente	T (°C)	K _f ^a cm ³ g ⁻¹	K ₀ ^a	ΔH ^{0c} (cal mol ⁻¹)	ΔG ^{0c} (cal mol ⁻¹)	ΔS ^{0c} (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
Cunco	10 ± 2	57.2 ± 1.4	1709.0 ± 104.3		-4184.1 ± 255.3	
	20 ± 1	76.1 ± 0.5	2866.4 ± 10.0	8519.0 ± 518.1	-4635.2 ± 16.2	44.9 ± 2.0
	30 ± 1	82.3 ± 0.3	3871.5 ± 27.7	3508.2 ± 514.7	-4974.4 ± 35.6	28.0 ± 2.9
Hualpín	10 ± 2	59.9 ± 1.5	1007.1 ± 26.2		-3888.7 ± 101.2	
	20 ± 1	81.1 ± 0.3	1455.2 ± 19.4	6065.6 ± 254.8	-4240.5 ± 56.5	35.2 ± 1.0
Galvarino	20 ± 1	5.7 ± 0.4	198.0 ± 1.5		-3079.1 ± 24.1	
	30 ± 1	6.2 ± 0.6	211.2 ± 13.1	1144.1 ± 67.0	-3223.0 ± 200.0	14.4 ± 0.2
Mapocho	20 ± 1	18.4 ± 0.15	575.4 ± 5.6		-3700.2 ± 35.9	
	30 ± 1	17.0 ± 0.1	503.7 ± 20.5	-2355.8 ± 99.6	-3745.1 ± 153.5	4.6 ± 0.4
NaSWy-Fe	20 ± 1	107.5 ± 7.6	2020.3 ± 263.5		-4431.2 ± 576.0	
	30 ± 1	72.3 ± 3.2	1231.5 ± 46.8	-8732.0 ± 1187.5	-4287.0 ± 163.0	-14.7 ± 4.5
AH	20 ± 1	701.7 ± 14.0	1.4 × 10 ⁵ ± 1.7 × 10 ⁴		-6909.0 ± 833.2	
	30 ± 1	848.6 ± 8.5	1.8 × 10 ⁵ ± 3.1 × 10 ⁴	4417.1 ± 927.6	-7295.5 ± 1243.9	38.6 ± 5.1
Turba	20 ± 1	338.5 ± 12.8	3.3 × 10 ⁴ ± 1.5 × 10 ³		-5807.6 ± 92.2	
	30 ± 1	426.4 ± 0.8	2.3 × 10 ⁴ ± 365	5228.8 ± 178.3	-6262.7 ± 288.6	37.9 ± 2.2

^a calculados a partir del error estándar en K_f (Skoog y col., 2001)

^c calculados a partir del error estándar en K₀.

El cambio de energía libre, ΔG^0 , para la adsorción de MBT resultó negativo en todas las superficies estudiadas, tal como corresponde a procesos que ocurren espontáneamente (Biggar y Cheung, 1973; McCloskey y Bayer, 1987; DiVincenzo y Sparks, 2001). En la mayoría de los casos el aumento de ΔG^0 con el incremento de la temperatura es consistente con procesos endotérmicos.

Los valores de ΔH^0 para la adsorción de MBT en el intervalo de 20 a 30°C en los diferentes suelos estuvieron en un rango desde 1.1 kcal mol⁻¹ para el suelo Galvarino hasta 3.5 kcal mol⁻¹ para el suelo Cunco. Estos valores se encuentran en el rango informado para los cambios de entalpía asociados a la adsorción de pesticidas en suelos (Biggar y Cheung, 1973; McCloskey y Bayer, 1987; DiVincenzo y Sparks, 2001). En el suelo Cunco se observa un aumento de ΔH^0 en el intervalo de temperatura más bajo, sin embargo, esta variación de entalpía no significa que un mecanismo de adsorción diferente esté operando, sino que describe la influencia de los diversos fenómenos demandantes de energía que determinan el proceso. Para las superficies modelo estudiadas, los valores de ΔH^0 estuvieron entre 4.4 kcal mol⁻¹ para el AH y -8.7 kcal mol⁻¹ para la NaSWy-Fe. La magnitud de ΔH^0 aparece dentro del intervalo para la adsorción de pesticidas sobre superficies montmorilloníticas (Dios-Cancela, 1990, 1992). El carácter exotérmico de la adsorción en esta superficie también coincide con lo que señala la literatura y con el comportamiento mostrado por el suelo Mapocho, cuya fracción arcilla está dominada por la montmorillonita.

La magnitud de ΔH^0 para la adsorción de MBT en los suelos y en las superficies modelo investigadas sugiere uniones mediante interacciones físicas, que se caracterizan generalmente por energías de disociación por debajo de 12 kcal mol⁻¹, a través de fuerzas de van der Waals (0-2 kcal mol⁻¹) y mediante la formación de puentes de H (4-5 kcal mol⁻¹). Otra posibilidad que se puede considerar implica un mecanismo en dos etapas, con la protonación inicial de la molécula de MBT a través del grupo carbonilo y su posterior adsorción por intercambio catiónico; en procesos de esta naturaleza se considera que la energía involucrada es similar o ligeramente mayor a aquella que se atribuye a la adsorción por fuerzas físicas (Dios-Cancela y col., 1992). Utilizando fenilureas sustituidas (fenurón, monurón y diurón) Spurlock (1995) estudió la adsorción en suelos con 1.0 y 3.4% de C orgánico y determinó el cambio de entalpía molar parcial y el calor diferencial de adsorción, con la finalidad de

conocer el cambio energético producido durante interacciones específicas que ocurren entre el adsorbato y el material polimérico húmico del suelo, a bajas concentraciones. Encontró magnitudes promedio del orden de $-12 \text{ kcal mol}^{-1}$, correspondientes a concentraciones de soluto en la fase adsorbida de alrededor de 10 mg g^{-1} C orgánico en el caso del fenurón y que se ubican dentro del intervalo informado para interacciones específicas por transferencia de carga (dador-aceptor de electrón) y puentes de H, pero que son menores que las energías típicas de un enlace químico (-36 a $-96 \text{ kcal mol}^{-1}$). Las energías descritas fueron significativamente menos exotérmicas a medida que aumentaba la concentración de soluto en la fase adsorbida y la información termodinámica resultó de acuerdo a lo informado sobre la existencia de interacciones específicas entre fenil ureas sustituidas y las sustancias húmicas. Estudiando la adsorción de pentaclorofenol en suelo, DiVincenzo y Sparks (2001) informaron valores de ΔH^0 entre -0.5 y $-2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, que también atribuyeron a interacciones superficiales específicas, como puentes de hidrógeno y transferencia de carga.

En todos los suelos y en las superficies orgánicas, los valores de ΔS^0 fueron positivos, lo que sugiere un reordenamiento molecular que resulta fundamental para el proceso de adsorción y que involucra básicamente a las moléculas de agua estructuradas alrededor del adsorbato y a aquellas que se encuentran en los sitios reactivos, desde donde son removidas cuando las moléculas de MBT se aproximan a estas superficies. En estas condiciones, el número de grados de libertad aumenta debido al paso de las moléculas de agua hacia el seno de la solución. Los valores más altos de ΔS^0 correspondieron a los suelos y superficies ricas en MO, lo que refleja la multiplicidad de interacciones del adsorbato cuando se aproxima a los distintos sitios de adsorción, con el consecuente desplazamiento y movilización de moléculas de agua después que interacciones atractivas retienen el soluto a la superficie. Tales consideraciones están en concordancia con lo expuesto por Biggar y col. (1978), McCloskey y Bayer (1987) y DiVincenzo y Sparks (2001).

Con respecto al efecto de la temperatura sobre ΔS^0 , en el suelo Cunco se obtuvo un cambio de entropía mayor en el intervalo de temperatura más bajo (tabla 4.14). Al establecerse la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción de MBT, queda implícito que éste no será favorecido con una disminución de la temperatura, por lo que una entropía mayor y positiva a bajas temperaturas, que refleja una mayor cantidad de moléculas en solución que en la fase

adsorbida, resulta consistente con los hechos, tal como se ha informado para la adsorción de fluridona en suelos (McCloskey y Bayer, 1987).

En el caso de la NaSWy-Fe, el cambio de entropía negativo se produce debido a que las moléculas de MBT adsorbidas sobre la superficie del mineral, alcanzan un estado más ordenado que aquel que presentaban en solución, dando lugar a interacciones más dirigidas, producto de la menor complejidad de la superficie y del hecho que no se produce adsorción en los espacios intercapa del mineral. En estas circunstancias se produce una disminución en los grados de libertad translacional, rotacional y vibracional de la molécula, que conlleva a un cambio de entropía negativo, tal como se ha informado para la adsorción de cianazina en montmorillonita (Dios-Cancela y col., 1990).

4.10. CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE MBT

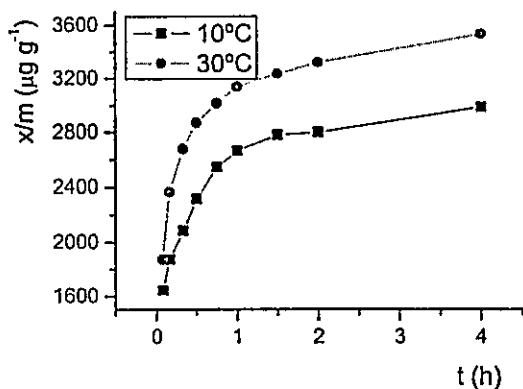


Figura 4.31. Cinética de adsorción de MBT en AH

La cinética de adsorción de MBT en el AH se muestra en la figura 4.31. Se aprecia una rápida adsorción durante los primeros minutos, seguida por un proceso más lento que alcanza un equilibrio aparente dentro de las 2 horas. Los datos se ajustaron al modelo hiperbólico propuesto por Biggar y col., (1978) para la adsorción de picloram y paration en

suelos y que ha sido utilizado por Jamet (1988), Dios-Cancela y col (1990, 1992) y Báez y col. (2001).

La reacción fue de segundo orden, con una constante de velocidad, k , que da cuenta de un proceso de adsorción lento, según se desprende de los valores a 10°C y 30°C , 5.678×10^{-7} y $8.532 \times 10^{-7} (\text{ug g}^{-1})^{-1} \text{s}^{-1}$, respectivamente. La difusión de las moléculas del herbicida hacia el interior de la matriz polimérica porosa del ácido húmico controla la retención del MBT. Procesos lentos y controlados por difusión hacia el interior de la MO han sido atribuidos a la adsorción de compuestos como la anilina (Moreale y van Bladel, 1979) y la cianazina (Dios-Cancela y col., 1990). La adsorción de MBT en suelos alofánicos y no alofánicos entregó constantes de velocidad consideradas bajas ($0.27-1.5 \times 10^{-4} [\text{ug g}^{-1}]^{-1} \text{s}^{-1}$), y que se atribuyeron al efecto combinado de procesos lentos de difusión y adsorción (figura 4.32) (Báez y col., 2001).

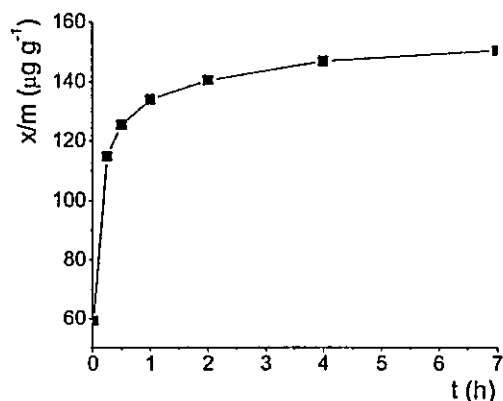


Figura 4.32. Cinética de adsorción en suelo alofánico

4.11. DEGRADACIÓN DE MBT

El MBT tiene un tiempo de residencia muy prolongado después de ser aplicado en el suelo, resultando estable y resistente a la descomposición (Führ y Mittelstaedt, 1980; Cheng y Führ, 1976). Se han informado vidas medias de 1 a 2 meses, sin embargo también se ha descrito que cantidades variables del compuesto son mineralizadas a $^{14}\text{CO}_2$ después de 4

meses, dependiendo de factores tales como la textura del suelo, contenidos de MO y posibles enmiendas orgánicas que influyen sobre los procesos microbianos a los que se atribuye la degradación.

Durante el período de 55 días de incubación y bajo las condiciones experimentales de este trabajo no se observó ninguna evidencia de degradación del MBT en los dos suelos estudiados (Hualpín y Mapocho). Se trabajó a dos temperaturas de incubación, 20 y 30°C y dos condiciones de humedad, 50 y 100% de la capacidad máxima de retención de agua de cada uno de los suelos. En la literatura citada para la aplicación del modelo de predicción de lixiviación PESCOL la obtención de las constantes de degradación se realiza a través de experiencias de incubación muy similares a las desarrolladas en el presente trabajo. Sin embargo, teniendo en cuenta que las condiciones que promueven la degradación de un compuesto tan estable como el MBT son de naturaleza muy variada, probablemente este tipo de estrategia presente algún inconveniente, sobretodo debido a una simulación inexacta de las condiciones que se encontrarán en una columna. Sobre esta base se realizó una experiencia que permitiera comprobar si efectivamente la degradación de MBT estaba influenciada por las características de flujo continuo de agua, como las que ocurren en las experiencias de lixiviación. Para ello se usaron tres columnas con suelos de diferente contenido de materia orgánica, incluyendo los suelos Mapocho y Hualpín, además de un suelo de la V Región (Pocuro, 1.7 % MO, $K_f = 6.5$) las que fueron irrigadas durante 20 días. Posteriormente se procedió al corte de las columnas en tres secciones para su análisis mediante HPLC-DAD. En el suelo Mapocho se detectaron dos productos de degradación (Deg-1 y Deg-2) en las tres secciones de la columna, siendo de mayor importancia un producto de carácter menos polar que el MBT aun cuando ambos migraron hasta el último tercio de la columna. En el suelo Hualpín ambos fueron completamente retenidos en el corte superior. Por último, en el suelo Pocuro fue más relevante la aparición de un compuesto de naturaleza más polar, sin exclusión del otro producto, y con la mayor migración de los tres compuestos hacia el extremo de la columna. Los resultados se ilustran en la figura 4.33.

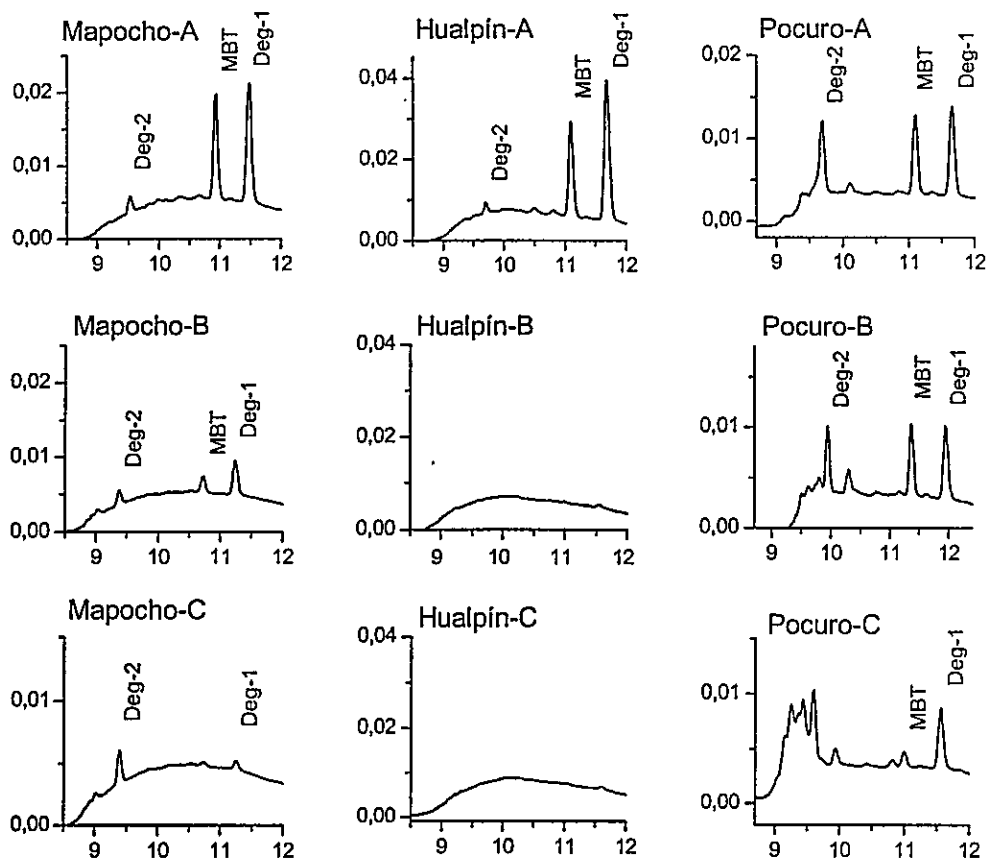


Figura 4.33. Cromatogramas de MBT y productos de degradación en suelos

Estos resultados se presentan con un carácter solo ilustrativo no permitiendo el cálculo de la constante de degradación de MBT pues el seguimiento del proceso día a día implicaría la destrucción de una columna en cada ocasión y además está implícito el fenómeno de la lixiviación. Al realizar un balance de masas se recuperó un 76% en el suelo Pocuro, un 66 % en el suelo Mapocho y un 77 % en el suelo Hualpín. En este último prácticamente todo el MBT se encontró en la capa superior, situación que ha sido también descrita para otros suelos con contenidos de materia orgánica muy inferiores (Romero y col., 1997). A partir de la forma como se desplazó el MBT se puede concluir que su movilidad estuvo directamente relacionada con la capacidad de adsorción descrita para cada suelo.

Los antecedentes anteriores permiten señalar que para este compuesto se pueden dar las condiciones que permitan su lixiviación, especialmente en suelos que muestren una baja capacidad de adsorción.

Ante el inconveniente de calcular una constante de degradación útil para la aplicación del modelo PESCOL, se procedió a calcular el índice de predicción de lixiviación de GUS (Groundwater Ubiquity Score) (Gustafson, 1989), definido en función de la vida media del compuesto en días y del valor de K_{OC} ($GUS = \log t_{1/2} \times (4 - \log K_{OC})$). Para ello se emplearon los valores extremos de K_{OC} encontrados para los suelos estudiados en el presente trabajo (477, para el suelo Galvarino y 1016 para el suelo Cunco) y se consideraron dos valores de vida media, el primero descrito en la literatura (135 días) y el segundo, el valor aproximado que se obtendría de la experiencia de lixiviación antes mencionada (50 días). Combinando el valor más bajo de K_{OC} con el mayor valor de vida media, la condición más favorable para la lixiviación, se obtiene un índice de 2.8. Al combinar el más alto valor de K_{OC} y el menor valor de vida media el índice alcanzado es 1.7. El primero se encuentra en el límite a partir del cual se considera a un compuesto como lixiviable. El segundo se encuentra cerca del límite inferior para considerar un compuesto como de transición entre los lixiviables y no lixiviables. La distribución de datos de frecuencia de detección de diferentes compuestos empleando el criterio de clasificación según este índice ha mostrado que existe un grado razonable de exactitud de la región de transición entre pesticidas con frecuente detección y aquellos cuya detección en aguas no es común (Jury y col., 1987).

Finalmente, al tratar de obtener una curva de lixiviación teórica a través del modelo PESCOL, con una constante de degradación = 0 y el K_f y n_f del suelo Mapocho (0.77 y 17,

respectivamente), junto a los parámetros que definían la columna de suelo ya caracterizada en la experiencia de 2,4-D, se verificó la limitación en la predicción cuando los valores de K_f exceden el valor 5. En las experiencias de aplicación del modelo descritas en la literatura, si bien no se señala esta limitación, los valores de K_f empleados siempre han sido de un orden muy inferior (0.035-2.30) (Taboada y col, 1994, Romero y col. 1996) a los encontrados en cualquiera de los suelos utilizados en este trabajo.

CONCLUSIONES

- Los suelos chilenos utilizados en este estudio mostraron una capacidad de adsorción mayor para MBT que para 2,4-D. Asimismo, las constantes de adsorción fueron mucho mayores que las que aparecen en la literatura para suelos de origen volcánico. En el suelo con mayor contenido de materia orgánica se produjo la máxima adsorción de ambos herbicidas.
- La participación de la fracción arcilla en la adsorción de MBT quedó confirmada en los suelos Mapocho y Galvarino, con los contenidos de materia orgánica más bajos y con altos contenidos de arcilla del tipo 2:1 y 1:1, respectivamente.
- El análisis de correlación simple entre la capacidad de adsorción evaluada según la constante de Freundlich y el %C demostró la gran influencia que ejerce un contenido elevado de materia orgánica en la adsorción de MBT y de 2,4-D.
- Como coeficientes empíricos K_{OC} y K_{Fe} brindan una información restringida que puede ser significativa siempre que se interprete con cuidado y en función de evidencia experimental adicional, sobre todo cuando existen contenidos muy bajos de materia orgánica, a la que generalmente se asigna el papel más preponderante en la adsorción de plaguicidas en los suelos.
- El MBT se adsorbió en la montmorillonita sódica, no así el 2,4-D. Por su parte, este herbicida ácido sí se adsorbió en la ferrihidrita, mientras que no ocurrió igual con el MBT. Ninguno de los dos se adsorbió en el alofán sintético enriquecido en silicio.
- El ácido húmico exhibió la mayor capacidad de adsorción de MBT entre las superficies, resultando el proceso altamente irreversible según la experiencia de desorción. En el caso del 2,4-D la ferrihidrita mostró la mayor capacidad de adsorción, con un grado de reversibilidad total.

- Un pesticida aniónico como el 2,4-D se adsorberá en una superficie mineral de carga variable a un pH en el cual ésta contenga sitios reactivos cargados positivamente. Una disminución del pH del medio producirá una variación en la proporción de las formas disociada y no disociada del ácido, aumentando la adsorción.
- El recubrimiento del alofán férrico con ácidos húmicos tuvo un efecto contrario al comparar la adsorción de ambos herbicidas: provocó una disminución en el caso del 2,4-D y un aumento en el MBT.
- Las isotermas de adsorción de MBT en todas las superficies montmorilloníticas exhibieron coeficientes $n_f > 1$. Con el 2,4-D, la montmorillonita férrica mostró un coeficiente próximo a la unidad. En los suelos con mayor contenido de materia orgánica se observa una tendencia al aumento de n_f con la destrucción parcial de ésta.
- El uso de la NaSWy pura fue significativo para confirmar la nula adsorción de 2,4-D en el suelo Mapocho, dominado por una fracción arcilla montmorillonítica. Con esto se manifiesta el papel relevante que puede tener la incorporación de modelos de los componentes individuales de un suelo para elucidar el papel que pueden tener en la adsorción. Asimismo, la adsorción de MBT en la montmorillonita sódica confirmó la participación activa de esta fracción arcilla en el proceso, previéndose una contribución más relevante en la medida que el contenido de materia orgánica del suelo sea menor. Esta situación tuvo una notable influencia cuando se probó el grado de ajuste a un modelo lineal para correlacionar el contenido de materia orgánica y la capacidad de adsorción.
- El valor del pH real en una superficie adsorbente, como ocurre en las proximidades de la montmorillonita, permite una mejor interpretación de los mecanismos de adsorción, incluyendo procesos químicos que conducen al aumento de la misma.
- La adsorción en superficies montmorilloníticas es función de su gran área superficial y de su estructura laminar (2:1), la que expone una mayor cantidad de grupos reactivos

silanol. También son relevantes las propiedades de solubilidad y de polaridad del adsorbato, pues definirán interacciones más específicas o menos específicas con una superficie siloxano descrita como altamente hidrofóbica.

- Las interacciones que fueron comunes a la adsorción de MBT y 2,4-D son de naturaleza física y mediadas por fuerzas débiles del tipo puentes de H, puentes de agua, puentes catiónicos, fuerzas de van der Waals y atracciones hidrofóbicas. También se concluyó respecto a la posibilidad de adsorción de MBT por protonación e intercambio catiónico y se hizo evidente un papel preponderante de las interacciones electrostáticas en la retención de 2,4-D.
- El estudio por difracción de rayos-X reveló que ninguno de los dos herbicidas se adsorbe en los espacios intercapa del mineral montmorillonítico. Por otra parte, la información espectroscópica por IR fue valiosa para confirmar, mediante el desplazamiento o la desaparición de las bandas de grupos funcionales, la participación activa de estos en la adsorción.
- La velocidad total de reacción para el 2,4-D en la montmorillonita férrica fue mayor que en el ácido húmico. Sin embargo, los valores describieron procesos relativamente lentos tal como ocurrió con la adsorción de los plaguicidas en los suelos. Igualmente con el MBT, donde la velocidad global del proceso fue menor en el ácido húmico, comparado con los valores obtenidos en suelos.
- La importancia de la estructura de la materia orgánica en la formación de residuos unidos de 2,4-D a través de su intrincada red porosa quedó de manifiesto por las limitaciones encontradas al usar diferentes mezclas extractantes durante el desarrollo del método de extracción, para el estudio de su degradación en suelos.
- La resistencia a la desorción está influenciada directamente por el tipo de interacción presente en el mecanismo de retención de la molécula. Así, interacciones físicas débiles con la superficie, como las descritas para el MBT y 2,4-D, facilitarán la

desorción. No obstante, hay que considerar las características de cada adsorbente, en términos de su naturaleza hidrofóbica, porosidad y estructura laminar, cualidades que pueden concederle sitios de adsorción inaccesibles al agente desorbente.

- El cambio de energía libre (ΔG^0) para la adsorción de ambos herbicidas fue negativo en todos los suelos y superficies estudiadas, como ocurre para los procesos espontáneos. El cambio de entalpía (ΔH^0) solo resultó negativo para la adsorción del MBT en el suelo Mapocho, conduciendo al cambio de entropía (ΔS^0) más bajo entre los suelos. En cuanto a las superficies, ΔH^0 fue negativo para la adsorción de 2,4-D en ferrihidrita y montmorillonita férrica, mientras que para el MBT solo fue negativo en esta última. Esto condujo a valores de entropía negativos para el 2,4-D en la ferrihidrita y MBT en la montmorillonita férrica, describiéndolos como los sistemas más estables. Considerando las magnitudes de ΔH^0 en todos los sistemas estudiados, estas oscilaron entre 1.1 y 9.7 kcal mol⁻¹ en los suelos y entre 2.0 y 8.7 kcal mol⁻¹ en las superficies. Todo ello indica una adsorción mediada por interacciones físicas débiles.
- La entalpía isostérica proveyó un argumento confiable con respecto a la influencia que las interacciones soluto-solvente pueden ejercer en la salida del soluto desde la solución, pues se observó un efecto distinto de la variación de la energía de adsorción (ΔH_i ; positivos y negativos) con el número de moléculas que dejaban el seno de la solución para alcanzar los sitios de adsorción. Al comparar la tendencia de ΔH_i en suelos y superficies modelo se puede destacar que en estas últimas, a partir de los recubrimientos más bajos la entalpía isostérica reflejó más concretamente las interacciones adsorbato-adsorbente, como lo demuestra la naturaleza exotérmica de las interacciones ferrihidrita-2,4-D y montmorillonita férrica-MBT.
- La degradación de 2,4-D fue descrita adecuadamente por un modelo cinético de primer orden. Por otra parte, aunque para el MBT no se produjo degradación en las condiciones experimentales usadas, si se comprobó su degradación en columnas, bajo condiciones de flujo constante de agua.

- Según el experimento de lixiviación de 2,4-D en el suelo Mapocho, este compuesto presenta una gran movilidad y por lo tanto mayor probabilidad de alcanzar las aguas subterráneas. El modelo computacional aplicado para explicar la lixiviación de 2,4-D y MBT en columnas de suelo, con una velocidad de flujo de agua uniforme, parece ser adecuado solo cuando se trata de suelos con una capacidad de adsorción relativamente baja, no así en suelos con un elevado contenido de materia orgánica y una lenta tasa de degradación.

- Las aproximaciones a los mecanismos que se presentan y que ayudan a precisar cómo ocurre la adsorción representan un promedio del conjunto de fenómenos que ocurren simultáneamente en una superficie como el suelo, cuya propiedad más sobresaliente es su gran heterogeneidad.

- El cálculo de algunos parámetros termodinámicos y el estudio en superficies modelo permitió una mejor aproximación a la interpretación integral del proceso de adsorción de estos compuestos en el suelo, un sistema donde la evidencia de mecanismos específicos es escasa y normalmente está planteada a partir de las propiedades químicas del compuesto, la composición mineralógica de la superficie y un coeficiente que sólo da cuenta de su capacidad de adsorción. El enfoque utilizado en esta investigación asumió como eje central las interacciones específicas que se desarrollan en una superficie más pura y menos compleja que los suelos, sin desconocer las limitaciones de los modelos matemáticos aplicados, por lo que las características particulares de cada fenómeno asociado con la retención de los dos herbicidas en estudio han sido descritas con mayor pertinencia.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ahumada, I. 1990. Retención y distribución de Cu y Cd en suelos: efecto del potencial redox y de la presencia de fosfato. Tesis para optar al grado de Magíster en Química. Universidad de Chile.
2. Ahumada, I. y E. Schalscha. 1995. Efecto de la sorción de fosfatos sobre la sorción de cadmio y cobre en suelos. *Agrochimica*. 39:101-110.
3. Arnold, J. y W. Farmer. 1979. Exchangeable cations and picloram sorption by soil and model adsorbents. *Weed Sci.*, 27:257-262.
4. Báez, M., Aponte, A. y F. Sánchez-Rasero. 2003. Microwave-assisted solvent extraction of the herbicide methabenzthiazuron from soils and some soil natural organic and inorganic constituents. Influence of environmental factors on its extractability. *Analyst*, 128. (DOI: 10.1039/b312288c).
5. Báez, M.E., Rodríguez, M., Lastra, O., de la Colina, C. y F. Sánchez-Rasero. 1996. Residuos de plaguicidas en aguas superficiales de la V Región de Chile. Estudio Prospectivo. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 41:271-276.
6. Báez, M.E., Rodríguez, M., Vilches, P. y E. Romero. 2001. Adsorption of methabenzthiazuron on six allophanic and nonallophanic soils: effect of organic matter amendment. *J. Environ. Sci. Health, B*.36: 95-105.
7. Bailey, G., White, J. y T. Rothberg. 1968. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32:222-234.
8. Baskaran, S., Bolan, N., Rahman, A. y R. Tillman. 1996. Pesticide sorption by allophanic and non-allophanic soils of New Zealand. *New Zealand J. Agric. Res.* 39:297-310.
9. Benoit, P., Barriuso, E. y G. Soulas. 1996. Degradation of 2,4-D, 2,4-dichlorophenol, and 4-chlorophenol in soil after sorption on humified and nonhumified organic matter. *J. Environ. Qual.* 28:1127-1135.
10. Besoain, E. 1985. Los Suelos. Capítulo I. En: *Suelos volcánicos de Chile*. INIA (J. Tosso, ed.); pp.25-106.
11. Besoain, E. y G. Sepúlveda. 1991. Minerales de arcilla en Andepts del centro-sur de Chile. XIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo (San Carlos de Bariloche-Provincia de Río Negro). *Actas*, 178:191.

12. Biggar, J. y D.R. Nielsen. 1962. Miscible Displacement: II. Behavior of tracers. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26:125-128.
13. Biggar, J.W. y M. W. Cheung. 1973. Adsorption of picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) on Panoche soils: A thermodynamic approach to the adsorption mechanism. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37, 863-868.
14. Biggar, J., Mingelgrin, U. y M. Cheung. 1978. Equilibrium and kinetics of adsorption of picloram and parathion with soils. *J. Agric. Food Chem.*, 26:1306-1312.
15. Black, C.A. 1965: Methods of soil analysis. In: American Society of Agronomy monograph, 9 p.
16. Boesten, J.J. y A.M. van der Linden. 1991. Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. *J. Environ. Qual.*, 20:425-435.
17. Bolan, N. y S. Baskaran. 1996. Biodegradation of 2,4-D herbicide as affected by its adsorption-desorption behaviour and microbial activity of soils. *Aust. J. Soil Res.* 34:1041-1053.
18. Borisover, M. y E. Graber. 1998. Organic compound sorption enthalpy and sorption mechanisms in soil organic matter. *J. Environ. Qual.*, 27:312-317.
19. Brumhard, B., Führ, F. y W. Mittelstaedt. 1987. Leaching behaviour of aged pesticides: standardized soil column experiments with ^{14}C -metamitron and ^{14}C -methabenzthiazuron. *British Crop Protection Conference-Weeds*. pp.585-592.
20. Budzinski, H., Letellier, M., Garrigues, P. y K. LeMenach. 1999. *J. Chromatogr. A.* 837:187-200.
21. Buol, S., Hole, F. y R. McCracken. 1998. Génesis y clasificación de suelos. Editorial Trillas, México, D.F.
22. Carter, D., Heilman, M. y C.L. Gonzales. (1965). Ethylene glycol monoethyl eter for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.* 100:356-360.
23. Celis, R., Cox, L., Hermosin, M. y J. Cornejo. 1997. Sorption of thiazafluron by iron- and humic acid-coated montmorillonite. *J. Environ. Qual.*, 26:472-479.
24. Celis, R., Hermosin, M., Cox, L. y J. Cornejo. 1999. Sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulating naturally occurring soil colloids. *Environ. Sci. Technol.* 33:1200-1206.

25. Cox, L., Hermosin, M. y J. Cornejo. 1995. Adsorption mechanisms of thiazafluron in mineral soil clay components. *Eur. J. Soil Sci.* 46:431-438.
26. Cox, L, Walker, A., Hermosin, M. y J. Cornejo. 1996. Measurement and simulation of the movement of thiazafluron, clopyralid and metamitron in soil columns. *Weed Research.* 36:419-429.
27. Cox, L., Koskinen, W. y P. Yong Yen. 1997. Sorption-desorption of Imidacloprid and its metabolites in soils. *J. Agric. Food Chem.* 45:1468-1472.
28. Celis, R., Hermosin, M. y J. Cornejo. 2000. Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *J. Agric. Food Chem.* 48:93-99.
29. Cuadros, L., García, A., Jiménez, C. y M. Román Ceba. 1993. Estimation of performance characteristics of an analytical method using the data set of the calibration experiment. *Anal. Lett.* 26:1243-1258.
30. Cheng, H. y F. Fürh. 1976. Extraction of methabenzthiazuron from the soil. *J. Agric. Food Chem.*, 24:421-424.
31. Chiou, C., Kile, D. y D. Rutherford. 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: potential sources of the sorption nonlinearity. *Environ. Sci. Technol.*, 34:1254-1258.
32. Chiou, C. y D. Kile. 1998. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 32:338-343.
33. Chiou, C., Lee, J. y S. Boyd. 1990. The surface area of soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 24:1164-1166.
34. De Amarante, O., Brito, N., dos Santos, T., Nunes, G. y M. Ribeiro. 2003. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis. *Talanta.* 60:115-121.
35. Dios-Cancela, G., Romero, E. y F. Sánchez-Rasero. 1990. Adsorption of cynazine on peat and montmorillonite clay surfaces. *Soil Sci.* 150:836-843.
36. Dios-Cancela, G., Romero, E. y F. Sánchez-Rasero. 1992. Carbendazim adsorption on montmorillonite, peat and soils. *J. Soil Sci.* 43:99-111.

37. DiVincenzo, J. P. y D. L. Sparks. 2001. Sorption of the neutral and charged forms of pentachlorophenol on soil: evidence for different mechanisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 40:445-450.
38. Escudey, M., Díaz, P., Foerster, J. y G. Galindo. 1995. Equilibrios de intercambio catiónico binarios (K, Ca, Mg, Zn) en aluminosilicatos sintéticos. Efecto de los recubrimientos de Fe y de materia orgánica. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 40:383-392.
39. Escudey, M., Galindo, G. y J. Ervin. 1986. Effect of iron oxide dissolution treatment on the isoelectric point of allophanic soils. *Clay Clay Miner.*, 34: 108-110.
40. Evangelou, V.P. 1998. Environmental soil and water chemistry: principles and applications. John Wiley & Sons, Inc., New York.
41. Farmer, W. y J. Ahlrichs. 1969. Infrared studies of the mechanism of adsorption of urea- d_4 , methylurea- d_3 and 1,1-dimethylurea- d_2 by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:254-258.
42. Frenkel, M. 1974. Surface acidity of montmorillonites. *Clay Clay Miner.* 22:435-441.
43. Fürh, F. y W. Mittelstaedt. 1980. Plant experiments on the bioavailability of unextracted [carbonyl- ^{14}C] methabenzthiazuron residues from soil. *J. Agric. Food Chem.*, 28:122-125.
44. Galindo, G., Foerster, J., Díaz, P. y M. Escudey. 1992. Determinación del punto isoeléctrico en suelos derivados de materiales volcánicos y sus fracciones. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 37:315-322.
45. Giles, C., MacEwan, T., Nakhwa, S. y D. Smith. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3:3973-3993.
46. Goettfert, J., Parlar, H. y F. Korte. 1978. Microbial transformation of [^{14}C] methabenzthiazuron by the soil fungus *Hypocrea Cf. pilulifera* Webster St. Con: isolation, identification, and characterization of some metabolites from the chloroform extract. *J. Agric. Food Chem.*, 26:6428-632.
47. González, J. y L. Ukrainczyk. 1996. Adsorption and desorption of nicosulfuron in soils. *J. Environ. Qual.*, 25:1187-1192.
48. González, S. 2003. Estado de la contaminación de los suelos en Chile. <http://www.usach.cl/ima/cap11.htm> [18 de mayo 2003].

49. Grover, R. 1977. Mobility of dicamba, picloram and 2,4-D in soil columns. *Weed Sci.*, 25:159-162.
50. Grover, R. y A. Smith. 1974. Adsorption studies with the acid and dimethylamine forms of 2,4-D and dicamba. *Can. J. Soil Sci.*, 54:179-186.
51. Gustafson, D.I. 1989. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.* 8:330-357.
52. Haberhauer, G., Pfeiffer, L. y M. Gerzabek. 2000. Influence of molecular structure on sorption of phenoxyalkanoic herbicides on soil and its particle size fractions. *J. Agric. Food Chem.* 48:3722-3727.
53. Haderlein, S. y R. Schwarzenbach. 1993. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 27:316-326.
54. Haderlein, S., Weissmahr, K. y R. Schwarzenbach. 1996. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 30:612-622.
55. Hance, R.J. 1965. The adsorption of urea and some of its derivatives by a variety of soils. *Weed Res.*, 5:98-107.
56. Helling, C.S., Kearney, P.C. y M. Alexander. 1971. Behaviour of pesticides in soil. *Adv. Agr.* 23: 147-240.
57. Hermosin, M.C. y J. Cornejo. 1993. Binding mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays. *J. Environ. Qual.* 22:325-331.
58. Hogendoorn, E., Huls, R., Dijkman, E. y R. Hoogerbrugge. 2001. Microwave assisted solvent extraction and coupled-column reversed-phase liquid chromatography with UV detection. Use of an analytical restricted-access-medium column for the efficient multi-residue analysis of acidic pesticides in soils. *J. Chromatogr. A.* 938:23-33.
59. Hundal, L., Thompson, M., Laird, D. y A. Carmo. 2001. Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environ. Sci. Technol.*, 35:3456-3461.
60. Jamet, P. 1988. Etude quantitative de l'adsorption et de la désorption de l' UKJ-1506 dans le sol. *Agronomie.* 8 :227-235.
61. Johnson, R.M. y Sims J.T. 1993. Influence of surface and subsoil properties on herbicide sorption by Atlantic coastal plain soils. *Soil Sci.* 155:339-348.

62. Johnson, W.G., Lavy, T. y E. Gbur. 1995a. Sorption, mobility, and degradation of triclopyr and 2,4-D on four soils. *Weed Sci.* 43:678-684.
63. Johnson, W.G., Lavy, T. y E. Gbur. 1995b. Persistence of triclopyr and 2,4-D in flooded and nonflooded soils. *J. Environ. Qual.* 24:493-497.
64. Jury, W., Focht, D. and W. Farmer. 1987. Evaluation of pesticide groundwater pollution potential from standard indices of soil-chemical adsorption and biodegradation. *J. Environ. Qual.*, 16:422-428.
65. Karvonen, T. 2001. Electronic book: Soil and groundwater hydrology: basic theory and application of computational methods. Distributed via internet: <http://www.water.hut.fi/~tkarvone/> [8 de marzo 2003].
66. Khan, S. 1974. Adsorption of linuron by montmorillonite. *J. Soil Sci.* 54:235-237.
67. Khan, S. 1973. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of 2,4-D and picloram on humic acid. *Can. J. Soil Sci.*, 53:429-434.
68. Kung, K. y M. McBride. 1989. Adsorption of para-substituted benzoates on iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53:1673-1678.
69. Leone, P., Gennari, M. Negre, M. y V. Boero. 2001. Role of ferrihydrite in adsorption of three imidazolinone herbicides. *J. Agric. Food Chem.*, 49:1315-1320.
70. Liu, L., Cibes-Viade, H. y F. Koo. 1970. Adsorption of ametryne and diuron by soils. *Weed Sci.*, 18:470-474.
71. McBride, M.B. 1994. *Environmental chemistry of soils.* Oxford University Press. NY.
72. McCloskey, W. y D. Bayer. 1987. Thermodynamics of fluoridone adsorption and desorption on three California soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:605-612.
73. Mills, A. y J. Biggar. 1969. Solubility-temperature effect on the adsorption of gamma- and beta-BHC from aqueous and hexane solutions by soil materials. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33:210-216.
74. Mittelsstaedt, W., Still, G., Dürbekk, H. y F. Führ. 1977. Extraction and identification of the major metabolites of [carbonyl-¹⁴C] methabenzthiazuron after degradation in the soil. *J. Agric. Food Chem.* 25:908-912.
75. Molins, C., Hogendoorn, E., Heusinkveld, H.A., Van Zoonen y R. Baumann. 1997. Microwave assisted solvent extraction (MASE) of organochlorine pesticides from soil samples. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 68 :155-169.

76. Mora, M., Escudey, M. y G. Galindo. 1994. Síntesis y caracterización de suelos alofánicos. *Bol. Soc. Chil. Quím.* 39: 237-247.
77. Moreale, A. y R. van Bladel. 1979. Soil interactions of herbicide-derived aniline residues: a thermodynamic approach. *Soil Sci.* 127: 1-9.
78. Moreale, A. y R. van Bladel. 1980. Behavior of 2,4-D in Belgian soils. *J. Environ. Qual.*, 9:627-632.
79. Moreau-Kervévan, C. y C. Mouvet. 1998. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *J. Environ. Qual.*, 27:46-53.
80. Mortland, M. y W. Meggitt. 1966. Interaction of ethyl-N, N-di-n-propylthiolcarbamate (EPTC) with montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.*, 14:126-129.
81. Murray, M. y J. Hall. 1989. Sorption-desorption of dicamba and 3,6-dichlorosalicylic acid in soils. *J. Environ. Qual.*, 18:51-57.
82. Nkedi-Kizza, P., Rao, P. y J. Johnson. 1983. Adsorption of diuron and 2,4,5-T on soil particle-size separates. *J. Environ. Qual.*, 12:195-197.
83. O'Connor, G. y J. Anderson. 1974. Soil factors affecting the adsorption of 2,4,5-T. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 38: 433-436.
84. Ou, Li-Tse. 1984. 2,4-D degradation and 2,4-D degrading microorganisms in soils. *Soil Sci.* 137:100-107.
85. Parfitt, P., Furkert, R. y T. Henmi. 1980. Identification and structure of two types of allophane from volcanic ash soils and tephra. *Clay Clay Miner.* 28:328-334.
86. Patsias, J., Papadakis, E. y E. Papadopoulou-Mourkidou. 2002. Analysis of phenoxyalkanoic acid herbicides and their phenolic conversion products in soil by microwave assisted solvent extraction and subsequent analysis of extracts by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* 959:153-161.
87. Peck, D., Corwin, D. y W. Farmer. 1980. Adsorption-desorption of diuron by freshwater sediments. *J. Environ. Qual.*, 9:101-106.
88. Pignatello, J. y B. Xing. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1-11.
89. Ping, C., Cheng, H. y B. McNeal. 1975. Variations in picloram leaching for several soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39 :470-473.
- 90.

91. Rochette, E., Harsh, J. y H. Hill. 1996. Soil component interactions with 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under supercritical fluid conditions. *Environ. Sci. Technol.* 30:1220-1226.
92. Rochette, E., Harsh, J. y H. Hill. 1998. Supercritical fluid extraction of 2,4-D from soils: pH and organic matter effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:602-610.
93. Romero, E., Sánchez-Rasero, F., Peña, A., de la Colina, C. y G. Dios-Cancela. 1996. Bentazone leaching in Spanish soils. *Pestic. Sci.*, 47:7-15.
94. Romero, E., Barofouse, M., Rasero, F., Peña, A., de la Colina, C. y G. Dios-Cancela. 1997. Fate of methabenzthiazuron in calcareous soils from southeastern Spain. *J. Environ. Qual.*, 26:466-471.
95. Rouchad, J., Roucourt, P., Van Himme, M., Benoit, F., Ceustermans, N., Gillet, J., Plumier, W. y G. Vulsteke. 1988. Metabolism of methabenzthiazuron in the soil of pea crops. *J. Agric. Food Chem.*, 36:642-645.
96. Sadzawka, A., Grez, R., Mora, M., Saavedra, N., Carrasco, M.A. y C. Rojas. 2000. Métodos de análisis recomendados para los suelos chilenos. Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Serie La Platina No 16.
97. Sadzawka, M.A. y A. Carrasco. 1985. Capítulo 4. En: Suelos volcánicos de Chile. INIA (J. Tosso, ed.); pp. 337-432.
98. Sadzawka, A. y L. Porte. 1985. Aluminio activo y hierro en suelos volcánicos. *Agricultura Técnica.* 45:329-334.
99. Saltzman, S. y S. Yariv. 1975. Infrared study of the sorption of phenol and p-nitrophenol by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 39:474-479.
100. Sannino, F., Violante, A. y L. Gianfreda. 1997. Adsorption-desorption of 2,4-D by hydroxy aluminum montmorillonite complexes. *Pestic. Sci.* 51:429-435.
101. Schnitzer, M., Ripmeester, J. y H. Kodama. 1988. Characterization of the organic matter associated with a soil clay. *Soil Sci.* 145:448-454.
102. Senesi, N. y C. Testini. 1983. Spectroscopic investigation of electron donor-acceptor processes involving organic free radicals in the adsorption of substituted urea herbicides by humic acids. *Pestic. Sci.*, 14:79-89.
103. Senesi, N. y C. Testini. 1980. Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acids. *Soil Science.* 130:314-320.

104. Shaw, L. y R. Burns. 1998. Biodegradation of 2,4-D in a noncontaminated grassland soil profile. *J. Environ. Qual.* 27: 1464-1471.
105. Sheng, G., Johnston, C., Teppen, B. y S. Boyd. 2001. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food Chem.*, 49:2899-2907.
106. Singh, B.R. 1984. Sulfate sorption by acid forest soils: 2. Sulfate adsorption isotherms with and without organic matter and oxides of aluminum and iron. *Soil Sci.*, 138: 294-297.
107. Skoog, D., West, D., Holler, J. y S. Crouch. 2001. *Química Analítica*. 7ª Edn. McGraw-Hill. México.
108. Smith, A. y A. Aubin. 1994. Loss of enhanced biodegradation of 2,4-D and MCPA in a field soil following cessation of repeated herbicide applications. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 53:7-11.
109. Smith, A. y A. Aubin. 1991. Metabolites of [¹⁴C]-2,4-dichlorophenoxyacetic acid in Saskatchewan soils. *J. Agric. Food Chem.*, 39:2019-2021.
110. Sposito, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press Inc. USA.
111. Spurlock, F. y J. Biggar. 1994. Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, 28:996-1002.
112. Spurlock, F.C. 1995. Estimation of humic-based sorption enthalpies from nonlinear isotherm temperature dependence: theoretical development and application to substituted phenylureas. *J. Environ. Qual.*, 24:42-49.
113. Stevenson, F.J. 1972. Reviews and analyses. Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. Environ. Quality*, 1:333-343.
114. Su, Ch., Harsh, J. y P. Bertsch. 1992. Sodium and chloride sorption by imogolite and allophanes. *Clay Clay Miner.*, 40: 280-286.
115. Taboada, E., Dekker, A., van Kammen-Polman, A., Smelt, J., Boesten, J.J. y M. Leistra. 1994. Adsorption, degradation and leaching of pirimicarb in orchard soils. *The Sci. Total Environ.* 153:253-260.
116. Tahoun, S. y M. Mortland. 1966. Complexes of montmorillonite with primary, secondary, and tertiary amides: II. Coordination of amides on the surface of montmorillonite. *Soil Sci.*, 102:314-321.

117. Veeh, R., Inskip, W. y A. Camper. 1996. Soil depth and temperature effects on microbial degradation of 2,4-D. *J. Environ. Qual.* 25:5-12
118. Weber, J., Perry, P. y R. Upchurch. 1965. The influence of temperature and time on the adsorption of paraquat, diquat, 2,4-D and prometone by clays, charcoal, and an anion-exchange resin. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29: 678-688.
119. Weber, J.B. 1970. Adsorption of s-triazines by montmorillonite as a function of pH and molecular structure. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 34:401-404.
120. Witte, E., Philipp, H. y H. Vereecken. 1998. Binding of ¹³C-labelled 2-aminobenzothiazoles to humic acid as derived from ¹³C NMR spectroscopy. *Org. Geochem*, 29:1829-1835.
121. Worthing, Ch. y R. Hance. 1991. *The Pesticide Manual*, 9th Edn.; The British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry: United Kingdom.
122. Yaron, B., Swoboda, A. y G. Thomas. 1967. *J. Agric. Food Chem.*, 15:671-675.