Viviana Garces^{1,2}, Tulio A. Lerma^{1,2}, Manuel Palencia^{2*}, Enrique Combatt³

¹ Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech S.A.S., Cali – Colombia

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali – Colombia

³ Departamento de Ingeniería Agrícola y Desarrollo Rural, Facultad de Ciencias Agrícolas, Universidad de Córdoba, Montería - Colombia

Corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Graphical abstract

Construcción de un muestreador pasivo tipo sonda para estudiar el contenido de metales pesados en la fase acuosa del suelo

Resumen

Las concentraciones "disueltas" de contaminantes en el suelo proporcionan una descripción más relevante para la evaluación del riesgo que las concentraciones totales, pero también, la perturbación del suelo durante el proceso de muestreo se debe minimizar al máximo para obtener los mejores resultados con respecto a las condiciones reales a nivel de campo. En este contexto, los métodos de muestreo pasivo para estimar las concentraciones "disueltas" ofrecen el potencial de una caracterización *in situ* rentable y precisa de los contaminantes en los suelos, exactamente, la fase acuosa. En este trabajo, se desarrolló la construcción de una muestra pasiva de tipo sonda para estudiar los contenidos de metales pesados en la fase acuosa de los suelos. Para eso, la arcilla (bentonita) se inmovilizó en la superficie de poli (cloruro de vinilo) por métodos físicos. A continuación, la funcionalización de la superficie o la activación química se realizó por inserción química de unidades de vinilo fácilmente polimerizables mediante polimerización por radicales libres. Más tarde, se insertaron cadenas de poli(estearato de vinilo de sodio) usando persulfato de amonio como iniciador de radicales y agua desionizada como fase de reacción. Se promovieron diferentes

Palabras claves

Metales pesados
Ácidos húmicos
Ácidos fúlvicos
Enlaces de hidrógeno

longitudes de cadena mediante la modificación de las cantidades del iniciador. En todos los casos, los materiales se caracterizaron por FT-IR/ATR, TGA y mediciones del ángulo de contacto. Las propiedades de retención se evaluaron en función del pH y Pb^{+2} como iones objetivo. Se usó extracto acuoso de muestras de suelo para identificar el efecto de la composición sobre las propiedades de retención. Los resultados demuestran que los muestreadores pasivos tipo sonda pueden construirse mediante la metodología descrita; además, se identificó que la retención de iones disminuía a medida que el pH disminuía y se veía afectado por la especiación del metal a medida que aumentaba el pH.

Building a probe-type passive sampler to study the contents of heavy metals in the aqueous phase in the soil

Abstract

“Dissolved” concentrations of contaminants in the soil provide a more relevant description for risk assessment than the total concentrations. But also, the perturbation of the soil during sampling process must be highly minimized in order to obtain the best results regarding the real field conditions. In this context, passive sampling methods for estimating “dissolved” concentrations offer the potential for cost-efficient and accurate in situ characterization of pollutants in the soils, exactly, the aqueous phase. In this work, the building of probe-type passive sampler to study the contents of heavy metals in the aqueous phase of soils was developed. For that, clay (bentonite) was immobilized on the poly(vinyl chloride) surface by physic method. Next, surface functionalization or chemical activation was performed by chemical insertion of vinyl units easily polymerizable by free-radical polymerization. Later, poly(sodium vinyl stearate) chains were inserted using ammonium persulfate as radical initiator and deionised water as reaction phase. Different chain lengths were promoted by the modification of initiator amounts. In all cases, materials were characterized by FT-IR/ATR, TGA and contact angle measurements. Retention properties were evaluated as a function of pH using Pb^{+2} as target ions. Aqueous extract of soil samples was used to identify the effect of composition on retention properties. Results demonstrate that probe-type passive samplers can be made by described methodology; in addition, retention of ions was identified to decrease as pH is decreased and affected by metal speciation as pH is increased.

Keywords

Heavy metals
Humic acid
Fulvic acid
Hydrogen bonds

Received: 08-04-2018

Accepted: 02-08-2018

Publishing date: 15 - Mayo - 2018

Revision Code: 20180908-MEBN [Pag. 4-16]

Corresponding author:

manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Construcción de un muestreador pasivo tipo sonda para estudiar el contenido de metales pesados en la fase acuosa del suelo

Viviana Garces^{1,2}, Tulio A. Lerma^{1,2}, Manuel Palencia^{2*}, Enrique Combatt³

¹ Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech S.A.S., Cali – Colombia

² Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali – Colombia

³ Departamento de Ingeniería Agrícola y Desarrollo Rural, Facultad de Ciencias Agrícolas, Universidad de Córdoba, Montería - Colombia

Corresponding author: manuel.palencia@correounivalle.edu.co

Resumen

Las concentraciones "disueltas" de contaminantes en el suelo proporcionan una descripción más relevante para la evaluación del riesgo que las concentraciones totales. Pero también, la perturbación del suelo durante el proceso de muestreo se debe minimizar al máximo para obtener los mejores resultados con respecto a las condiciones reales del campo. En este contexto, los métodos de muestreo pasivo para estimar las concentraciones "disueltas" ofrecen el potencial de una caracterización in situ rentable y precisa de los contaminantes en los suelos, exactamente, la fase acuosa. En este trabajo, se desarrolló la construcción de una muestra pasiva de tipo sonda para estudiar los contenidos de metales pesados en la fase acuosa de los suelos. Para eso, la arcilla (bentonita) se inmovilizó en la superficie de poli(cloruro de vinilo) por métodos físicos. A continuación, la funcionalización de la superficie o la activación química se realizó por inserción química de unidades de vinilo fácilmente polimerizables mediante polimerización por radicales libres. Más tarde, se insertaron cadenas de poli (estearato de vinilo de sodio) usando persulfato de amonio como iniciador de radicales y agua desionizada como fase de reacción. Se promovieron diferentes longitudes de cadena mediante la modificación de las cantidades del iniciador. En todos los casos, los materiales se caracterizaron por FT-IR/ATR, TGA y mediciones del ángulo de contacto. Las propiedades de retención se evaluaron en función del pH y Pb^{+2} como iones objetivo. Se usó extracto acuoso de muestras de suelo para identificar el efecto de la composición sobre las propiedades de retención. Los resultados demuestran que los muestreadores pasivos tipo sonda pueden construirse mediante la metodología descrita; además, se identificó que la retención de iones disminuía a medida que el pH disminuía y se veía afectado por la especiación del metal a medida que aumentaba el pH.

Palabras Claves

Metales pesados
Ácidos húmicos
Ácidos fúlvicos
Enlaces de hidrogeno

1. Introducción

El suelo es un componente ambiental que por su origen, formación y evolución representa la mayoría del ecosistema terrestre, corresponde a un recurso no renovable y es un elemento clave para la producción de alimentos. Existen tres tipos de

degradación asociados al suelo: 1) la degradación física; que corresponde a la pérdida de las propiedades físicas (como son su estructura o agregación de las partículas, porosidad, capacidad de almacenamiento de agua y textura). Por otra parte, la degradación biológica que corresponde a la disminución de la población de microorganismos

presentes en el suelo, entre ellos los fijadores de nitrógeno (donde se encuentran las micorrizas y bacterias) y, por último, la degradación química que se asocia con la salinidad, acidificación y contaminación por sustancias químicas. Esta última, es causada por el uso de productos agroquímicos, residuos sólidos y metales pesados, la cual será el objeto de estudio de este trabajo. Por su parte, los metales pesados y metaloides son contaminantes de gran preocupación tanto biológica como ambiental, ya que son partículas persistentes, bioacumulables y biomagnificables; estos se liberan a la superficie y al agua subterránea como resultado de diversas actividades como las industrias, la minería y la agricultura [1-6]. La peligrosidad de los metales pesados se debe principalmente a que estos no pueden degradarse ni química, ni biológicamente. A diferencia de sistemas medioambientales fluidos (agua y aire) y sistemas biológicos, en el suelo, los metales pesados hacen parte en mayor o menor proporción, dependiendo de las concentraciones, el uso, y las prácticas agrícolas, además, del estado de degradación física y química [6]. El tipo anterior de contaminación se enmarca en el ámbito de la contaminación difusa; la cual es aquella que se ocasiona por la movilidad de los contaminantes tanto solubles como particulados a lo largo de amplias zonas que, por lo general, se encuentran alejadas de la fuente de origen. Por lo tanto, la concentración de estos elementos es un indicador de la posible contaminación ambiental y el desarrollo de herramientas que permitan la detección, remoción y monitoreo de estos contaminantes en el suelo es un área de investigación importante en la protección del medio ambiente, así como en la prevención y el tratamiento de enfermedades [7-12]. Actualmente, la estrategia para el estudio de la contaminación del suelo se basa en el uso del “*muestreo espacial-temporal fijo*”, el cual se refiere al muestreo convencional, en el que una muestra representativa es tomada del sistema bajo estudio, en un momento y una localización fija. Sin embargo, mediante este procedimiento, las diferentes interrelaciones existentes entre el entorno y el analito, se ven perturbadas por la definición de un nuevo sistema, denominado submuestra, que no necesariamente satisface todos los requerimientos respecto al sistema original [13-14]. Para solucionar las limitaciones que tiene el muestreo convencional, se han desarrollado estrategias de muestreo pasivo, las cuales se basan en la recolección de información

de forma continua en las condiciones reales del sistema bajo estudio. El muestreo pasivo tiene además la ventaja adicional de reducir significativamente los costos de mano de obra, el volumen de residuos generados durante todo el ciclo de muestreo y el número de eventos de muestreo necesarios para diferenciar entre variabilidad a corto plazo (resultados aleatorios) y a largo plazo (resultados influenciados por eventos) [15]. Aunque cada vez más el muestreo pasivo se ha empleado en el monitoreo de contaminantes, su uso está restringido a sistemas de fase fluida (fase líquida y gaseosa), siendo muy escasos los estudios realizados en sistemas de fase sólida.

En el caso de los suelos, los contaminantes (*i.e.*, metales pesados) están distribuidos tanto en la fase sólida como en la fase líquida, la descripción de su biodisponibilidad está relacionada con la distribución relativa de los contaminantes en el suelo, viéndose está afectada por los procesos intrínsecos y extrínsecos que experimenta el suelo; además, los suelos y los procesos que en él acontecen varían en función de la distancia respecto a la superficie. Por lo anterior, es claro que las estrategias de muestreo pasivo son más idóneas para el monitoreo de contaminantes en los suelos, pero estas requieren el seguimiento de los contaminantes en la solución del suelo en función de la profundidad, y por períodos relativamente grandes de tiempo. En consecuencia, los sistemas tipo sonda emergen como los de mejor configuración para el muestreo pasivo en suelos [15-17].

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es construir un muestreador pasivo tipo sonda para el estudio de los contenidos de metales pesados en la fase acuosa del suelo.

2. Sección experimental

2.1 Construcción de material híbrido tipo cepillo: arcilla polimérica

2.1.1 Modificación de superficie de bentonita a (Ben-tCIVS): La funcionalización de la arcilla se llevó a cabo, utilizando la técnica de anclaje covalente, usando bentonita (Ben) como arcilla y tricloro(vinil)silano (tCIVS, Aldrich) como monómero de funcionalización. La funcionalización se basó en la reacción de sustitución nucleofílica entre los grupos silanol y los -Cl del tCIVS, en cinco proporciones diferentes, siguiendo el procedimiento

desarrollado por Lerma y Palencia (2017) [18]. Mediante este procedimiento, la reacción de funcionalización se llevó a cabo en la fase gaseosa poniendo en contacto la arcilla con un flujo de tCIVS vaporizado a 70 °C; este método tiene la ventaja de no requerir disolventes que, en principio, generarían incompatibilidad del soporte de plástico utilizado para la construcción de la sonda. De esta forma, se reaccionó una cantidad de Ben (0,5 g) con diferentes relaciones de tCIVS por triplicado 1.0: 0.3, 1.0: 0.6, 1.0: 0.9, 1.0:1.2 y 1.0:1.5.

La caracterización estructural de la Ben-tCIVS se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo por la técnica de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR, Shimadzu IRAffinity-1S), análisis termogravimétrico (TGA, Q-50) y análisis elemental (FlasHEA-1112). Además, se determinó su capacidad de absorción de agua (CAA, por el método de la bolsa de té [14,15]) y su capacidad de intercambio catiónico (CIC, por el método de acetato de amonio).

2.1.2 Inserción de cadenas de polímeros (Ben-PSS):

La inserción de las cadenas poliméricas se llevó a cabo mediante reacciones de polimerización a través de radicales libres entre los Ben-tCIVS y los monómeros Sodio 4-estirenosulfonato (PSS). La reacción general consiste en hacer reaccionar una cantidad de Ben-tCIVS, previamente dispersada en agua, con un monómero de vinilo en presencia de un radical iniciador térmico (persulfato de amonio; 4 % molar en relación con el monómero) en ausencia de agentes de reticulación. Las relaciones utilizadas para la polimerización fueron 1.0:0.5, 1.0:1.0 y 1.0:2.0 p/p.

Después de las reacciones, el material se lavó, filtró y secó a 50 °C. Finalmente, la caracterización del material híbrido obtenido se llevó a cabo de la misma manera que en el caso anterior 2.1.1.

2.2 Construcción del muestreador pasivo tipo sonda

2.2.1 Construcción de los sistemas híbridos: Para la construcción de la muestra pasiva tipo sonda se evaluaron dos materiales de soporte de policloruro de vinilo puro (PVC) y comercial (cPVC). Para ello, se adicionó bentonita a la superficie de los soportes, mediante la disolución superficial del PVC seguido del contacto directo con la bentonita.

Finalmente, de acuerdo a los resultados obtenidos se

determinó que la relación para la funcionalización de la Ben con tCIVS es 1.0:0.9 p/p y la relación para la polimerización vía radicales libres de Ben-tCIVS con PSS 1.0:2.0 p/p. Los materiales PVC y cPVC se funcionalizaron con tCIVS y polimerizaron con PSS para obtener los sistemas híbridos (PVC-Ben-PSS y cPVC-Ben-PSS). La caracterización de estos materiales se realizó mediante FTIR-ATR, TGA, ángulo de contacto y análisis elemental.

2.2.2 Caracterización funcional de los sistemas híbridos: Los materiales híbridos sintetizados se caracterizaron funcionalmente evaluando la retención de Pb^{2+} a diferentes valores de pH (2, 4, 6 y 8) en soluciones ideales que se asemejan a las condiciones reales de los suelos.

Para este experimento, se preparó 25,0 ml de cada solución con una concentración conocida de Pb^{2+} [100 ppm], y se puso en contacto con los sistemas por 24 horas. Las condiciones seleccionadas fueron: AHF + M = ácidos húmicos y fúlvicos + metales; AH + M = ácidos húmicos + metales; AF + M = ácidos fúlvicos + metales; M = solución combinada de metales y Pb = solución Pb^{2+}). A las 24 horas, se tomó una alícuota de 1.0 mL que posteriormente se diluyó 1/10 y se determinó la cantidad de Pb^{2+} retenido por absorción atómica a 283 nm.

3. Resultados y discusión

3.1 Determinación de las condiciones óptimas para la obtención del material híbrido (Ben-PSS)

La modificación superficial de la bentonita se llevó a cabo mediante anclaje covalente a diferentes relaciones para la incorporación de grupos vinílicos en la superficie de la arcilla. La reacción que ocurre es una sustitución nucleofílica entre los grupos silanol de la Ben y los grupos cloro sustituyentes del tCIVS en fase gaseosa a 70 °C por 24 horas, la ventaja de método es que la incorporación se hace en ausencia de solvente. Como resultado se obtiene un sistema híbrido inorgánico-orgánico (Ben-tCIVS), el cual tiene la capacidad de sufrir reacción de polimerización vía radicales libres por los grupos vinílicos anclados, como se observa en la figura 1. Las relaciones que se probaron en esta funcionalización fueron: 1.0: 0.3, 1.0: 0.6, 1.0: 0.9, 1.0:1.2 y 1.0:1.5 m/m, las cuales se analizaron mediante análisis elemental, ver Tabla 1.

Figura 1. Esquema de funcionalización de la bentonita mediante anclaje de tricloro(vinil)silano (tCIVS) covalente.

Figura 2. Construcción de polímeros cepillo mediante inserción covalente de cadenas de polímero en la Ben-tCIVS para obtener el sistema híbrido Ben-PSS. Donde EC=Extremo de cadena

Tabla 1. C e H de Ben y Ben-tCIVS.

Muestra	Relaciones	Comp. elemental (%)	
		C	H
Ben	-	0.28	1.07
	1.0:0.3	1.36	1.47
	1.0:0.6	1.42	1.21
Ben-tCIVS	1.0:0.9	2.38	1.39
	1.0:1.2	2.83	1.59
	1.0:1.5	2.75	1.45

Tabla 2. C, H y S de Ben, Ben-tCIVS y Ben- PSS.

Muestra	Relaciones	Comp. elemental (%)		
		C	H	S
Ben		0.28	1.07	0.00
Ben-tCIVS	1.0:0.9	2.38	1.39	0.00
Ben-PSS	1.0:0.5	4.95	1.92	0.00
	1.0:1.0	4.33	1.98	0.00
	1.0:2.0	4.41	1.47	0.07

Los resultados sugieren que el aumento en el porcentaje de carbono aumenta a medida que aumenta la relación y este es proporcional a la

cantidad de posibles grupos vinílicos incorporados, sin embargo, el cambio más notable en el porcentaje de carbono se da en la relación 1.0:0.9, donde el aumento es ± 0.9 %.

Una vez determinada la relación de trabajo, se procede a establecer las condiciones apropiadas para llevar a cabo la construcción de los sistemas poliméricos tipo cepillo y construir el sistema Ben-PSS.

Esta reacción consiste en una reacción de polimerización vía radicales libres entre los grupos vinílicos de Ben-tCIVS y el monómero 4-estirenosulfonato de sodio a tres relaciones distintas 1.0:0.5, 1.0:1.0 y 1.0:2.0 m/m, esta reacción se desarrolla en fase acuosa a 80 °C, por 6 horas, en atmosfera de N₂ y empleando un iniciador térmico como el persulfato de amonio a 4 % molar respecto al monómero, como se muestra en la figura 2.

Los resultados por análisis elemental, ver tabla 2, muestran un aumento en el porcentaje de carbono de todas las muestras, sin embargo, la única muestra que mostró incorporación en el contenido de azufre que aporta el monómero fue la relación 1.0:2.0.

Tabla 3. Asignación de bandas de FTIR-ATR para la Ben y sus respectivas modificaciones.

Enlace	Número de onda (cm^{-1})				
	Si-OH	-OH	-CH	H-O-H	Si-O-Si
Ben	3614	3399	-----	1627	991
Ben-tCIVS	3614	3369	2958	1622	995
Ben-PSS	3635	-----	2960	1618	993

Figura 3. Proceso de modificación de la bentonita.

Figura 4. Espectro de FTIR-ATR de la bentonita y los procesos de funcionalización.

El cambio que sufre la bentonita en la etapa de funcionalización y posterior polimerización se puede observar visualmente como se demuestra en la figura 3. Pasando de color “beige”, a color verde y después de la polimerización a color gris.

El seguimiento de la síntesis de los compuestos híbridos se llevó a cabo por espectroscopia FTIR-

ATR, los espectros de Ben, Ben-tCIVS y Ben-PSS se muestran en la figura 4. Además, en la tabla 3 se resumen las vibraciones de cada uno de los espectros. El espectro de Ben presenta bandas de vibración de tensión de características de los grupos silanol (Si-OH) a 3614 cm^{-1} , una banda ancha alrededor 3399 cm^{-1} corresponde a la vibración del grupo -OH del agua en los espacios interlaminares de las arcillas, a 1620 cm^{-1} se encuentra una banda de pequeña intensidad que corresponde al agua adsorbida en la superficie, por último, la banda de gran intensidad a 991 cm^{-1} característica de las esmectitas que corresponde a la vibración de tensión del enlace Si-O-Si de la capa tetraédrica. En la funcionalización de la arcilla con tCIVS se conservan las bandas de vibración de los grupos Si-OH, -OH, H-O-H y Si-O-Si a 3614 , 3369 , 1635 y 995 cm^{-1} respectivamente. Sin embargo, a 2958 cm^{-1} aparece una banda de tensión correspondiente a los enlaces -CH del tCIVS [19-20].

Finalmente, para los sistemas poliméricos tipo cepillo Ben-PSS a partir de 4-estirenosulfonato de sodio se observa las vibraciones características de la bentonita a 3635 , 1625 y 993 cm^{-1} , pero se evidencia una disminución en la intensidad para la vibración del grupo -CH a 2960 cm^{-1} producto de la polimerización.

La caracterización por análisis de TGA de las muestras, exhiben tres regiones de pérdida de peso, ver figura 5. La primera en un rango entre 40 a 120 °C que corresponde a eliminación de agua, la segunda más notoria para Ben-tCIVS a 136 °C con una pérdida de peso de $\pm 6 \%$ debido a las moléculas orgánicas incorporadas que fácilmente oxidables y

Figura 5. Análisis de TGA en función de la derivada del peso / temperatura (atmósfera N₂, velocidad de calentamiento 15 °C / min) para Ben y funcionalizaciones.

Tabla 4. Análisis de TGA en función de la derivada del peso/temperatura (atmósfera N₂, velocidad de calentamiento 15 °C/min) para Ben y funcionalizaciones.

Muestra	R (%)	RM (g/g)	CIC (meq/100 g)
Ben	753	7.53	108.43
Ben-tCIVS	397	3.97	25.73
Ben-PSS	274	2.74	29.45

R: Cantidad de agua retenida

RM: Retención de agua por gramo de muestra

la tercera en un rango entre 420 a 520 °C característica de las arcillas que corresponde a la deshidroxilación de los minerales presentes [21].

Como parte de la caracterización funcional, se determinó la CAA por el método de la bolsa de té y la CIC por el método de acetato de amonio, datos registrados en la tabla 4. La bentonita tiene una

capacidad intrínseca de retener agua, 7,53 veces su peso en agua, cuando se realiza la funcionalización con el tCIVS, la CAA disminuye a la mitad ganando hidrofobicidad por la incorporación de las moléculas orgánicas. En el caso de Ben-PSS la capacidad de retención de agua disminuye aun más por la polimerización de PSS sobre la superficie. La capacidad de intercambio catiónico es una propiedad intrínseca de los suelos, con un valor teórico de 140 meq/100g [22]. Los valores encontrados en esta investigación son de 108.43, 25.73 y 29.45 meq/100g para Ben, Ben-tCIVS y Ben-PSS, respectivamente (ver tabla 4). Aunque la capacidad de intercambio disminuye drásticamente con tCIVS aumenta un poco con la polimerización debido a que el PSS tiene la capacidad para retener metales e intercambiar metales.

3.2. Construcción y caracterización del muestreador pasivo tipo sonda

Una vez establecidas las condiciones apropiadas para la funcionalización y posterior polimerización, se procede a evaluar un soporte adecuado para la construcción del muestreador tipo sonda para la retención de metales pesados. Como soporte se evaluó PVC y cPVC y se adhirió bentonita en la superficie mediante un método físico empleando ciclohexanona, y se realizó el procedimiento descrito en la sección anterior, los resultados se pueden apreciar visualmente en la figura 6. Puede observarse que el soporte pasa de color transparente, a beige con la adhesión de la bentonita, después a negro por la reacción con tCIVS y por último a color café oscuro después de la polimerización.

Figura 6. Proceso de modificación de la superficie del soporte. (* NM= No modificado)

Cada paso de la construcción del soporte híbrido se caracterizó por FTIR-ATR, las bandas de vibración características del policloruro de vinilo puro y comercial se muestran en la figura 7. Para el PVC a 2920 y 2850 cm^{-1} es posible observar las vibraciones correspondientes al estiramiento de los enlaces de $-\text{CH}$ y $-\text{CH}_2$, a 1427 y 1244 cm^{-1} flexión $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}$, y a 680 y 606 cm^{-1} el estiramiento del enlace $\text{C}-\text{Cl}$. Se puede esperar cierta reducción en la intensidad de los picos característicos de PVC en los espectros compuestos como resultado de la adición de la bentonita y distintas modificaciones. Los espectros compuestos no muestran vibraciones que no estuvieran en los espectros Ben, Ben-tCIVS y Ben-PSS, ver figura 4, o PVC originales, es decir,

son imágenes superpuestas que revelan las señales características en cada paso de las modificaciones. Este comportamiento se repite en el caso de cPVC y las vibraciones en ambos casos se especifican en la tabla 5. El análisis de los TGA, ver figura 8, muestra que para el soporte de PVC y cPVC la principal pérdida de masa se observa en un rango entre 250 y 330 $^{\circ}\text{C}$, dependiendo del material y los estabilizadores y aditivos, con una pérdida de peso de aproximadamente 70 %; en esta etapa, la reacción principal es la deshidrocloración del polímero y compuestos volátiles que consisten principalmente en HCl , pequeñas cantidades de benceno, ciclohexanona, tolueno y otros hidrocarburos.

Figura 7. Espectro FTIR-ATR de los sistemas híbridos PVC, cPVC y funcionalizaciones

Tabla 5. Asignación de bandas de FTIR-ATR para los soportes de PVC y cPVC con sus respectivas modificaciones

Enlace	Número de onda (cm ⁻¹)					
	Si-OH	-OH	-CH y -CH ₂ (est.)	-CH ₂ y -CH (flex.)	Si-O-Si	C-Cl
PVC	----	----	2920 y 2850	1427 y 1244	----	684 y 640
-Ben	3633	----	----	1423 y 1240	1004	687
-tCIVS	----	3049	2920 y 2856	1406 y 1269	999	750 y 690
-PSS	3626	3053	2916 y 2846	1404 y 1271	1006	750 y 682
cPVC	----	----	2914 y 2854	1431 y 1274	----	736 y 686
-Ben	3620	----	2920 y 2850	1417 y 1263	985	682
-tCIVS	3685	3055	2939 y 2856	1404 y 1271	997	758 y 684
-PSS	3606	3061	2939 y 2848	1406 y 1271	997	965

(est.): Estiramiento

(flex.): Flexión

La segunda etapa que se extiende de 350 a 525 °C corresponde al agrietamiento y descomposición del PVC. En los procesos siguientes se ven las regiones de pérdida que se explican en la sección anterior con el incremento del ancho de las bandas; en primer lugar, se observa la región de pérdida del agua de la bentonita un poco más desplazada en un rango de 30 -120 °C, la segunda etapa con un incremento notable en el ancho de banda que corresponde a la pérdida ya no solo de las moléculas orgánicas fácilmente oxidables del tCIVS sino de las deshidrocloración del PVC y cPVC, y la tercera etapa que hace referencia a la deshidroxilación de los minerales presentes de la bentonita y agrietamiento y descomposición de la matriz soporte [23].

La hidrofiliidad superficial de los soportes fabricados se estudió determinando el ángulo de contacto estático o sésil formado entre una gota de agua, etilenglicol y 1,3-propanodiol y la superficie del soporte, ver tabla 6. Al observar los ángulos utilizando agua como solvente, se evidencia un incremento con respecto a las modificaciones la superficie. Esto sugiere que ésta gana hidrofobicidad con la primera funcionalización con tCIVS, donde el agua es repelida no solo por la incorporación de los grupos vinilos poco afines ella, además, se ha reportado que el ángulo de contacto en superficies rugosas es mayor que en superficies relativamente lisas [24], en este caso, la superficie de PVC adquiere rugosidad con la adhesión de la física de la arcilla. Por otra parte, si se analiza la etapa de polimerización este gana hidrofiliidad, esto debido a la naturaleza de la molécula ya que el PSS es un polielectrolito soluble en agua. Este análisis se puede extrapolar a los otros dos solventes, donde su polaridad influye en el comportamiento.

Figura 8. Análisis de TGA en función de la derivada del peso/temperatura (N₂, veloc. de calentamiento 15 °C/min)

Tabla 6. Datos experimentales para la determinación del ángulo de contacto en las superficies modificadas

	Ángulo de contacto (°)		
	Agua	ETG	1,3-PPD
PVC	78.6 ± 4.7	61.0 ± 7.6	59.3 ± 1.4
-tCIVS	84.2 ± 2.4	74.2 ± 3.4	76.9 ± 2.8
-PSS	78.7 ± 1.6	61.3 ± 1.2	74.6 ± 3.5
cPVC	70.1 ± 1.2	67.2 ± 3.2	74.5 ± 2.2
-tCIVS	80.4 ± 3.8	61.5 ± 2.8	59.8 ± 2.3
-PSS	79.6 ± 2.2	70.5 ± 2.3	71.9 ± 4.3

ETG: Etilenglicol

1,3-PPD: 1,3-propanodiol

Figura 9. Datos experimentales para la retención de Pb²⁺ por el sistema de soporte híbrido tipo sonda (PVC y cPVC) a 24 horas, a diferentes pH y diferentes condiciones (AHF + M = ácidos húmicos y fúlvicos + metales; AH + M = ácidos húmicos + metales; AF + M = ácidos fúlvicos + metales; M = solución combinada de metales y Pb = solución Pb²⁺).

3.2.1 Evaluación funcional de los muestreadores pasivos tipo sonda: Teniendo en cuenta que el suelo es un medio receptor de una gran diversidad de sustancias potencialmente contaminantes, su condición de interface entre la biosfera, la hidrosfera y la atmósfera lo convierte en un medio apropiado para el tránsito de estos, en el que pueden permanecer retenidos grandes períodos de tiempo o ser tan móviles que se incorporen a los demás medios como las cadenas tróficas. Por esta razón, y para evaluar la efectividad, los soportes construidos fueron puestos en contacto por 24 horas con soluciones ideales a diferentes pH que se asemejan a las condiciones reales del suelo para la evaluación de la retención de Pb²⁺ mediante absorción atómica a 283 nm, ver figura 9.

Se conoce que el PSS es un intercambiador catiónico, donde los iones de sodio se liberan parcialmente y puede ser reemplazado por otros iones como: Cu²⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, entre otros [25]. Si se observa los resultados de retención para la condición en donde el material solo se encuentra en contacto con la solución de Pb²⁺, la retención aumenta conforme aumenta el pH para los dos soportes.

En el caso de la solución que era combinación de dos metales diferentes más plomo, los resultados de retención disminuyen en casi 1 punto y el pH óptimo de retención fue 4; estos datos sugieren que existe una competencia de afinidad del sulfonato con los otros metales y el Pb²⁺, en este punto se debe aclarar que esta investigación sigue en desarrollo y es importante evaluar la dinámica de afinidad del sulfonato con otros metales.

Para analizar el comportamiento de las soluciones de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos, se debe recordar que estas son agrupaciones macromoleculares complejas cuyas unidades fundamentales son compuestos aromáticos de carácter fenólico y compuestos nitrogenados, tanto cíclicos como alifáticos sintetizados por ciertos microorganismos presentes en suelo y producto de la descomposición de la materia orgánica, estos compuestos son muy grande y el número de combinaciones distintas en que pueden reaccionar entre ellas es aún mayor. Estas dos clases de macromoléculas provienen de un sistema extremadamente heterogéneo y las diferencias entre ellas se deben a variaciones en la acidez, donde los ácidos húmicos son solubles en medios ácidos, mientras que los ácidos fúlvicos son solubles en medios básicos. En el caso de las dos soluciones por separado AH + M y AF + M, la retención en los dos extremos del pH 2 y 8 no es muy buena, en cambio en los pH 4 y 6 los niveles aumentan, como el PSS actúa mejor conforme aumenta el pH, la solubilidad de los ácidos fúlvicos a estos pH y su tamaño pueden afectar la retención de Pb²⁺, en comparación de la solución de AH + M. Por último, la solución de AHF + M exhibe un comportamiento similar donde la mayor retención se da a en un rango de pH (4-6), la clase de moléculas y la competencia por la afinidad de los metales y el plomo por el polímero disminuyen la capacidad de retención del sistema híbrido sintetizado.

4. Conclusiones

Los resultados demuestran que los muestreadores pasivos tipo sonda para el monitoreo de metales pesados en la solución del suelo se pueden construir mediante la metodología descrita. Se identificó que la retención de iones Pb²⁺ a 24 horas aumenta a medida que aumenta el pH, razón por la cual los valores de pH donde mejor retención en promedio se determinó fueron: pH 4 y 6. Para el caso particular de las soluciones evaluadas que contenían otros metales, la retención de iones Pb²⁺ disminuye por la competencia existente entre estos metales y la afinidad con el poliestireno sulfonato de sodio, pero se conserva la tendencia donde a pH más básicos la retención es mejor. Por último, los resultados de retención de iones de plomo en las soluciones que contienen ácidos húmicos y fúlvicos,

es afectada no solo por la participación de otros metales en el medio, sino, por el tamaño de estas macromoléculas y la variabilidad de la solubilidad con respecto al pH.

Agradecimientos

Autores agradecen a Mindtech s.a.s. y a la Universidad del Valle por el financiamiento en el marco de: Program for Scientific Knowledge Diffusion of Mindtech s.a.s. (PSKD 2016-2020) y Alianza para el Fortalecimiento de la Investigación Científica, aplicada y Tecnológica (AFICAT UV-MT 2018-2023).

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses de ningún tipo en relación a la publicación.

Referencias

- [1] OMS. Inocuidad de los alimentos. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs399/es/> (revisado agosto 2018).
- [2] Tahir, M., Iqbal, M., Abbas, M., et al. 2017. Comparative study of heavy metals distribution in soil, forage, blood and milk. *Acta Ecologica Sinica*, 37(3), 207-212.
- [3] Lajayer, B. A., Ghorbanpour, M., Nikabadi, S. 2017. Heavy metals in contaminated environment: Destiny of secondary metabolite biosynthesis, oxidative status and phytoextraction in medicinal plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145, 377-390.
- [4] Satyro, S., Race, M., Di Natale, F., et al. 2016. Simultaneous removal of heavy metals from field-polluted soils and treatment of soil washing effluents through combined adsorption and artificial sunlight-driven photocatalytic processes. *Chemical Engineering Journal*, 283, 1484-1493.
- [5] Shi, W. Y., Shao, H. B., Li, H., Shao, et al. 2009. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), 1-6.
- [6] Bhattacharya, M., 2003. Polymer Nanocomposites - A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers. *Materials* 9, 262-297.
- [7] Amoyaw, P. A., Williams, M., Bu, X. R. 2009. The fast removal of low concentration of cadmium (II) from aqueous media by chelating polymers with salicylaldehyde units. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 22-26.
- [8] Soodan, R. K., Pakade, Y. B., Nagpal, A., Katnoria, J. K. 2014. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: a tabulated review. *Talanta*, 125, 405-410.
- [9] Andersen, O., Aaseth, J. 2016. A review of pitfalls and progress in chelation treatment of metal poisonings. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 38, 74-80.
- [10] Dusek, P., Aaseth, J. 2016. Diagnosis and Evaluation of Metal Poisonings and Chelation Therapy. *Chelation Therapy in the Treatment of Metal Intoxication*, 63-78.
- [11] Yao, Z., Li, J., Xie, H., Yu, C. 2012. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 722-729.
- [12] Wu, Q., Leung, J. Y., Geng, X., et al. 2015. Heavy metal contamination of soil and water in the vicinity of an abandoned e-waste recycling site: implications for dissemination of heavy metals. *Science of the Total Environment*, 506, 217-225.
- [13] Rocco, C., Duro, I., Di Rosa, S., et al. 2016. Composite vs. discrete soil sampling in assessing soil pollution of agricultural sites affected by solid waste disposal. *Journal of Geochemical Exploration*, 170, 30-38.
- [14] Farzin, L., Shamsipur, M., Sheibani, S. 2017. A review: Aptamer-based analytical strategies using the nanomaterials for environmental and human monitoring of toxic heavy metals. *Talanta*, 174, 619-627.
- [15] Desautly, A. M., Méheut, M., Guerrot, C., et al. 2017. Coupling DGT passive samplers and multi-collector ICP-MS: A new tool to measure Pb and Zn isotopes composition in dilute aqueous solutions. *Chemical Geology*, 450, 122-134.
- [16] Yao, Z., Li, J., Xie, H., Yu, C. 2012. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 722-729.
- [17] Chiu, C. W., Huang, T. K., Wang, Y. C., et al. 2014. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Progress in Polymer Science*, 39(3), 443-485.
- [18] Lerma, T. A., Palencia, M., Combatt, E. M. 2018. Soil polymer conditioner based on montmorillonite-poly (acrylic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(18), 46211.
- [19] Leszczyńska, A., Njuguna, J., et al. 2007. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochimica Acta*, 453(2), 75-96.
- [20] Carriazo, J., Molina, R., Moreno, S. 2008. Caracterización Térmica y Espectroscópica de Arcillas Pilarizadas con Soluciones Polihidroxocatónicas de Al, Ce, Fe. *Revista Colombiana de Química*, 37(2), 189-202.
- [21] De Oliveira, C. I. R., Rocha, M. C. G., et al. 2019. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). *Cerâmica*, 62(363), 272-277.

- [22] Aguilar, B. 2011. El suelo de cultivo y las condiciones climáticas. AGAC0108. INNOVA. p 240.
- [23] Yu, J., Sun, L., Ma, C., et al. 2016. Thermal degradation of PVC: A review. Waste management, 48, 300-314.
- [24] Vatanpour, V., Ghadimi, A., Karimi, A., et al. 2018. Antifouling polyvinylidene fluoride ultrafiltration membrane fabricated from embedding polypyrrole coated multiwalled carbon nanotubes. Materials Science and Engineering: C, 89, 41-51.
- [25] María-Hormigos, R., Gismera, M. J., et al. 2016. Disposable screen-printed electrode modified with bismuth-PSS composites as high sensitive sensor for cadmium and lead determination. Journal of Electroanalytical Chemistry, 767, 114-122.