

UCH-FC
Q Ambiental
M 2/63
C-1



FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“EFECTO DE LA APLICACIÓN DE BIOSÓLIDOS EN EL PROCESO DE
ADSORCIÓN DE PLAGUICIDAS EN SUELOS CHILENOS”**

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

Químico Ambiental

Paola Lissette Muñoz Morales



Director de Seminario de Título: M. Cs. Sylvia Copaja C.

Enero 2009
Santiago - Chile



INFORME DE APROBACION DE SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por el (o la) candidato (a):

PAOLA LISSETTE MUÑOZ MORALES

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

COMISION DE EVALUACION

M. Cs. Sylvia Copaja C.
**Directora Seminario de Título y
Prof. Patrocinante**

Dr. Hernán Ríos
Corector

Dr. Antonio Galdámez
Corector

Firmas manuscritas de los miembros de la Comisión de Evaluación: Sylvia Copaja C., Hernán Ríos y Antonio Galdámez, escritas en tinta azul sobre líneas horizontales.

Sello circular de la Facultad de Ciencias, Biblioteca Central, U. de Chile, con el texto "FACULTAD DE CIENCIAS", "BIBLIOTECA CENTRAL" y "U. DE CHILE" alrededor del borde.

Santiago de Chile, enero de 2009

RESEÑA



Paola Muñoz inicia sus estudios básicos en la escuela Arturo Toro Amor de la comuna de Independencia, para luego realizar la educación media en el colegio Carmela Carvajal de Prat de Providencia, egresando de cuarto año medio en el año 1998. Al año siguiente, su interés y preocupación por el estudio del medio ambiente, la llevan a comenzar sus estudios superiores en la carrera de Química Ambiental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Es aquí donde, además de adquirir profundos conocimientos sobre las ciencias ambientales y sus regulaciones legislativas administrativas (gestión), logra una estricta formación científica gracias a los docentes, investigadores, laboratorios y grato ambiente de la facultad. En su cuarto año de carrera comienza el desarrollo de una unidad de investigación en el Laboratorio de Físicoquímica, llevando por título su trabajo "Estudio de la interacción entre polielectrolitos de carácter aniónico y complejos metálicos de transición", prolongando este estudio algo más de un año. Durante este año también se desempeña como ayudante del curso de Química Analítica impartido en la facultad. A inicios del año 2006, En el año 2006, acorde con el área de gestión ambiental integrada en la carrera, ingresa a hacer una práctica profesional en la consultora ambiental ATM Ingeniería, en trabajos relacionados con riles mineros y parámetros regulados por los decretos supremos 90 y 46. En este mismo año también comienza a trabajar como Profesora de Química, lo que le permite desarrollar cualidades pedagógicas, gracias al trabajo en aula directo con los alumnos.

Finalmente desarrolla su Seminario de Título en el Laboratorio de Química Orgánica y Cromatografía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, profundizando sus conocimientos sobre química y contaminación de suelos, y adquiriendo el total manejo de la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).



A mi querido Ignacio



AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos a mi profesora patrocinante y directora de seminario de título Sra. Sylvia Copaja C. por la oportunidad brindada de trabajar en su área de investigación, tiempo dedicado, paciencia, calidad humana y cariño entregado durante el desarrollo de este trabajo. Sin su apoyo nada de esto hubiese sido posible.

A Roxana Tessada por su excelente compañerismo, disposición y consejos proporcionados, durante mi paso por el laboratorio.

A mi abuela Filomena por sus sabios consejos y permanente preocupación por mi futuro.

A mi madre, que pese a su enfermedad, logró de todas formas contribuir en mi proceso de formación como persona y como profesional.

A mi querida amiga Mónica por su apoyo incondicional, cariño y gratos momentos entregados.

Finalmente agradezco en forma muy especial a dos personas fundamentales en vida:

A mi querido hijo Ignacio, ya que solo con estar siempre presente, me da la energía para continuar adelante y sobreponerme a los problemas.

Y a ti Andrés, gracias por querernos a Ignacio y a mí. Gracias por cumplir este importante rol en nuestras vidas y por tu apoyo durante el estudio de mi carrera.

INDICE DE CONTENIDOS



INDICE DE CONTENIDO	iv
INDICE DE TABLAS	vii
INDICE DE FIGURAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xv
I. INTRODUCCION	1
1.1 Tratamiento de aguas servidas y generación de lodos	1
1.1.1 Antecedentes generales	1
1.1.2 Origen y descripción de biosólidos o lodos	4
1.1.3 Alternativas para el manejo de lodos domésticos	13
1.1.4 Aplicación de lodos en suelos agrícolas	15
1.1.5 Estudios sobre el efecto de la aplicación de lodos en suelos agrícolas	19
1.2 Utilización de plaguicidas en actividades agrícolas	20
1.3 Aspectos relevantes sobre plaguicidas	22
1.4 Evolución de los plaguicidas en el suelo	24
1.4.1 Adsorción de plaguicidas	28
1.4.2 Estudio de la adsorción de plaguicidas en suelos	33
1.4.3 Descripción de los plaguicidas en estudio	35
1.5 Hipótesis	39
1.6 Objetivos	39
1.6.1 Objetivo general	39
1.6.2 Objetivos específicos	39
II. MATERIALES Y METODOS	40
2.1 Muestras usadas para el estudio	40
2.1.1 Suelos	40
2.1.2 Lodos	43
2.1.3 Plaguicidas	43



2.2	Incubación de suelos con lodos	43
2.3	Determinación de características físicas y químicas de suelos, lodos y suelos incubados con lodos	45
2.3.1	Textura	45
2.3.2	Contenido de agua por pérdida de peso a 105 °C	45
2.3.3	pH y conductividad eléctrica	46
2.3.4	Materia orgánica fácilmente oxidable	46
2.4	Estudio de la adsorción de plaguicidas en suelos y suelos incubados con lodos	47
2.4.1	Análisis químico mediante HPLC-PDA	48
2.4.2	Preparación de estándares y curva de calibración	49
2.4.3	Optimización del método analítico	51
2.4.3.1	Determinación de parámetros de calidad analítica	51
III.	RESULTADOS Y DISCUSION	52
3.1	Análisis de propiedades físicas y químicas de los suelos y lodo en estudio	52
3.1.1	Textura	52
3.1.2	Propiedades químicas	53
3.2.2.1	pH	53
3.2.2.2	Conductividad eléctrica	55
3.2.2.3	Contenido de materia orgánica fácilmente oxidable	56
3.2.2.4	Comparación entre el contenido de arcilla y materia orgánica en los suelos	57
3.2	Análisis de propiedades físicas y químicas de los suelos incubados con lodos	58
3.2.1	pH	58
3.2.2	Conductividad eléctrica	59
3.2.3	Contenido de materia orgánica	61
3.2.4	Comparación de las propiedades químicas entre suelos solos y suelos incubados con lodo	62
3.3	Estudio de la adsorción de Captan y Thiram en el lodo, suelos y mezclas suelo/lodo	64
3.3.1	Optimización del método analítico	64



3.3.1.1	Parámetros de calidad analítica	64
3.3.2	Isotermas de adsorción	65
3.3.3	Adsorción de los plaguicidas en el lodo	67
3.3.4	Adsorción de los plaguicidas en los suelos solos (0%)	69
3.3.1.1	Captan	72
3.3.1.2	Thiram	70
3.3.5	Efecto de la aplicación de lodos a los suelos en el proceso de adsorción	74
3.3.1.3	Captan	74
3.3.1.4	Thiram	78
3.3.6	Análisis comparativo de la adsorción de Captan y Thiram en los suelos solos y suelos incubados con lodo	81
IV.	DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS	85
V.	CONCLUSIONES	87
VI.	BIBLIOGRAFIA	89
	ANEXOS	
	ANEXO 1	95
	ANEXO 2	99
	ANEXO 3	104
	ANEXO 4	107
	ANEXO 5	113
	ANEXO 6	114



INDICE DE TABLAS

Tabla		Pag.
1	Datos técnicos de construcción y funcionamiento PTAS El Trebal y La Farfana	3
2	Características de lodos digeridos planta El Trebal	10
3	Composición de metales pesados de lodos digeridos planta El Trebal	11
4	Composición de coliformes fecales en lodos de la planta El Trebal	12
5	Propiedades físicas y químicas de Captan	37
6	Propiedades físicas y químicas de Thiram	38
7	Taxonomía de los suelos usados en el estudio	40
8	Cantidades usadas en la incubación de suelos con lodos	44
9	Condiciones para la preparación de muestras en Thiram	47
10	Condiciones para la preparación de muestras en Captan	48
11	Estándares curva de calibración Captan zona alta	49
12	Estándares curva de calibración Captan zona media	49
13	Estándares curva de calibración Captan zona baja	50
14	Estándares curva de calibración Thiram zona alta	50
15	Estándares curva de calibración Thiram zona media	51
16	Estándares curva de calibración Thiram zona baja	51
17	Clasificación de los suelos según clase textural	53
18	Comparación de propiedades físicas y químicas de los suelos solos y los suelos incubados con lodos	62
19	Parámetros de calidad analítica para Captan y Thiram	64
20	Comparación de parámetros de adsorción para Captan en y Thiram en el lodo	68

21	Comparación de parámetros de adsorción para Captan en los suelos solos (0%)	70
22	Comparación de parámetros de adsorción para Thiram en los suelos solos (0%)	73
23	Comparación de parámetros de adsorción para Captan en los suelos solos (0%) y suelos incubados con lodo	74
24	Comparación de parámetros de adsorción para Thiram en los suelos solos (0%) y suelos incubados con lodo	78
25	Comparación de parámetros de adsorción entre Captan y Thiram en los suelos solos y suelos incubados con lodo	81





INDICE DE FIGURAS

Figura

1	Alternativas para el tratamiento de aguas servidas y disposición o uso de lodos	5
2	Líneas más comunes en el tratamiento de lodos	7
3	Mecanismos que influyen en la evolución de plaguicidas en el suelo	25
4	Estructura de un mineral de arcilla de tres capas	30
5	Estructura química de Captan	36
6	Estructura química de Thiram	38
7	Mapa Región Metropolitana	41
8	Mapa Sexta Región del Libertador General Bernardo O'Higgins	41
9	Mapa Séptima Región del Maule	42
10	Mapa Octava Región del Biobío	42
11	Preparación de suelos incubados con lodos	44
12	Contenido de arcilla, limo y arena de los suelos estudiados	52
13	pH en agua de los suelos solos y del lodo utilizado	54
14	Conductividad eléctrica de los suelos solos y del lodo utilizado	55
15	Contenido de Materia orgánica de los suelos solos y el lodo utilizado	56
16	Comparación del contenido de arcilla y materia orgánica en los suelos estudiados	57
17	Comparación de pH en los suelos incubados con dosis 0%, 1% y 10% de lodo	58
18	Comparación de la conductividad eléctrica en los suelos incubados con dosis 0%, 1% y 10% de lodo	60
19	Comparación del contenido de materia orgánica en los suelos incubados con dosis 0%, 1% y 10% de lodo	61
20	Isotermas de adsorción para Captan y Thiram en el lodo	67
21	Isotermas de adsorción para Captan en los suelos solos (0%)	69

22	Isotermas de adsorción para Thiram en los suelos solos (0%)	72
23	Isotermas de adsorción para Captan en los suelos solos (0%) y suelos incubados con lodo (1% y 10%)	77
24	Isotermas de adsorción para Thiram en los suelos solos (0%) y suelos incubados con lodo (1% y 10%)	80
25	Isotermas de adsorción para Thiram en los suelos naturales y suelos incubados con lodo	84



LISTA DE ABREVIATURAS

- PTAS:** Planta(s) de tratamiento de aguas servidas
- NMP:** Número más probable
- CIC:** Capacidad de intercambio catiónico
- CE:** Conductividad eléctrica
- MO:** Materia orgánica
- DL50:** Dosis letal media
- CL50:** Concentración letal media
- HPLC:** Cromatografía líquida de alta resolución
- fh:** factor de corrección por humedad
- DIG:** Diguillín
- MAO:** Maipo
- HGS:** O'Higgins
- TLH:** Talcahue
- USDA:** United States Departamento of Agriculture
- L 1%:** Adición de lodo del 1%
- L 10%:** Adición de lodo del 10%

RESUMEN

La puesta en marcha de plantas de tratamiento de aguas servidas en todo el mundo, indudablemente ha contribuido en la mejora de la calidad de los recursos hídricos, y por ende, de las condiciones ambientales y de sanidad en que se desenvuelven las poblaciones. Chile no ha quedado al margen de esta gestión, ya que en nuestro país se han puesto en funcionamiento diversas plantas cuyo objetivo ha sido la depuración de las aguas residuales domésticas. Un ejemplo de esto, es el plan de saneamiento hídrico de la Región Metropolitana, en el cual la empresa Aguas Andinas a partir del año 2000 comienza con la depuración de las aguas servidas generadas en la región.

Pese a los beneficios medioambientales proporcionados por esta iniciativa, existe la generación de lodos o biosólidos como un subproducto residual que está provocando serios problemas para su almacenamiento, y sobre todo, para su disposición.

En la búsqueda de posibles soluciones se ha llegado a la conclusión de que la enmienda de suelos agrícolas mediante la aplicación de estos residuos sería una de las posibilidades más viables de uso. Numerosas investigaciones han demostrado que la aplicación de biosólidos a suelos agrícolas puede mejorar propiedades del suelo como son su estructura (permite mayor estabilidad de los agregados y mayor retención del agua), capacidad de intercambio catiónico, contenido de materia orgánica y nutrientes (principalmente fósforo y nitrógeno), entre otras. Sin embargo, frente a este método de disposición también se debe tomar en cuenta el contenido de metales pesados, que pueden provocar efectos adversos para el medio ambiente, pudiendo llegar a contaminar las aguas subterráneas.

Además, se deben considerar los posibles cambios que puede provocar la aplicación de lodos al suelo en el comportamiento de los diversos contaminantes presentes en dicho sistema. Este es el caso de las interacciones que pueden presentar las sustancias plaguicidas, ampliamente utilizados en las actividades agrícolas, con los componentes de los suelos en los que se apliquen biosólidos. Debido al aporte en materia orgánica y la modificación de la CIC, el comportamiento de un plaguicida determinado en un suelo puede ser distinto bajo la presencia de biosólidos.

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto de la aplicación de biosólidos en los procesos de adsorción de los plaguicidas Captan y Thiram, en cuatro suelos de la zona centro sur de Chile, incubados durante 30 días con dosis crecientes de lodos. Se determinaron algunas propiedades de los suelos solos y suelos incubados con lodos, tales como pH, conductividad eléctrica y contenido de materia orgánica.

Los cambios en el proceso de adsorción fueron estudiados mediante la obtención de las isothermas de adsorción de todos los suelos solos y los suelos incubados con lodos incubados. Además se obtuvieron isothermas de adsorción de ambos plaguicidas en el lodo. Todas las curvas se ajustaron al modelo de Freundlich., de donde se determinaron^N las constantes K_f y n_f . También se determinaron las constantes de reparto K_d y las constantes de reparto normalizadas con respecto al contenido de carbono orgánico K_{oc} . Los resultados indican que la adición de biosólidos en los suelos produce un aumento en el pH, la conductividad eléctrica y el contenido de materia orgánica de los cuatro suelos estudiados. Este incremento se hace más significativo cuando la dosis de lodo aplicada es mayor.

Los estudios de adsorción mostraron un aumento en la retención de ambos plaguicidas con la adición del biosólido, el cual fue mayor con el aumento de la dosis de lodo

aplicada. De este modo, se encontró que la materia orgánica aportada por el lodo ejerce gran influencia en los procesos de adsorción de los plaguicidas en estudio.

Los valores de las constantes de adsorción K_f y K_d para Thiram son más elevadas que para Captan. El análisis de este comportamiento indica que la materia orgánica es el único parámetro del suelo que influye en la adsorción de Captan y que el contenido de arcilla ejerce gran influencia en la adsorción de Thiram, produciendo una mayor adsorción para este compuesto. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la adsorción de los dos fungicidas por los suelos estudiados es diferente. La afinidad de Captan (el plaguicida más hidrofóbico) por la materia orgánica del suelo es mayor que la de Thiram, pero la interacción de este último con las arcillas de los suelos produce su mayor adsorción.

En consecuencia, la influencia de la aplicación de biosólidos en el proceso de adsorción de los fungicidas Captan y Thiram, depende de las propiedades de estos y del suelo en estudio.

ABSTRACT

The initiation of treatment plants for sewage around the world, has undoubtedly contributed to improving the quality of water resources, and thus the health and environmental conditions in which they operate populations. Chile has been no exception to this situation, because in our country have been put in place various plants whose aim has been the treatment of domestic sewage. An example of this is the plan of reorganization water from the Metropolitan Region, where the company Aguas Andinas from the year 2000 begins with the purification of sewage generated in the Region.

Despite the environmental benefits provided by this initiative, there is a generation of sludge or biosolids as a by-product waste which is causing serious problems for storage, and above all for their disposition.

In the search for solutions has come to the conclusion that the amendment of agricultural soils through the application of these wastes would be one of the most viable options for use. Numerous reports have shown that the application of biosolids to agricultural soils can improve soil properties such as its structure (allowing greater stability of aggregates and increased water retention), cation exchange capacity, organic matter content and nutrients (phosphorous and niytrogen), among others. However, against this method of disposal must also take into account the content of heavy metals, which can have adverse effects on the environment, being able to get to pollute groundwater.

Furthermore, it should consider the possible changes that may cause the application of sludge to land on the behavior of various contaminants in the system. This is the case of interactions that may present the substances pesticides, widely used in agricultural activities, with the components of the soil in which they apply biosolids. Due to the

contribution of organic material and the modification of the CIC, the behavior of a particular pesticide in the soil could be different under the presence of sludge.

The present work has studied the effect of the application of biosolids in the process of adsorption of pesticides Captan and Thiram, on four soils of the downtown area south of Chile, incubated for 30 days with increasing doses of sludge. Identified some properties of the soil alone incubated with sludge and soils, such as pH, electrical conductivity and organic matter content. It also determines the texture of the soil alone.

The changes in the process of adsorption was studied by obtaining adsorption isotherms of all soils incubated. In addition adsorption isotherms were obtained from both pesticides in the mud. All curves followed the model of Freundlich. It also identified the correlation coefficients between the constants of adsorption (K_d) and pH, clay content and organic matter.

The results indicate that the addition of biosolids in the soil produces a rise in pH, electrical conductivity and organic matter content of the four soils studied. This increase is more significant when the dose of sludge applied is greater. The adsorption studies showed an increase in the retention of both pesticides with the addition of biosolids, which was higher with increasing doses of sludge applied. Thus, it was found that the organic matter from the mud exerts great influence on the adsorption processes of pesticides in the study.

The values of the constants of adsorption K_f and K_d for Thiram are higher than for Captan. The study of correlations between the constants of adsorption and soil

characteristics indicate that the organic matter is the only parameter of soil that influences the adsorption of Captan and that the clay content exerts great influence on the adsorption of Thiram, producing a higher adsorption for this compound. The results show that the adsorption of the two fungicides studied by the soil is different. The affinity of Captan (the pesticide more hydrophobic) by soil organic matter is greater than that of Thiram, but the latter's interaction with the clay of the soil produces its highest adsorption.

Consequently, the influence of the application of biosolids in the process of adsorption of fungicides Captan and Thiram, depends on the properties of these and soil in the study.

I. INTRODUCCION

1.1 Tratamiento de aguas servidas y generación de lodos

1.1.1 Antecedentes generales

El rápido aumento experimentado por la población a nivel mundial en las últimas décadas, ha desencadenado una gran cantidad de efectos negativos sobre los componentes medioambientales (aire, aguas, suelos, etc.), que a la vez han generado efectos perjudiciales sobre la calidad de vida de las personas que habitan en cada país, región o localidad de nuestro planeta. Entre estos efectos, uno de los más emblemáticos ha sido la contaminación de los cursos de agua naturales por el vertimiento de aguas residuales domésticas o aguas servidas.

Con el fin de controlar este problema, países desarrollados como Estados Unidos, Canadá, Alemania, Francia y España han tomado la iniciativa en el tratamiento de las aguas residuales domésticas mediante la implementación de plantas destinadas para tal efecto, llevando la delantera en esta gestión con unos 30 años de experiencia (Becerra, 2003).

En Chile, a comienzos del año 1990 se inició la construcción de plantas de tratamiento de aguas servidas (PTAS), y en el marco del cumplimiento de la Ley 19.300 sobre bases del medio ambiente, en el año 2000 entra en vigencia la Norma de Emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales (D.S. 90/2000 del MINSEGPRES), cuyo efecto directo fue la aceleración de la construcción de PTAS.

Mediante estas iniciativas se ha conseguido realizar un tratamiento previo a las aguas servidas generadas, antes de ser depositadas en los cauces receptores, lo que constituye un importante aporte al mejoramiento de la calidad de los recursos hídricos del país.

En el caso de la Región Metropolitana, la empresa Aguas Andinas en el año 2000 pone en marcha el Plan de Saneamiento Hídrico de la Cuenca de Santiago, cuyo objetivo final es la recolección, tratamiento y devolución a los cauces naturales del 100% de las aguas residuales de origen doméstico generadas en la Región Metropolitana. Esta iniciativa ha permitido la descontaminación de dichas aguas y, el paulatino mejoramiento de las condiciones ambientales de los principales cauces naturales de Santiago.

Para cumplir con este objetivo, el plan consideró la construcción y operación de 3 grandes plantas de tratamiento en la ciudad de Santiago, y 13 en localidades periféricas, beneficiando estas últimas a unos 610.000 habitantes (SISS, 2006). Hasta ahora el plan ha consolidado la construcción de las plantas de tratamiento de aguas servidas El Trebal, que entró en operación en octubre del año 2001, y La Farfana operativa desde octubre del año 2003. La PTAS El Trebal descontamina las aguas residuales domésticas de aproximadamente 1.700.000 habitantes de la zona sur y sur-poniente de Santiago, que equivale a un 25% del total de las aguas servidas generadas en la capital. Por su parte, la PTAS La Farfana descontamina las aguas residuales domésticas de aproximadamente 3.294.000 habitantes equivalentes al 50% de las aguas servidas que se producen en Santiago.

La próxima etapa es la puesta en marcha, para el año 2009, de la PTAS Los Nogales, que tendrá una capacidad promedio de tratamiento de $6,6 \text{ m}^3 \text{ seg}^{-1}$.

En la tabla 1 se muestran datos relevantes acerca de la construcción y el funcionamiento de las PTAS El Trebal y La Farfana:

Tabla 1: Datos técnicos de construcción y funcionamiento PTAS El Trebal y La Farfana

Datos Técnicos	Planta El Trebal	Planta La Farfana
Monto Inversión	US \$ 150 millones	US \$ 315 millones
Período de construcción	2000 – 2001	2001 – 2003
Superficie terreno	90 hectáreas	145 hectáreas
Caudal medio anual de depuración	4,4 m ³ s ⁻¹	8,8 m ³ s ⁻¹
Caudal máximo horario de depuración	7,5 m ³ s ⁻¹	15 m ³ s ⁻¹
% de aguas servidas tratadas (con respecto al total generado en RM)	25%	50%
Tipo de tratamiento	Lodos activados convencionales con digestión anaeróbica de lodos	Lodos activados convencionales con digestión anaeróbica de lodos
Duración línea de agua	12 horas	12 horas
Duración línea de lodos	45 días en promedio	45 días en promedio

Fuente: Aguas Andinas S.A., 2006

El tratamiento de las aguas residuales constituye una solución para disminuir la contaminación de las fuentes receptoras, que ha traído consigo impactos positivos para la recuperación de dichas fuentes. Sin embargo, su tratamiento, independientemente de la tecnología empleada, genera lodos como subproductos, los que al no ser tratados y/o aprovechados pasan a ser otra fuente de contaminación ambiental.

1.1.2 Origen y descripción de biosólidos o lodos

Los biosólidos o lodos domésticos son compuestos orgánicos sólidos, semisólidos o líquidos que se producen durante el proceso de tratamiento mecánico, biológico y/o químico de purificación de las aguas servidas, previo a ser vertidas a los cauces naturales (Marambio y Ortega, 2003).

Dado que las PTAS tienen la finalidad de remover aquellas sustancias y/o componentes contaminantes que impiden que estas aguas mantengan la calidad del efluente requerida para ser descargada en los cuerpos de agua, los procesos de remoción involucrados logran la separación de sólidos sedimentables con diferente tamaño de partículas, que se acumulan y en su conjunto constituyen los lodos residuales.

El volumen y la composición de lodo generado están en estrecha relación con el grado de tratamiento que se da a las aguas servidas. Un alto nivel de tratamiento puede provocar un aumento de la concentración de ciertas sustancias que pueden ser contaminantes en los lodos. Por ejemplo, la adición de químicos para la coagulación de sustancias, como cloruro férrico, hidróxido de aluminio y polímeros puede producir niveles de contaminación en los lodos (USEPA, 1999).

En la Figura 1 se muestran las alternativas más usadas a nivel mundial para el tratamiento de aguas servidas, la generación de lodos a partir de éstos y sus destinos más comunes.

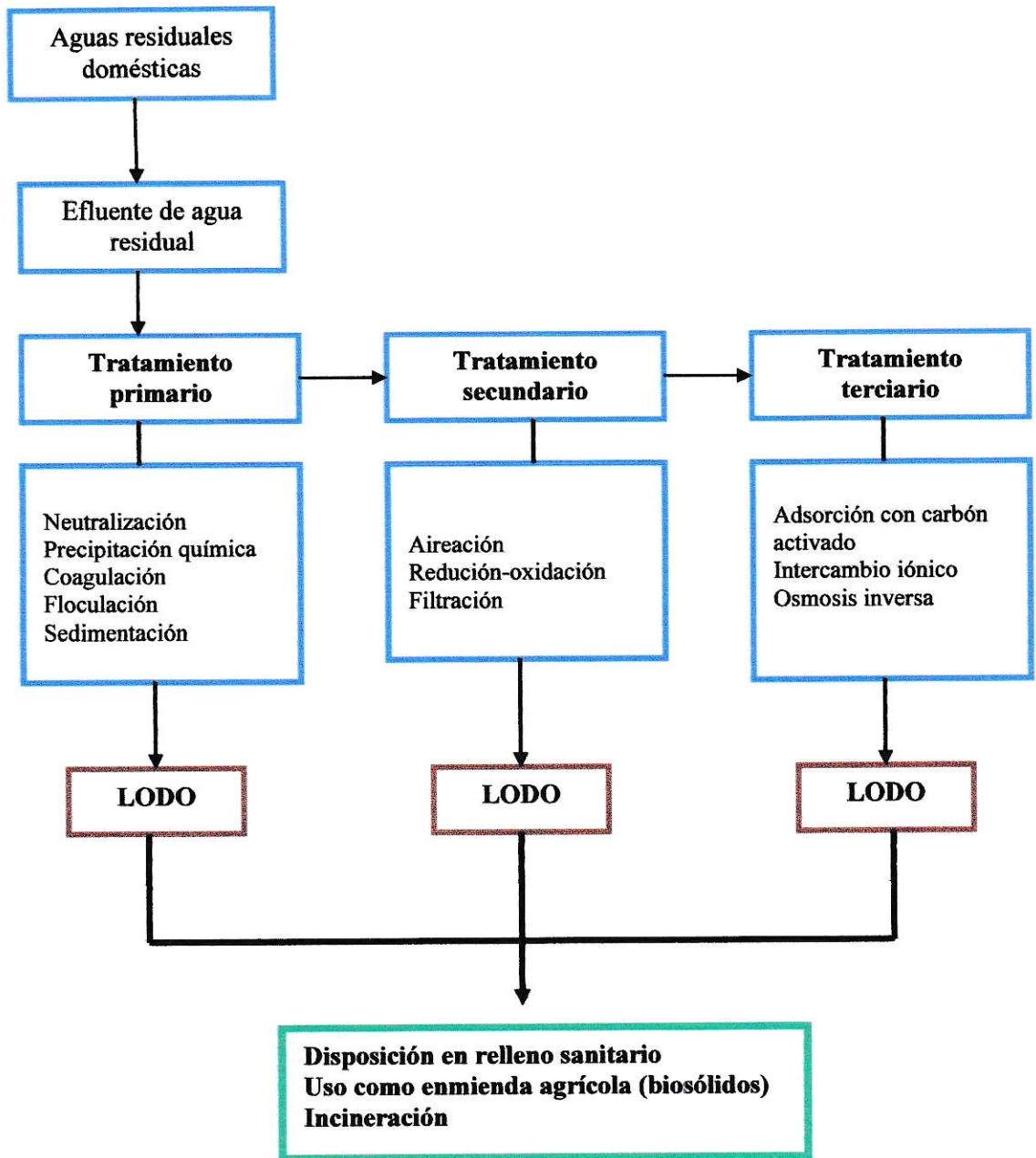


Figura 1: Alternativas para el tratamiento de aguas servidas y disposición o uso de lodos

De este modo, del tratamiento de las aguas servidas se generan distintos tipos de lodos residuales, que serán sometidos a un tratamiento previo dando origen a un lodo, cuya composición definirá su posible uso o disposición final. La descripción de los tipos de lodos generados, los tratamientos a los que son sometidos y la composición final de estos se presenta a continuación:

- **Tipos de lodos**

Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1999), los lodos se pueden clasificar de acuerdo a su procedencia o tipo de tratamiento de las aguas residuales de donde provienen:

Lodos primarios: son aquellos que se generan a partir del tratamiento primario. En general, presentan de un 3 a un 7% de sólidos, un color gris, aspecto grasiento y naturaleza fibrosa.

Lodos secundarios: generados a partir del tratamiento secundario. Poseen un bajo contenido de sólidos (0,5 a 2%) y su apariencia es oscura, café o negra (dependiendo del tratamiento)

Lodos terciarios: su existencia es menos habitual, y se generan cuando las aguas servidas son tratadas para eliminar nutrientes como el nitrógeno y el fósforo.

- **Tratamientos**

Los lodos son sometidos a una serie de procesos que tienen como finalidad corregir la excesiva dilución y tratar la materia fermentable y microorganismos, que puedan estar presentes en ellos tras su remoción desde las aguas contaminadas. En la Figura 2 se muestran las líneas más comunes para el tratamiento de lodos domésticos.

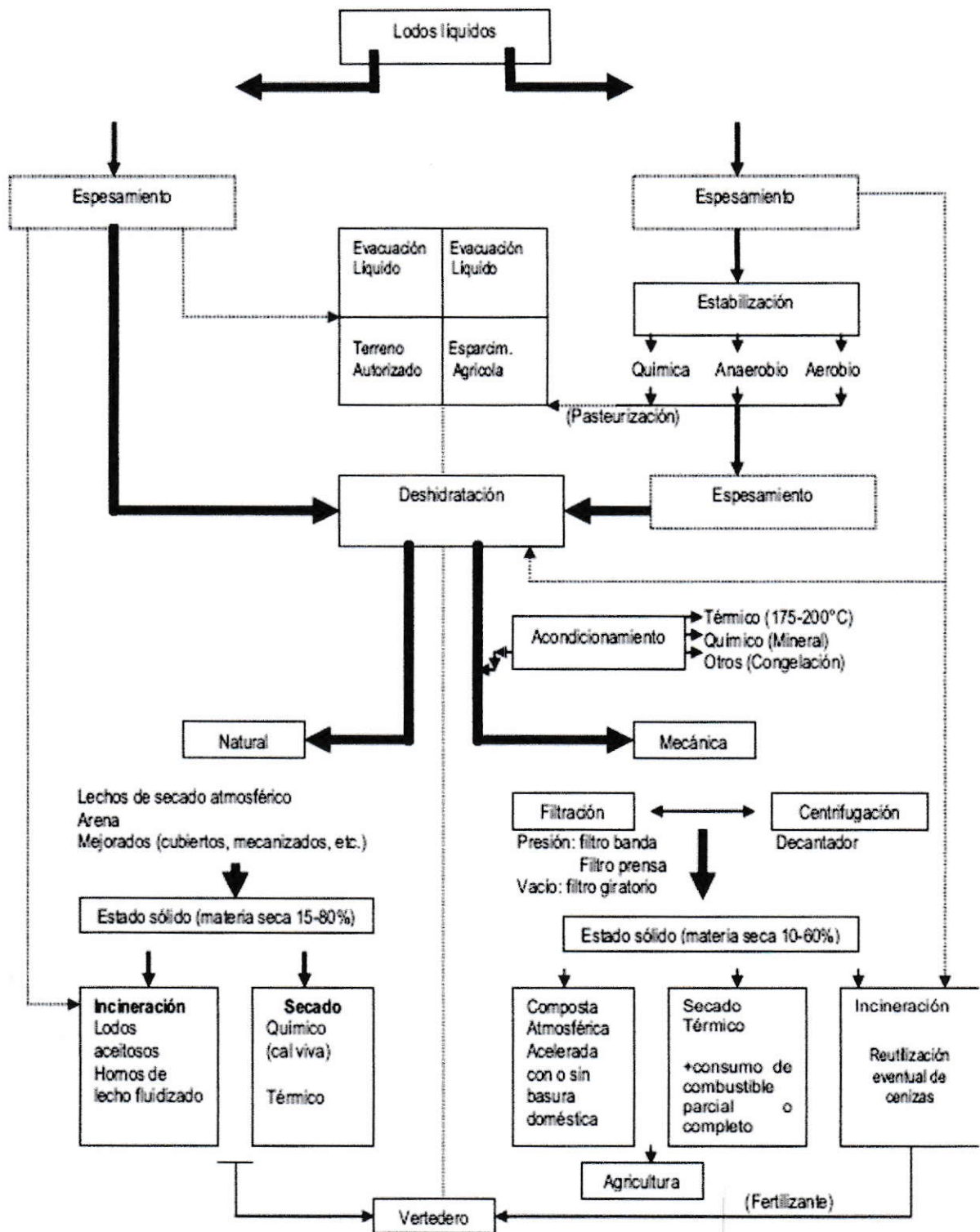


Figura 2: Líneas más comunes en el tratamiento de lodos (Oropeza, 2006)

En el caso de las Plantas El Trebal y La Farfana de la Región Metropolitana, la línea de tratamiento tiene una duración total de aproximadamente 45 días, incluyendo el secado en cancha (Aguas Andinas, 2006).

A continuación se describen las etapas involucradas:

Espesamiento: esta etapa puede realizarse antes o después de la estabilización. Su finalidad es conseguir lodos en forma líquida, pero con un menor volumen con respecto al inicial, y en consecuencia, con una mayor concentración. Este tratamiento puede ser aplicado más de una vez a los lodos crudos o digeridos. El espesamiento puede ocurrir por gravedad filtración o centrifugación (NAP, 1996).

Estabilización: es la etapa más importante del tratamiento, ya que consiste en la reducción de la materia orgánica hasta alcanzar una relativa estabilidad del lodo, que evitará la putrefacción y los malos olores. En las PTAS de la Región Metropolitana, los lodos de aguas residuales de origen doméstico se tratan mediante el proceso de digestión anaeróbica, el que permite la fermentación en condiciones controladas de la materia orgánica fermentable. La digestión se realiza en reactores totalmente cerrados donde se mantiene el lodo durante 20 a 22 días, a una temperatura controlada de 35°C con una mezcla permanente de la materia residual. Los lodos procedentes de esta etapa presentan una concentración del orden de los 40 g L⁻¹ de sólidos (Aguas Andinas, 2006).

Acondicionamiento: consiste básicamente en la adición de agentes floculantes y la posterior centrifugación, que permitirá la pérdida de agua de los lodos preparándolos

para la siguiente etapa de deshidratación. El acondicionamiento puede ser químico (con cal) o térmico (aplicación de calor), entre otros (NAP, 1996).

Deshidratación: en esta etapa se consigue que el lodo pase de un 30% a un 70% de sequedad, obteniéndose un material relativamente sólido o semisólido de fácil manejo para su posterior utilización. Luego del acondicionamiento los lodos son transportados a canchas de secado, donde se acomodan en hileras que se van volteando en forma mecánica, con lo que se acelera el secado al aire libre (Aguas Andinas, 2006). La acción de los rayos solares también es de gran importancia en esta etapa, permitiendo que el su objetivo final se concrete en unas dos semanas. En otros casos, la deshidratación también puede realizarse mediante centrifugación, filtración al vacío, entre otros procesos (NAP, 1996).

- **Composición de los lodos**

La composición y calidad de los lodos provenientes de las PTAS depende de diversos factores, principalmente del diseño de la planta procesadora, del tipo de agua residual y del clima (Acevedo, 2004). En general, se caracterizan por tener un alto contenido de materia orgánica, macro y micro nutrientes, además de presentar agentes patógenos y metales pesados.

Según reportes y guías de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, 1995), Canadá (WEAO, 2001) y la Comunidad Europea (EC, 2001), la composición final de los lodos en orden decreciente puede agruparse en compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos y microorganismos.

En la tabla 2 se presenta la composición de los lodos generados en la PTAS El Trebal:

Tabla 2: Características de lodos digeridos en la planta El Trebal

Parámetro	Mediciones		
	Promedio anual 2002	Septiembre 2003	Octubre 2003
Humedad (%)	27,93	30,33	28,25
Materia orgánica (%)	37,37	35,30	28,25
Sólidos totales (%)	72,07	69,67	71,75
N total g Kg ⁻¹ base seca	22,24	18,50	30,20
P total g Kg ⁻¹ base seca	15,80	19,50	22,59

Fuente: Acevedo, 2004.

Los compuestos orgánicos presentes en los lodos, en su mayoría no son tóxicos, aunque también se han encontrado concentraciones por sobre 10 mg/Kg de sustancias de alta toxicidad como ftalatos, detergentes, clorobenzenos y algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos. Entre los compuestos orgánicos no tóxicos se destaca el contenido de materiales de origen vegetal y animal, como proteínas, aminoácidos, aceites y grasas, que provienen de la materia fecal y de residuos de industrias avícolas y alimentarias (Becerra, 2003). El contenido final de materia orgánica presente dependerá del tipo de tratamiento de estabilización al cual se somete el lodo (aeróbico o anaeróbico), encontrándose contenidos que van desde aproximadamente un 35% a un 65 % de materia orgánica por base seca (Becerra, 2003).

Entre los compuestos de tipo inorgánico más comunes presentes en los lodos se encuentran en orden decreciente de abundancia: nitrógeno, fósforo, potasio, calcio, magnesio y metales pesados. El contenido de nitrógeno en el lodo antes de su estabilización se encuentra en su mayoría en forma orgánica como proteínas y

aminoácidos, pero el lodo estabilizado presenta formas inorgánicas como nitratos, nitritos (estabilización aeróbica) y amonio (estabilización anaeróbica), alcanzado un contenido en el lodo que varía entre un 1% a un 6% en base seca (NAP, 1996). El contenido de fósforo se encuentra principalmente en las formas inorgánicas, en el lodo crudo y estabilizado, alcanzado una composición entre un 0,1% y un 2,7% (Acevedo, 2004). Los contenidos de potasio, calcio, magnesio y metales pesados en los lodos son menores al 1% en base seca. Sin embargo, la presencia de estos últimos restringe las excelentes propiedades fertilizantes y mejoradores del suelo que se atribuye a los lodos domésticos.

En cuanto al contenido de metales pesados en lodos, en su mayoría se debe al vertido de residuos industriales líquidos a los sistemas de alcantarillado. Algunos valores de su composición en la PTAS El Trebal se muestran en la tabla 3:

Tabla 3: Composición de metales pesados de lodos digeridos planta El Trebal

Parámetro	Mediciones		
	Valor crítico CONAMA	Septiembre 2003	Octubre 2003
As	40	18,71	15,72
Cd	40	4,18	2,38
Cu	1500	404,5	554,1
Hg	20	1,46	1,24
Fe	No normado	24,3	20,7
Ni	No normado	56,8	98,4
Pb	300	49	68,3
Zn	2800	1520	1812
Cr	No normado	200,2	507,1
Mn	No normado	465	465

Fuente: Acevedo, 2004.

ambiental que se pueda producir, dejando de lado el aprovechamiento de los lodos (CONAMA, 2006). La experiencia mundial muestra que en países de Europa y en Estados Unidos, entre los métodos de uso de lodos más comunes se encuentran la utilización de estos en la agricultura, silvicultura, restauración de suelos degradados y aplicación en áreas verdes. Por otra parte, entre los destinos para la disposición final de lodos se pueden mencionar los rellenos sanitarios, la incineración y el vertido al mar (Renner, 2000; EC, 2001).

Aunque durante la década del 80 el principal destino era el relleno sanitario, el aumento del volumen de producción generó la necesidad de dispersar los lodos en el ambiente, donde el suelo actúa como compartimiento final de esta disposición. Esto ha sido realizado vía incineración o usándolos en la agricultura, resultando esto último como una buena alternativa para países como Chile, en donde el tratamiento de aguas servidas aún no llega a su capacidad máxima, ni de producción de lodos como de los depósitos de estos (Cuevas, 2006).

Los métodos de aplicación de lodos al suelo parecen ser una buena solución para el manejo de estos desechos, ya que un 80% del material es reutilizable, y además se logran importantes mejoras en la productividad y recuperación de suelos degradados (Marambio y Ortega, 2003). De este modo, el uso benéfico de lodos a través de la agricultura ofrece diversas ventajas, ya que se aprovecha la condición de filtro natural y la capacidad de autodepuración del suelo, y también se consiguen beneficios de tipo agrícola.

1.1.4 Aplicación de lodos en suelos agrícolas

En países como Estados Unidos y Canadá, cuando los lodos estabilizados son empleados benéficamente en la agricultura se utiliza el término biosólidos (biosolids) para denominarlos. En Chile, también se ha comenzado a utilizar esta designación en los últimos años. Entre las ventajas de la aplicación de lodos en suelos agrícolas, se encuentran el menor impacto ambiental y los menores costos de disposición con respecto a la incineración y la disposición en rellenos sanitarios. Desde el punto de vista agrícola, la principal ventaja es la mejora de la calidad de los suelos, que se relaciona directamente con una serie de importantes cambios en sus propiedades físicas, químicas (Becerra, 2003).

De esta manera, la aplicación de biosólidos al suelo ayuda a mejorar su productividad, ya que debido a su composición aumenta su pH y contenido de materia orgánica. También puede mejorar la disponibilidad de nutrientes tales como nitrógeno, fósforo y potasio, calcio y magnesio (Aravena y col, 2007), aunque no sustituye a los fertilizantes, ya que los lodos presentan un menor contenido de nutrientes y solamente pueden complementarlos.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC), definida como la capacidad del suelo para atraer cationes y para intercambiar especies de esos iones en reacciones reversibles, constituye una propiedad muy importante para el aporte de nutrientes a las plantas y, por ende, para la fertilidad del suelo. La aplicación benéfica de lodos incrementa la CIC de los suelos, lo que es muy favorable pues un alto valor de esta propiedad implica una alta capacidad de almacenamiento de nutrientes para las plantas. Este efecto se atribuye a la

materia orgánica contenida en los lodos debido a su alta capacidad de intercambio catiónico, razón por la cual dicha propiedad podría disminuir con el tiempo al degradarse este componente (Clapp y col., 1986).

Los componentes presentes en los lodos, principalmente su alto contenido de materia orgánica, también pueden provocar cambios beneficiosos en las propiedades físicas de los suelos, tales como la formación de agregados más estables, la disminución de la densidad aparente, y el aumento de la porosidad y distribución de poros. Todos estos cambios, en su conjunto, promueven la retención y disponibilidad de agua, y además aumentan de su capacidad de aireación. Además, la conductividad hidráulica se hace mayor permitiendo que el agua sea de más fácil acceso para las plantas debido a un mejor desarrollo y penetración de las raíces en el suelo, que finalmente, contribuyen a una mejor disponibilidad de los nutrientes (EC, 2001; Cuevas y col., 2006).

Sin embargo, pese a las mejoras de las propiedades de los suelos mediante el uso de lodos como enmienda en la agricultura, se genera una gran problemática debido a su cuestionado aporte de compuestos inorgánicos al suelo como metales pesados y sales solubles. Además, la presencia de agentes patógenos en los lodos también provoca gran controversia y genera restricciones en su uso en suelos agrícolas (Acevedo, 2004).

Los metales pesados se encuentran en forma natural en los suelos y se distribuyen entre las fases líquida y sólida de éste, ligados a compuestos minerales u orgánicos. Sin embargo, debido a actividades antropogénicas la concentración de estos metales en el suelo se incrementa en cantidades considerables debido a que en el corto tiempo no son

y transporte de iones. Esto promueve además, un mayor potencial osmótico de la solución del suelo, que puede reducir la habilidad de las plantas para absorber agua, afectando su sobrevivencia y rendimiento (Clapp y col., 1986).

La presencia de patógenos en los biosólidos también es un problema latente en el caso de utilizarlos como enmienda en la agricultura. El contenido de patógenos presente en la materia fecal puede infectar comúnmente a animales y humanos mediante vía oral. Esta infección puede ocurrir por contacto directo con el lodo, por consumo de alimentos contaminados, por aguas contaminadas (escorrentías) o por contacto con animales infectados (EC, 2001).

En consecuencia, debido a la gran cantidad de lodos generados, los países se han visto en la obligación de regular el manejo de estos residuos mediante diferentes normativas y reglamentos, que definen pautas técnicas para optimizar su almacenamiento, recolección, transporte, reutilización, tratamiento y disposición final. En Chile, la normativa referente a esta gestión se encuentra en trámite de aprobación. Con ella se pretende regular el manejo de lodos no peligrosos provenientes de plantas de tratamiento de aguas y así prevenir los impactos negativos sobre el medio ambiente y la salud de la población. La normativa (anexo 1) exige, en el caso utilización de lodos en la agricultura, considerar las características del lodo y los suelos en donde se apliquen y los criterios de aplicación (CONAMA, 2001).

1.1.5 Estudios sobre el efecto de la aplicación de lodos en suelos agrícolas

Debido a las grandes cantidades de lodos generados por el tratamiento de aguas servidas, y a la inquietud que ha provocado el manejo de estos residuos, a nivel internacional hace ya unos 30 años, se ha comenzado a investigar en relación a los posibles efectos que puede producir sus diferentes vías de uso o disposición final (Becerra, 2003).

Es así como la investigación se ha centrado principalmente en la influencia de la utilización de lodos como enmienda en suelos agrícolas, debido a la gran aceptación que ha tenido esta alternativa en todo el mundo. Frente a esto, se han realizado diversos estudios y en base a éstos se han propuesto normas en distintas partes del mundo, para regular los niveles de los contaminantes que pueden estar presentes en esta matriz.

Actualmente, se dispone de una amplia información acerca de los efectos en las propiedades químicas y físicas del suelo, como los cambios en los contenidos de materia orgánica, nutrientes, pH, capacidad de intercambio catiónico, conductividad eléctrica y estructura de los suelos. También se conocen los efectos en el desarrollo de diversos cultivos, entre ellos maíz, trigo, tomate, lechuga y árboles frutales como el damasco (Becerra, 2003). En el caso de los metales pesados, se dispone de estudios sobre de la concentración, movilidad y biodisponibilidad de éstos en los suelos y lodos (CONAMA, 2001).

Sin embargo, el efecto de la aplicación de biosólidos al suelo en la interacción de éste con otro tipo de compuestos contaminantes no es muy conocido. Este es el caso de la interacción de compuestos como los plaguicidas con el sistema suelo, cuando éste ha sido enmendado con lodos.

Dado que estos productos son muy utilizados en las actividades agrícolas, es de especial interés analizar la situación que se presentaría en su dinámica en el suelo frente a la aplicación de lodos. La materia orgánica procedente de estos materiales puede modificar el comportamiento de los plaguicidas aplicados al suelo ya que como es sabido su presencia influye en la adsorción, degradación y lavado de estos compuestos en el suelo (Clapp et al., 2001). Estudios sobre la influencia de diferentes materiales orgánicos adicionados al suelo como enmiendas en estos procesos han sido llevados a cabo generalmente en condiciones de laboratorio, siendo menos frecuente la realización de estos estudios en condiciones de campo (Rodríguez-Cruz, 2003).

1.2 Utilización de plaguicidas en actividades agrícolas

Comúnmente se admite que el uso de plaguicidas comenzó a principios del siglo XIX con descubrimientos casuales de la acción contra las plagas de compuestos como el azufre, los arseniatos y el sulfato de cobre; y que en su desarrollo marca una fase importante el descubrimiento de las propiedades del DDT (1,1,1- tricloro-2,2-bis (p-clorofenil) etano), realizado por Müller en 1940 (Sánchez-Martín y Sánchez-Camazano, 1985

En la actualidad, el uso de estos agroquímicos es una de las prácticas que más han contribuido al incremento de la producción agrícola en las últimas décadas. El uso de compuestos orgánicos sintéticos para el control de plagas es indispensable para satisfacer la creciente demanda de alimentos de la población. El aumento de la producción agrícola es una necesidad, y por lo tanto, es preciso ampliar las áreas

cultivadas y el rendimiento de las explotaciones mediante el uso de plaguicidas (FAO, 2003).

En Chile y a nivel mundial existe una utilización masiva de plaguicidas, tanto en el área agrícola como forestal. El crecimiento agroindustrial que ha experimentado nuestro país ha traído un gran aumento en la importación de plaguicidas que se aproxima al 380% desde 1984 al año 2003 (RAP-AL, 2004).

Frente a los grandes beneficios asociados a la utilización de estos productos en el control de plagas, enfermedades y rendimiento de los cultivos, su uso también implica serios problemas, ya que al ser compuestos que tienen la finalidad de ser tóxicos frente a determinados organismos, provocan alteraciones en los ecosistemas y riesgos en la calidad de aguas y alimentos de procedencia agrícola. Además, al no tomarse medidas de protección adecuadas, son potencialmente dañinos para la salud de las personas dedicadas a su manejo y aplicación.

Entre estas desventajas, la contaminación de aguas superficiales y subterráneas por residuos de plaguicidas es considerada uno de los problemas que provoca mayor preocupación por sus posibles efectos en los ecosistemas y en la salud (Schiavon y col., 1995; Bounet y col., 2002). Esto se manifiesta en los diferentes programas de monitoreo que se han implementado en varios lugares del mundo (Barcelo y col., 1996; Carter, 1999; Tanabe y col., 2001).

Teniendo en cuenta que el uso de plaguicidas es imprescindible para garantizar los niveles de producción y de calidad de las cosechas es necesario comprender su dinámica en el ambiente para cualquier estrategia de tratamiento y/o prevención.

1.3 Aspectos relevantes sobre plaguicidas

La Organización de Naciones Unidas a través de la Food and Agricultural Organization (FAO) define el término plaguicida como cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier tipo de plaga (FAO 2002). En consecuencia, los plaguicidas abarcan tanto principios o ingredientes activos, como formulaciones o preparaciones que contienen uno o varios de estos, cuya finalidad sea combatir los parásitos u otros agentes dañinos de los cultivos, del ganado, de los animales domésticos y del hombre y su ambiente.

Estos compuestos químicos pueden clasificarse según diversos criterios como: su acción biológica, naturaleza química, grado de toxicidad o peligrosidad, destino de su aplicación o uso, forma de aplicación, capacidad para producir otros efectos, tiempo de vida media etc.

Las clasificaciones más comúnmente usadas son por su acción biológica, naturaleza química y por su toxicidad (Esteve, 2007).

Según su actividad biológica los plaguicidas se clasifican en insecticidas, acaricidas, fungicidas, nematocidas, herbicidas, rodenticidas, avicidas, molusquicidas, etc. También existen los atrayentes, repelentes y esterilizantes de insectos que coayudan a su destrucción por medio de estas acciones.

De acuerdo a su naturaleza o composición química, los plaguicidas pueden clasificarse en diversos grupos, dentro de los cuales los más destacados son: organoclorados, organofosforados, derivados del ácido carbámico, tiocarbámico y ditiocarbámico, derivados de la urea y tiourea, compuestos heterocíclicos, y compuestos inorgánicos.

En cuanto a la toxicidad de los plaguicidas, varias organizaciones internacionales, como la Organización Mundial de la Salud y la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, han realizado clasificaciones toxicológicas, de acuerdo a los riesgos agudos y crónicos que presenta el producto para la persona que los maneja.

La toxicidad aguda es la capacidad que tiene el plaguicida de causar efectos negativos sobre la salud en un tiempo corto de exposición. Esta se mide a través de la dosis letal media (DL50) o de la concentración letal media (CL50). Ambos parámetros varían conforme a múltiples factores como la presentación del producto (sólido, gel, líquido, gas, polvo, etc.), la vía de entrada (oral, dérmica, respiratoria), la temperatura, la dieta, la edad, el sexo, entre otros (OMS/OPS, 1993). Al basarse en la observación de especies animales, es importante señalar que estos indicadores no proporcionan información sobre los efectos crónicos, ni sobre la citotoxicidad de algún compuesto.

La toxicidad crónica es el resultado de una exposición a largo plazo y a bajos niveles del plaguicida y sus efectos se desarrollan en el organismo como resultado de exposiciones repetidas al compuesto químico en cuestión. Esta acción retardada es la que causa los efectos más importantes y graves, pues no sólo puede causar severas enfermedades en las personas (cancerígenos y tumorígenos) y mal formaciones en los fetos (teratogénicos), sino que también puede provocar efectos mutagénicos (al material genético), que se manifiesta en la generaciones futuras. Dichas consecuencias dependen directamente del tipo de agente químico al que han sido expuestos los afectados (RAP-AL, 2004).

1.4 Evolución de los plaguicidas en el suelo

Cuando un plaguicida es liberado al medio ambiente y se deposita en el suelo, entra en un ecosistema dinámico donde estará sometido a una serie de procesos que determinan su comportamiento y que actúan bajo determinados mecanismos que a la vez, influyen en la persistencia y evolución de estos compuestos en el suelo (Cornejo, 2001).

Estos mecanismos pueden actuar aislados o en combinación sobre la estructura de los diferentes compuestos químicos y dependen tanto de las características físicas y químicas del suelo, como de las propiedades fisico-químicas del plaguicida. También pueden influir factores medioambientales como el clima (temperatura, pluviometría, entre otros) y la presencia de cobertura vegetal.

Entre las características del suelo que afectan la evolución de plaguicidas se encuentran el contenido de humedad, materia orgánica, tipo de arcilla, pH, capacidad de intercambio iónico, estructura, textura y microorganismos presentes en el suelo.

Las propiedades del plaguicida involucradas en su dinámica se relacionan directamente con su estructura química, y entre ellas destacan la presión de vapor, constante de Henry, solubilidad, coeficiente de adsorción (K_d), coeficiente de adsorción de carbono orgánico (K_{oc}), coeficiente de reparto octanol- agua (K_{ow}) y pka .

En la figura 3 se muestran los posibles mecanismos que influyen en la evolución de los plaguicidas en el suelo.

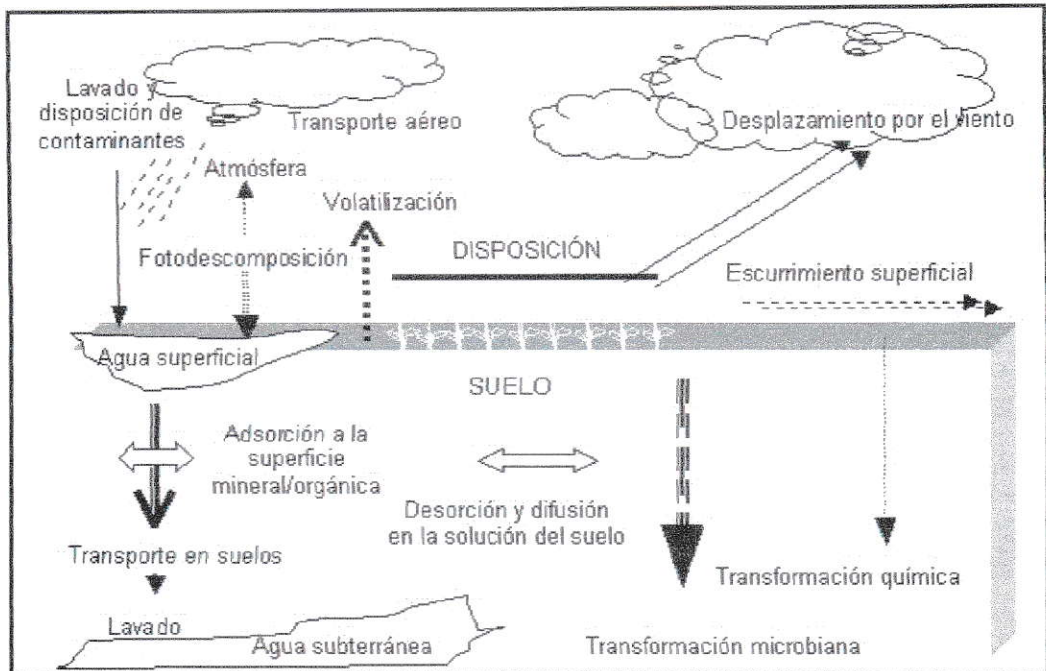


Figura 3: Mecanismos que influyen en la evolución de plaguicidas en el suelo

En consecuencia, los procesos que determinan la dinámica de los plaguicidas en el suelo se pueden agrupar en procesos de: *degradación, transporte y adsorción*.

- **Procesos de Degradación**

Cuando un plaguicida es liberado en el medio ambiente interacciona con los componentes bióticos y abióticos de éste, y experimenta transformaciones en su estructura, capaces de modificar profundamente sus características físicas y químicas y su acción biológica (Loewy, 2000). La degradación del plaguicida dará lugar a nuevos compuestos que no necesariamente serán menos tóxicos que la sustancia original, pero cuando el producto de degradación resulte menos tóxico que la sustancia original se tratará de una *inactivación*. La degradación puede ser parcial o total, llegando en casos

extremos a la obtención de compuestos inorgánicos como H₂O, CO₂, haluros, amonio, fosfatos, entre otros.

Las reacciones de degradación son muy variadas (oxidación, reducción, hidroxilación, sustitución, deshalogenación, hidrólisis, etc.) y en ellas pueden participar tanto agentes orgánicos e inorgánicos como microorganismos del suelo. También son significativos otros procesos, como la fotólisis que se produce por efecto de la radiación ultravioleta de la luz solar.

La descomposición de plaguicidas por las plantas y organismos, como consecuencia de los procesos metabólicos, también son considerados como mecanismos de gran influencia en la dinámica de los plaguicidas (Shelton y Doherty, 1997).

- **Procesos de transporte**

Los procesos de transporte implican un movimiento del plaguicida de una fase a otra (suelo-agua-atmósfera) o dentro de una misma fase. Entre estos procesos se encuentran principalmente los mecanismos de difusión como la *lixiviación* y la *volatilización*.

La difusión es el movimiento de moléculas debido a un gradiente de concentración. Este movimiento es al azar, pero trae como consecuencia el flujo de materiales desde las zonas más concentradas a las menos concentradas. La difusión de un compuesto en el suelo depende principalmente de parámetros como la porosidad, los procesos de adsorción, la naturaleza del compuesto, entre otros (Scow y Hutson, 1992).

La *lixiviación* es un mecanismo muy importante de evaluación del movimiento de una sustancia en el suelo que está relacionado a la dinámica del agua, con la estructura del suelo y con factores propios 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, resulta contaminado. La solubilidad del plaguicida del agua es el principal factor a considerar para el análisis de la potencial lixiviación de un compuesto.

La *volatilización* es el flujo del compuesto hacia la fase atmosférica, y esta regido por la ley de Henry que depende de la presión de vapor del compuesto. De este modo, los compuestos pocos solubles en agua y con una con alta presión de vapor tienden a volatilizarse. Condiciones climáticas como temperatura y viento también influyen en el grado de volatilización.

- **Procesos de adsorción**

La adsorción es un fenómeno de atracción entre una superficie sólida y un líquido o un vapor. A través de este mecanismo, las moléculas de plaguicida pueden ser adsorbidas o retenidas por los coloides presentes en el suelo durante el proceso de lixiviación. Cuando un plaguicida es adsorbido su concentración en la solución del suelo disminuye, estableciéndose un equilibrio entre las concentraciones de materia activa disuelta y adsorbida. La desorción del compuesto dependerá principalmente de la energía de adsorción. Cuanto mayor sea ésta, más difícil será la desorción del plaguicida desde la superficie a la solución (Sánchez -Martín y Sánchez- Camazano, 1985).

De esta manera, de todos los mecanismos implicados en la evolución de plaguicidas en el suelo descritos, la adsorción- desorción es el más importante por influir directa o indirectamente en la magnitud y efecto de los otros. La adsorción influye en el lavado,

en la volatilización e incluso en la biodegradación por los microorganismos al quedar inaccesibles (Scow y Hutson, 1992).

1.4.1 Adsorción de plaguicidas

Como ya se ha mencionado, la adsorción de plaguicidas por el suelo involucra la interacción entre estos compuestos y las partículas del suelo. De esta manera, está íntimamente relacionada con la superficie específica y con las propiedades físico-químicas de estas partículas, y en consecuencia, con el tamaño de las mismas. Por esta razón, la fracción coloidal es la más activa en este proceso pues posee mayor facilidad para retener moléculas de plaguicidas por su elevada superficie específica y reactividad superficial (Sánchez -Martín y Sánchez- Camazano, 1985). Sin embargo, se debe tener en cuenta que estas interacciones también están directamente relacionadas con la naturaleza química del plaguicida (estructura, solubilidad en agua, polaridad, tamaño molecular, carácter y posición de los grupos funcionales y sustituyentes, entre otras características químicas) y las propiedades de los suelos (humedad, temperatura y pH).

La adsorción de plaguicidas por los coloides del suelo puede modificar su actividad, persistencia y degradación. La inactivación de los plaguicidas ocurre porque al ser adsorbidas las moléculas, no pueden ejercer su efecto tóxico. Además se genera un efecto de persistencia de estos compuestos, que posteriormente frente a un cambio de las condiciones ambientales (temperatura, humedad, pH), pueden ser desorbidos y quedar disponibles provocándose un posible riesgo de contaminación. La degradación de los plaguicidas se ve afectada, ya que mientras que estos compuestos están adsorbidos sus

mecanismos de descomposición no pueden actuar o lo hacen más lentamente. En otros casos, la adsorción puede aumentar la degradación del plaguicida, ya que los minerales de la arcilla pueden catalizar su descomposición por medio de la formación de fuertes enlaces arcilla-molécula orgánica que debilitarán ciertos enlaces dentro de la molécula de plaguicida (Pignatello y Xing, 1995).

La fracción coloidal del suelo está constituida por una parte *orgánica (materia orgánica)* y otra *inorgánica (minerales de la arcilla)*. Por este motivo los mecanismos de interacción responsables de los procesos de adsorción son muy diferentes según se trate de un suelo donde predomine el contenido de arcilla o de materia orgánica.

- **Coloides inorgánicos**

Los coloides inorgánicos del suelo incluyen a los minerales cristalinos de arcilla y los óxidos e hidróxidos cristalizados y amorfos del suelo cuyo tamaño de partículas es inferior a 2 μm . Su particularidad es la presencia de una carga eléctrica superficial que les permite adherirse a compuestos con carga de signo contrario. De ahí radica su importancia en los fenómenos de adsorción de las sustancias que llegan al suelo.

En los procesos de adsorción son los silicatos laminares (minerales de arcilla) los que presentan mayor interés. Estos minerales están constituidos por láminas formadas de unidades tetraédricas y octaédricas:

Tetraédricas: formadas por tetraedros que poseen un átomo de Si en el centro y átomos de oxígeno o grupos hidroxilo en los vértices. Se disponen en una red hexagonal con las bases en un mismo plano y los vértices señalando todos en un mismo sentido.

Octaédrica: constituidas por octaedros con átomos de Al, Fe o Mg en el centro y átomos de oxígeno o grupos hidroxilo en los vértices.

Ambas capas cuando van unidas, para formar la lámina, lo hacen compartiendo átomos de oxígeno y/o grupos hidroxilo en los vértices.

Según el número de capas que forman su lámina característica, los silicatos laminares se clasifican en silicatos 1/1 (capa tetraédrica y capa octaédrica) y silicatos 2/1 (dos capas tetraédricas y una octaédrica). En la figura 4 se esquematiza la estructura de un mineral de la arcilla de tres capas (2/1).

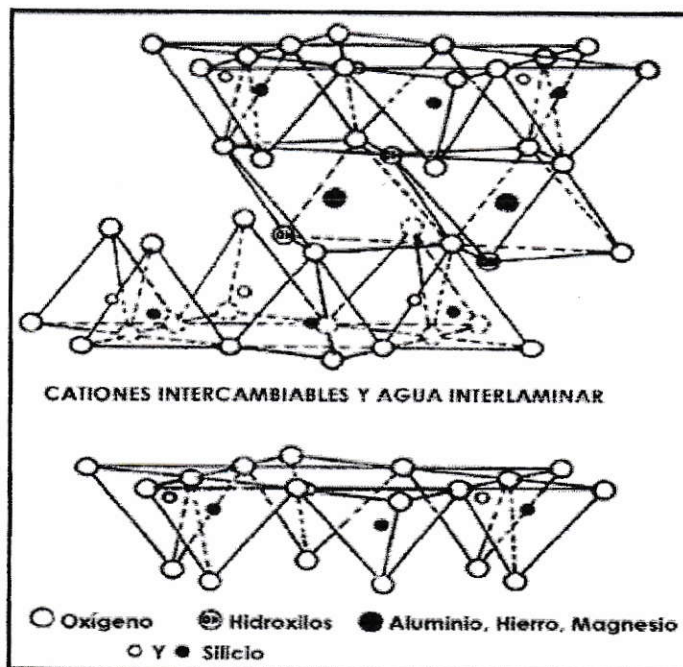


Figura 4: Estructura de un mineral de arcilla de tres capas

En algunos silicatos del tipo 2/1, las sustituciones isomórficas de Si por Al en la capa tetraédrica y de Al por Mg en la octaédrica originan la aparición de un exceso de carga

negativa en las láminas que se compensa con la entrada de cationes externos o de intercambio (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) que actúan de puente entre las láminas. En la superficie de las arcillas existe carga estática que resulta de sustituciones isomórficas, lo que lleva a que los sólidos minerales adquieran cargas influenciadas por el pH del medio y su disociación con los grupos hidroxilos de la superficie. La magnitud de la capacidad de intercambio catiónico tenderá a aumentar con el pH.

En consecuencia, los cationes de cambio así como el agua de hidratación de los mismos pueden ser sustituidos en determinadas condiciones por moléculas orgánicas, dando lugar a la formación de complejos de adsorción. La formación de estos complejos de adsorción (silicato + molécula orgánica) modifica el espacio interlaminar del silicato, produciendo una expansión del mismo fácilmente observable mediante difracción de rayos X (Sánchez -Martín y Sánchez- Camazano, 1985).

- **Coloides orgánicos**

La materia orgánica es otro componente de la fracción coloidal del suelo muy importante en los procesos de adsorción. Específicamente son las sustancias húmicas o humus, las que desempeñan un rol fundamental en estos procesos. Las sustancias húmicas son los constituyentes más estables de la materia orgánica y mayoritarios en la mayoría de los suelos. Son ácidas, de color oscuro, predominantemente aromáticas, químicamente complejas, de masa molar elevada que oscila entre 1.000 y más de 100.000, con grupos funcionales muy variados y una carga superficial negativa dependiente del pH. Poseen un doble carácter, hidrofílico e hidrofóbico, aunque su estructura y muchas de sus propiedades son poco conocidas.

Basándose en su solubilidad, las sustancias húmicas se pueden separar en tres fracciones: ácido húmico, ácido fúlvico y humina que son estructuralmente similares, pero con diferente masa molar.

La elevada capacidad de la adsorción de estas sustancias puede explicarse por su gran área superficial, su elevada capacidad de cambio y su naturaleza química.

Para plaguicidas hidrofóbicos y sin carga, la capacidad de adsorción de las sustancias húmicas del suelo suele ser muy superior a la de los componentes minerales. Numerosos estudios han puesto de manifiesto una alta correlación entre la adsorción de plaguicidas y el contenido en materia orgánica del suelo.

El contenido de materia orgánica presente en el suelo influye en gran medida en las relaciones que puedan existir entre adsorción y contenido en arcilla. Un alto contenido de materia orgánica implica un alto coeficiente de correlación adsorción-materia orgánica, teniendo lugar la adsorción principalmente en las superficies orgánicas y enmascarando el efecto de la adsorción por superficies minerales. Cuando este contenido es menor del 2 %, comienza a manifestarse el efecto de los constituyentes inorgánicos en el proceso de adsorción.

Este comportamiento es debido a la interacción de la materia orgánica y mineral que existe en la mayor parte de los casos, de forma que la contribución relativa de las superficies orgánica e inorgánica a la adsorción dependerá de la extensión en que la arcilla esté cubierta por las sustancias orgánicas (Sánchez -Martín y Sánchez-Camazano, 1985). La cantidad de materia orgánica necesaria para cubrir la arcilla varía de un suelo a otro y depende de la clase y cantidad de arcilla presente en el suelo.

1.4.2 Estudio de la adsorción de plaguicidas en suelos

La retención de plaguicidas debida a la adsorción por el suelo no afecta a la cantidad total del plaguicida presente, pero puede disminuir e incluso eliminar la cantidad disponible para el transporte o la degradación (Morell y Candela, 1998). Por esta razón, y debido a los efectos tóxicos que pueden provocar los plaguicidas para el ser humano y su medio ambiente, el estudio de los procesos de adsorción de plaguicidas en suelos se ha convertido en un tema de gran relevancia en las actuales líneas de investigación.

La mayor o menor capacidad de un compuesto químico de ser adsorbido por la fracción sólida del suelo, esencialmente los minerales arcillosos y la materia orgánica, determina su movilidad en la solución y puede ser expresada por el coeficiente de reparto (K_d).

Para describir los procesos de adsorción que tienen lugar en el suelo, se utiliza como primera aproximación una isoterma lineal donde se supone que la concentración de la fase adsorbida (C_s) presenta una correlación lineal con la concentración en la fase acuosa (C_e). El coeficiente de reparto K_d es independiente de la concentración y se define como:

$$K_d \text{ (L/kg)} = C_s/C_e$$

Para un mismo plaguicida en distintos suelos, el valor de K_d puede presentar variaciones de varios órdenes de magnitud en función de las propiedades físicas y químicas del suelo.

Uno de los parámetros químicos a considerar es la presencia de materia orgánica. La importancia de la materia orgánica en los procesos de adsorción de plaguicidas ha

generalizado el uso del coeficiente de reparto normalizado respecto al contenido de carbono orgánico (CO) (Calvet y col, 1980), definido como:

$$K_{oc} = (K_d / \%CO) * 100$$

Se utiliza este coeficiente normalizado debido a que para un determinado plaguicida y para diversos suelos, K_{oc} presenta menos variación que K_d . La generalización es válida para plaguicidas no ionizables, pues en la adsorción de componentes ionizables (ácidos y bases orgánicas), los efectos del pH del suelo, composición de la solución del suelo y características de la matriz adsorbente deben ser consideradas.

Cuando la isoterma no es lineal y constante hay diversas expresiones matemáticas que permiten obtener aproximaciones válidas para describir la distribución del contaminante entre el suelo y la disolución. Una de las más utilizadas es la ecuación de Freundlich, cuya forma general es:

$$C_s = K_f C_e^n$$

Donde K_f es la constante de adsorción y n otra constante con un valor entre 0 y 1. La forma lineal de la ecuación es:

$$\log C_s = \log K_f + n \log C_e$$

El valor de la constante de adsorción K_f corresponde al intercepto de la curva con el eje de las ordenadas.

Comúnmente, el estudio y la elaboración de las isotermas de adsorción de un plaguicida en un suelo se realizan mediante la llamada técnica *batch* (lotes) en equilibrio (Beltrán y col, 1995). Las experiencias *en batch* se diseñan para estudiar el equilibrio de adsorción en una suspensión de suelo agitado continuamente. Con esta situación se supone un

modelo físico de un sistema de partículas de suelo completamente disperso, donde toda la superficie de las partículas está expuesta y disponible para la interacción con los contaminantes. Estas experiencias se llevan a cabo sobre suspensiones de suelo, preparadas al mezclar el suelo con varias disoluciones del plaguicida objeto de estudio a diferentes concentraciones, establecidas para evaluar la capacidad del suelo para adsorber la mayor cantidad de contaminante posible. Se realiza una agitación de las muestras a temperatura constante; se separan por centrifugación las fases líquida y sólida y se determina la concentración en equilibrio del plaguicida en la fase líquida. La cantidad adsorbida en el equilibrio se consigue por diferencia entre la cantidad de plaguicida agregada y la que permanece en solución.

Generalmente, en un rango de concentración dado existe una relación lineal entre la cantidad adsorbida C_s y la concentración en la solución del suelo C_e .

1.4.3 Descripción de los plaguicidas en estudio

Como se ha indicado en la sección 1.3, los plaguicidas pueden ser clasificados según su acción biológica en insecticidas, herbicidas, nematocidas, acaricidas y fungicidas, entre otros. Para este estudio se han utilizado plaguicidas del tipo fungicidas, específicamente Captan y Thiram.

Los fungicidas son usados extensamente en la industria, la agricultura, en el hogar y el jardín para una gran variedad de propósitos que van desde la protección de las semillas de granos durante su almacenamiento, transporte y la germinación y protección de cultivos maduros hasta la eliminación de mohos que atacan las superficies pintadas y protección de alfombras y telas en el hogar.

En general, el modo de acción de los fungicidas puede ser por acción sistémica (penetran a través de los diversos órganos de la planta) o por contacto (se depositan sobre la superficie de la planta). Los de acción sistémica actúan sobre funciones bioquímicas específicas y también hay algunos que interfieren en el metabolismo de bases nitrogenadas o ácidos nucleicos. Los fungicidas de contacto, que no penetran en la planta, quedan depositados sobre la superficie de las hojas y frutos y requieren una cobertura completa del follaje. Generalmente, actúan inhibiendo múltiples funciones celulares ya que se unen a grupos químicos de las enzimas (Mitidieri M., 2006).

Captan es un plaguicida de contacto ligeramente persistente en el medio ambiente (2 semanas). En la figura 5 se muestra su estructura química.

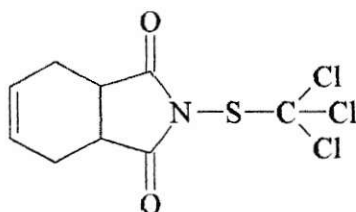


Figura 5: Estructura química de Captan

En la atmósfera está presente predominantemente en la fase particulada, la cual es eliminada al depositarse con la lluvia y el polvo. En el suelo se espera que su movilidad varíe de moderada a alta; sin embargo, algunos estudios de campo han mostrado que Captan se moviliza ligeramente o permanece relativamente inmóvil. Este plaguicida se hidroliza fácilmente bajo condiciones ambientales de pH, con una vida media de 18,8 horas, 4,9 horas y 8,3 minutos a pH de 5, 7 y 9 respectivamente, generando 4-

ciclohexeno-1,2-dicarboximida, dióxido de carbono, ácido clorhídrico y azufre como sus principales productos de degradación. La adsorción a sólidos suspendidos y sedimentos en los cuerpos de agua y la volatilización no son destinos ambientales importantes para este plaguicida. Tiene un potencial moderado de bioconcentración en organismos acuáticos. Algunas propiedades físicas y químicas de este fungicida se presentan en la tabla 5:

Tabla 5: Propiedades físicas y químicas de Captan

Nombre IUPAC	N-(triclorometiltio)ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxamida
Fórmula química	C ₉ H ₈ Cl ₃ NO ₂ S
Grupo químico	Dicarboxamida
Masa molar	300,59 g mol ⁻¹
Solubilidad en agua	3,3 mg L ⁻¹ a 25°C
Presión de vapor	9x10 ⁻⁸ mm Hg a 25°C
log Kow	2,8 a 25°C
Tiempo de vida media	2,5 días

EXTOXNET, 1993.

Thiram (Figura 6) también es un fungicida de contacto catalogado como poco persistente (hasta 5 semanas). En el aire está presente en la fase de vapor y en la fase de partículas. La primera se degrada al reaccionar con radicales hidroxilo (vida media aproximada de 1 hora), mientras que la segunda es removida al depositarse con la lluvia y el polvo. Este compuesto muestra una persistencia que varía de baja a moderada. En el suelo permanece prácticamente inmóvil, ya que se adsorbe fácilmente a las partículas.

En este medio puede ser degradado por acción microbiana o por hidrólisis bajo condiciones ácidas. Sus principales productos de degradación son el dimetilditiocarbamato de cobre, el ditiocarbamato, la dimetilamina y el disulfuro de carbono. No se volatiliza desde superficies húmedas ni secas. En el agua se adsorbe a los sólidos suspendidos y sedimentos o se degrada por fotólisis e hidrólisis. La volatilización no es un destino ambiental importante para este plaguicida. Es muy poco probable el Thiram se bioacumule en organismos acuáticos.

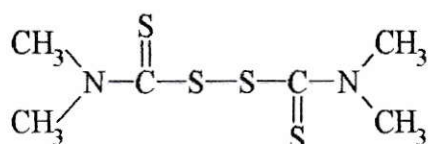


Figura 6: Estructura química de Thiram

En la tabla 6 se presentan algunas propiedades de Thiram:

Tabla 6: Propiedades físicas y químicas de Thiram

Nombre IUPAC	Disulfuro de tetrametilthiram
Fórmula química	C ₆ H ₁₂ N ₂ S ₄
Grupo químico	Ditiocarbamato
Masa molecular	240,44 g mol ⁻¹
Solubilidad en agua	40 mg L ⁻¹ a 25°C
Presión de vapor	1,725x10 ⁻⁵ mm Hg a 25°C
log Kow	1,73 a 25°C
Tiempo de vida media	15 días

EXTOXNET, 1993.

1.5 Hipótesis

El agregado de biosólidos o lodos al suelo puede modificar el proceso de adsorción de plaguicidas en suelos dependiendo de las características físicas y químicas de ellos.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo general

Analizar y evaluar cambios en el proceso de adsorción de plaguicidas, en suelos agrícolas de nuestro país, incubados con dosis crecientes de lodos provenientes de la planta de tratamiento de aguas servidas “El Trebal”.

1.6.2 Objetivos específicos

- Incubar suelos chilenos con dos cargas de lodos por 30 días.
- Caracterizar los suelos, lodos y mezclas suelo/lodo mediante parámetros físicos y químicos tales como medidas de pH, conductividad eléctrica, humedad, materia orgánica, entre otros.
- Optimizar método analítico Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), para la determinación de los fungicidas Captan y Thiram.
- Determinar el reparto de plaguicida en la fase acuosa y en la fase adsorbida en el equilibrio en todas las muestras incubadas, mediante análisis por HPLC.
- Determinar las isothermas de adsorción de los plaguicidas en los suelos de la serie Diguillin, Maipo, O'Higgins y Talcahué y en las mezclas suelo/lodo.

II. MATERIALES Y METODOS

2.1 Muestras usadas para el estudio

2.1.1 Suelos

Para la realización de este estudio se utilizaron cuatro suelos chilenos con diferentes características físicas y químicas, ubicados en distintos sectores de la zona centro sur de Chile, correspondientes a las series DIGUILLIN (VIII Región), MAIPO (Región MP), O'HIGGINS (VI Región) y TALCAREHUE (VII Región). A continuación se presentan algunas características taxonómicas de los suelos utilizados en el estudio (tabla 7):

Tabla 7: Taxonomía de los suelos usados en el estudio

Característica	Serie suelos			
	Diguillín ¹	Maipo ²	O'Higgins ²	Talcarehue ¹
Ubicación	VIII	Metropolitana	VI	VII
Símbolo	DIG	MAO	HGS	TLH
Orden	Andisol	Mollisol	Mollisol	Inseptisol
Suborden	Xerands	Xerolls	Xerolls	Ochrepts
Gran grupo	Melanoxerands	Haploxerolls	Haploxerolls	Xerochrepts
Subgrupo	Typic Melanoxerands	Fluventic Haploxerolls	Fluventic Haploxerolls	Fluventic Xerochrepts

¹ Mella y Kühne, 1985.

² CIREN

Como se indica en la tabla 7, las muestras utilizadas en el estudio corresponden a suelos ubicados en la zona Centro-Sur de Chile, cuyo clima característico es mediterráneo y, en general, la precipitación varía desde 370 mm en Santiago y 1300 mm en Los Angeles. La temperatura media anual se encuentra entre 13,1 y 14,7 °C y el período libre de

heladas varía en 350 y 200 días (Santibáñez y Uribe, 1993). Los mapas físicos de las regiones en que se encuentran los suelos estudiados se muestran a continuación:

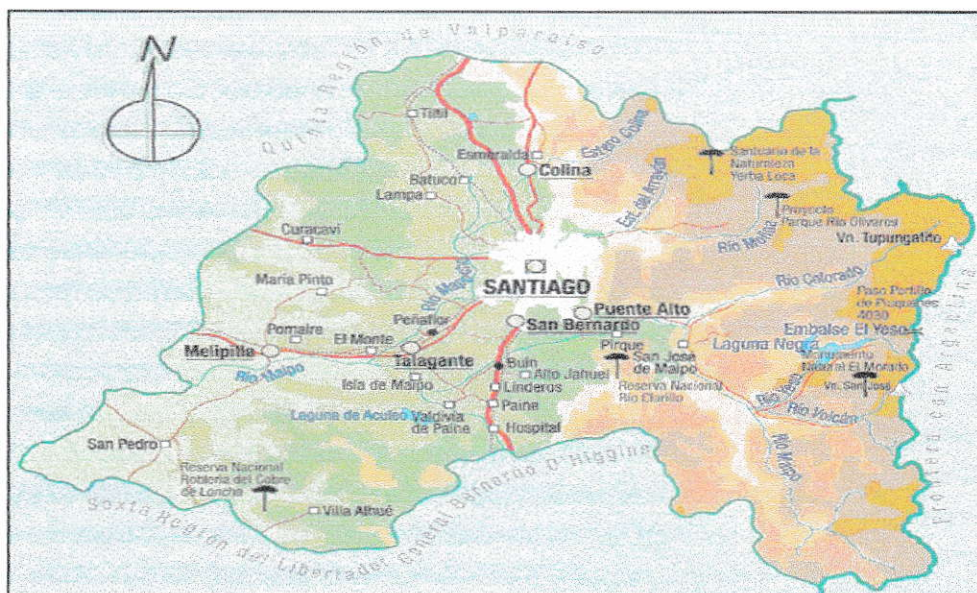


Figura 7: Mapa Región Metropolitana (Ubicación suelo Maipo)



Figura 8: Mapa Sexta Región del Libertador General Bernardo O'Higgins (Ubicación suelo O'Higgins)

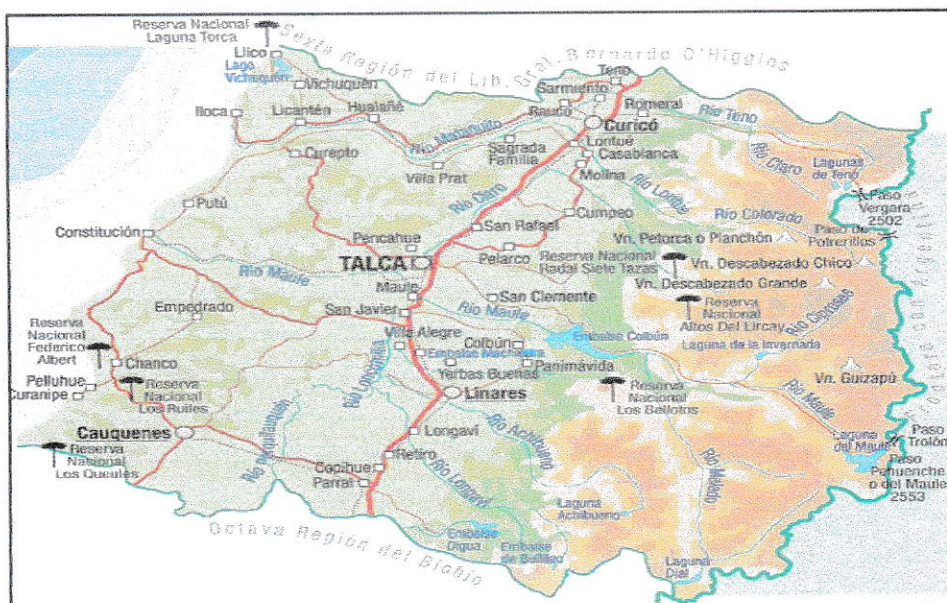


Figura 9: Mapa Séptima Región del Maule (Ubicación suelo Talcahué)

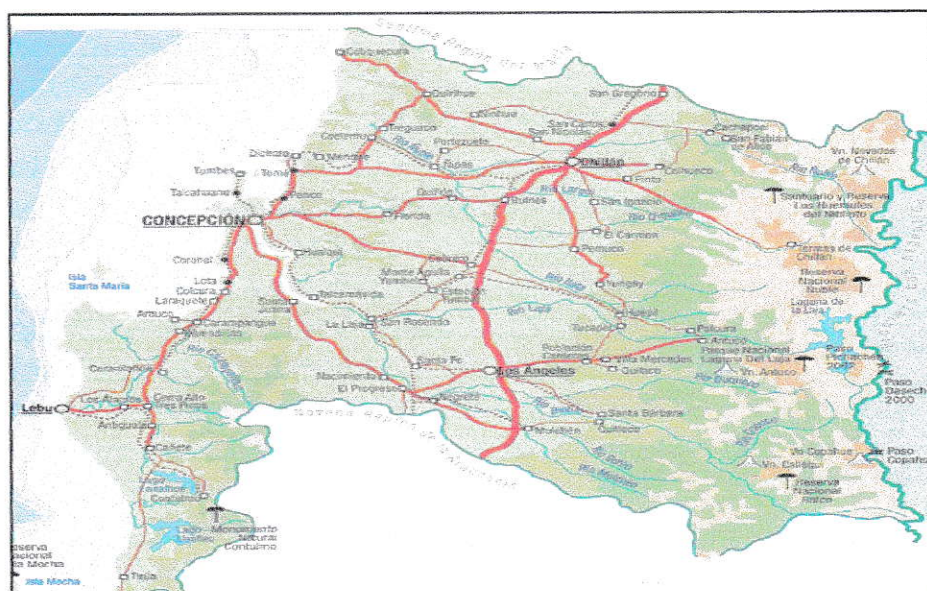


Figura 10: Mapa Octava Región del Biobío (Ubicación suelo Diguillín)

Las muestras de suelo empleadas corresponden a la estrata superficial del suelo, es decir, a los primeros 20 cm de profundidad. Luego de ser colectadas las muestras fueron secadas al aire y tamizadas (< 2 mm).

2.1.2 Lodos

Se usó una muestra de lodo (año 2004), previamente secada al aire y tamizada (< 2 mm), proveniente de la cancha de secado de la planta de tratamiento de aguas servidas “El Trebal”, ubicada a 35 km de la ciudad de Santiago, al norponiente de la comuna de Padre Hurtado, en la ribera del río Mapocho.

2.1.3 Plaguicidas

En el estudio se emplearon los plaguicidas Captan y Thiram, ambos catalogados dentro de la clasificación de fungicidas (según actividad biológica). Sus principales características físicas y químicas se han descrito en la introducción de este trabajo.

2.2 Incubación de suelos con lodos

La incubación de suelos con lodos fue realizada, en forma paralela, por un período de 30 días. Para tal efecto los suelos fueron acondicionados con dosis equivalentes al 1% y 10% de lodo base seca con respecto al total de la masa utilizada. También, se realizó una incubación con suelos solos (dosis equivalente al 0%).

La incubación se llevó a cabo a temperatura ambiente, en frascos plásticos con una masa total de 1 kg. En la tabla 8 se muestran las cantidades de suelo y lodo usados para cada incubación:

Tabla 8: Cantidades usadas en la incubación de suelos con lodos

Incubación	Masa de lodo (g)	Masa de suelo (g)
Suelo solo (0%)	-	1000
Suelo – lodo 1%	10	990
Suelo – lodo 10%	100	900

Los suelos incubados fueron regados con agua desionizada y removidos periódicamente. Una vez cumplidos los 30 días se aisló una cantidad adecuada de cada muestra con la finalidad de detener la incubación y realizar los posteriores análisis. En la figura 11 se muestra la preparación de suelos incubados con lodos.



Figura 11: Preparación de suelos incubados con lodos

2.3 Determinación de características físicas y químicas de suelos, lodos y suelos incubados con lodos

2.3.1 Textura

Se toma una muestra de 100 g, previamente tamizada a 2 mm, y se transfiere a un vaso de dispersión. Se agregan 100 mL de agua destilada y se agita manualmente. Luego se agregan 30 mL de oxalato de sodio saturado y se vuelve a agitar. La mezcla se traspasa a una probeta de sedimentación y se cubre con agua hasta 100 mL y se registra la temperatura. La probeta se invierte varias veces, y luego se deja reposar durante 36 segundos. Al transcurrir este tiempo se saca una alícuota de 25 mL de los primeros 10 cm de la probeta. Luego de 2 horas se extrae una segunda alícuota de 25 mL de los primeros 3 cm superiores de la probeta. Ambas alícuotas son transferidas a 2 vasos precipitados previamente tarados y se dejan secar en estufa (modelo DHG 9147A) a 105°C durante 24 horas. La metodología para la determinación de cada fracción de las partículas del suelo (arcilla, limo y arena) se detalla en el anexo 2.

2.3.2 Contenido de agua por pérdida de peso a 105 °C

Se pesan 20 g de cada muestra en vasos previamente tarados y se secan durante 24 horas en una estufa (modelo DHG 9147A) a 105 °C. Luego las muestras son enfriadas y pesadas nuevamente. Para calcular el contenido de agua, se utiliza la diferencia de masa de las muestras antes y después del secado.

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{a - b}{b - c} \times 100$$

Donde:

- a = peso en g del suelo seco al aire + recipiente
- b = peso en g del suelo seco a 105° C + recipiente
- c = peso en g del recipiente

El valor de porcentaje de humedad permite además calcular el factor de humedad (fh) de las muestras estudiadas mediante la ecuación:

$$fh = \frac{100 + \text{humedad (\%)}}{100}$$

El cálculo de peso de suelo seco a 105° C a partir de un suelo seco al aire es:

$$\text{Peso de suelo seco a } 105^{\circ} \text{ C} = \frac{\text{Peso suelo seco al aire}}{fh}$$

2.3.3 pH y conductividad eléctrica

El pH se determina potenciométricamente en el sobrenadante de una suspensión de la muestra en agua desionizada, en una proporción 1: 2,5. Para esto se pesan 20 g de cada muestra en vasos plásticos de boca ancha y se agregan 50 mL de agua desionizada. Los frascos son tapados y se agitan durante 2 horas. Finalizado este tiempo las muestras son retiradas y agitadas a mano varias veces. Luego se introduce un electrodo de vidrio (HI 111) en el sobrenadante y se mide el pH utilizando un equipo HI 9813-6.

Sobre la misma suspensión se introduce el electrodo del conductivímetro (HI 9813-6) y se mide la conductividad eléctrica.

2.3.4 Materia orgánica fácilmente oxidable

La materia orgánica fácilmente oxidable contenida en las muestras se determina mediante el método de Walkley y Black (Sadzawka, 1990). Para ello se masa 1 g de muestra en un matraz erlenmeyer y se agregan 10 mL de dicromato de potasio 0,1667 M y 20 mL de ácido sulfúrico concentrado. La mezcla se agita y se deja reposar por 30

minutos. Luego se agregan 10 mL de ácido fosfórico y 180 mL de agua, para finalmente titular el excedente de dicromato de potasio, que no ha reaccionado, con sulfato ferroso 0,5 N mediante método potenciométrico, usando un equipo HI 111, con electrodo de Platino.

2.4 Estudio de la adsorción de plaguicidas en suelos y suelos incubados con lodos

La adsorción de los fungicidas estudió en muestras de 1 g tratadas con 10 mL de solución de cada uno de los fungicidas, en un rango de concentraciones de 0 a 1000 mg L⁻¹ para Thiram y de 0 a 4000 mg L⁻¹ para Captan. Para este efecto se usan soluciones estándar de Thiram y Captan de 1000 mg L⁻¹ y 4000 mg L⁻¹, respectivamente, y una solución de CaCl₂ 0,01 M.

Las diluciones de ambos fungicidas se preparan según lo señalado en las tablas 9 y 10.

Tabla 9: Condiciones para la preparación de muestras en Thiram

Concentración Thiram (mg L ⁻¹)	Volumen CaCl ₂ 0,01 M (mL)	Volumen Thiram 1000 mg L ⁻¹ (mL)
0	10	0
100	9	1
200	8	2
300	7	3
400	6	4
500	5	5
600	4	6
700	3	7
800	2	8
900	1	9
1000	0	10

Tabla 10: Condiciones para la preparación de muestras en Captan

Concentración Captan (mg L ⁻¹)	Volumen CaCl ₂ 0,01 M (mL)	Volumen Captan 1000 mg L ⁻¹ (mL)
0	10	0
400	9	1
800	8	2
1200	7	3
1600	6	4
2000	5	5
2400	4	6
2800	3	7
3200	2	8
3600	1	9
4000	0	10

Las suspensiones fueron agitadas a temperatura ambiente en un sistema batch durante 24 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción. Posteriormente, las muestras fueron centrifugadas por 5 minutos a 4000 rpm (centrífuga Boeco U-320), traspasadas a tubos ependorf y guardadas en frío para su análisis posterior.

2.4.1 Análisis químico mediante HPLC-PDA

La cantidad de plaguicida adsorbido se obtiene por diferencia entre la cantidad inicialmente presente en solución y la remanente después del equilibrio con el suelo. Este valor se determina con ayuda de un Cromatógrafo líquido (Waters 1525 Binary pump) de alta resolución (HPLC) bajo las siguientes condiciones: Columna Waters C18, Fase Móvil: Metanol/ agua 80:20, Velocidad de flujo: 1,0 mL/min y volumen de inyección: 20 µL. La detección de los compuestos se realizó con ayuda de un detector de arreglo de diodos (PDA modelo Waters 2996)) a una longitud de onda de 277 nm para Thiran y 254 nm para Captan. Además se utilizó el software Empower. Con los datos obtenidos y calculados se construyen las isotermas de adsorción.

2.4.2 Preparación de estándares y curva de calibración

Para determinar la concentración de plaguicida en las muestras se realiza previamente una curva de calibración absoluta (anexo 4) con estándares preparados de acuerdo a lo descrito a continuación:

- **Estándares Captan 4000 ppm**

A partir de una solución estándar de Captan de 4000 ppm se prepararon los siguientes estándares:

Tabla 11: Estándares curva de calibración Captan zona alta

Concentración Captan (ppm)	Volumen Captan 4000 ppm (µL)	Volumen fase móvil metanol/agua 80:20 (µL)
4000	1000	-
3203	800	200
2400	600	400
1600	400	600
800	200	800

Posteriormente, se tomó una alícuota de 1 mL de una solución de Captan de 4000 ppm y se aforo a 10 mL usando fase móvil metanol/agua 80:230, quedando una solución de 400 ppm. A partir de esta solución se prepararon los siguientes estándares:

Tabla 12: Estándares curva de calibración Captan zona media

Concentración Captan (ppm)	Volumen Captan 400 ppm (µL)	Volumen fase móvil metanol/agua 80:20 (µL)
400	1000	-
320	800	200
240	600	400
160	400	600
80	200	800

Finalmente, se tomó una alícuota de 1 mL solución de Captan de 400 ppm y se aforo nuevamente a 10 mL con fase móvil metanol/agua 80:20, quedando una solución de 40 ppm. A partir de esta solución se prepararon los siguientes estándares:

Tabla 13: Estándares curva de calibración Captan zona baja

Concentración Captan (ppm)	Volumen Captan 40 ppm (µL)	Volumen fase móvil metanol/agua 80:20 (µL)
40	1000	-
32	800	200
24	600	400
16	400	600

- **Estándares thiram 1000 ppm**

A partir de una solución de Thiram de 1000 ppm se prepararon las siguientes soluciones:

Tabla 14: Estándares curva de calibración Thiram zona alta

Concentración Captan (ppm)	Volumen Thiram 1000 ppm (µL)	Volumen fase móvil metanol/agua 80:20 (µL)
1000	1000	-
800	800	200
600	600	400
400	400	600
200	200	800

Luego se tomó una alícuota de 1 mL de una solución de Thiram de 1000 ppm y se aforo a 10 mL usando fase móvil metanol/agua 80:20, quedando una solución de 100 ppm. A partir de esta solución se prepararon los siguientes estándares:

Tabla 15: Estándares curva de calibración Thiram zona media

Concentración Captan (ppm)	Volumen Thiram 100 ppm (µL)	Volumen fase móvil metanol/agua 80:20 (µL)
100	1000	-
80	800	200
60	600	400
40	400	600
20	200	800

A partir de la solución de Thiram de 100 ppm, se tomó una alícuota de 1 mL y se aforo a 10 mL usando fase móvil metanol/agua 80:230, quedando una solución de 10 ppm. A partir de esta solución se prepararon los siguientes estándares:

Tabla 16: Estándares curva de calibración Thiram zona baja

Concentración Thiram (ppm)	Volumen Thiram 10 ppm (µL)	Volumen fase móvil metanol/agua 80:20 (µL)
10	1000	-
8	800	200
6	600	400
4	400	600
2	200	800
1	100	900

2.4.3 Optimización del método analítico

2.4.3.1 Determinación de parámetros de calidad analítica

Los parámetros de calidad analítica para ambos plaguicidas fueron determinados a partir de sus respectivas curvas de calibración correspondientes a las zonas baja y media (anexo 4). Los parámetros de calidad calculados (explicación en anexo 5.) son: límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), sensibilidad analítica (Sa) y linealidad.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Análisis de propiedades físicas y químicas de los suelos y lodo en estudio

3.1.1 Textura

La determinación de esta propiedad fue realizada solamente para los cuatro suelos solos, previo a la incubación (Anexo 1), dado que los lodos contienen principalmente materia orgánica y, por lo tanto, no deberían aportar con una cantidad mayormente significativa de material mineral a los suelos. La figura 12 muestra una comparación del contenido de arcilla, limo y arena de los suelos estudiados.

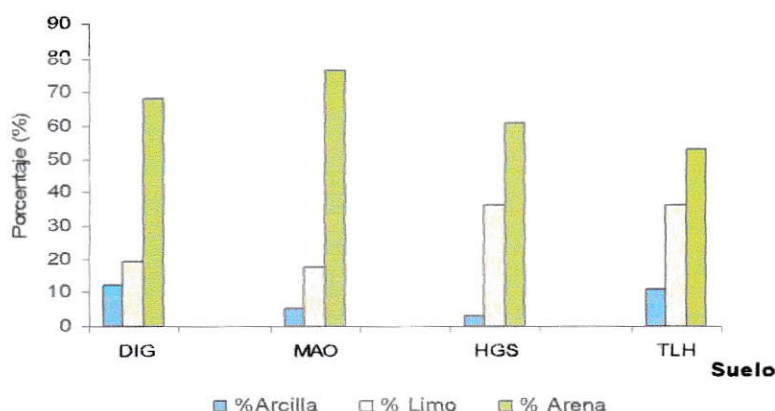


Figura 12: Contenido de arcilla, limo y arena de los suelos estudiados

Se observa que en todos los suelos predomina una alta cantidad de arena, siendo el suelo Maipo el más arenoso (76,8%), y Talcahue el suelo con menor porcentaje de esta fracción (52,8%).

En cuanto al contenido de limo, los suelos Diguillín y Maipo presentan porcentajes aproximados del contenido de estas partículas (19,3% y 17,8%, respectivamente), mientras que O'Higgins y Talcahue poseen igual porcentaje de esta fracción (36,1%).

El contenido de arcilla es bajo en todos los suelos. Se observa que los valores más significativos son presentados por los suelos Diguillín y Talcahue con un 12,2% y un 11%, respectivamente.

De acuerdo a los porcentajes obtenidos de cada fracción, según clasificación USDA los suelos pertenecen a las categorías que se indican en la tabla 17:

Tabla 17: Clasificación de los suelos según clase textural

Muestra	% Arcilla	% Limo	% Arena	Clase Textural (USDA)
DIG	12,17	19,27	68,55	Migajon arenoso
MAO	5,47	17,78	76,76	Arena migajonosa
HGS	3,01	36,16	60,83	Migajon arenoso
TLH	11,04	36,13	52,83	Migajon

3.1.2 Propiedades químicas

Las propiedades químicas analizadas muestran notorias diferencias entre los resultados obtenidos para cada suelo y el lodo. Este último presenta los mayores valores de pH, conductividad eléctrica y contenido de materia orgánica fácilmente oxidable.

3.1.2.1 pH

En general, el pH de los suelos esta en estrecha relación con el clima que predomina en la región en que estos se ubiquen. De este modo, su valor tiende a ser más ácido en suelos que se encuentran en regiones más frías y lluviosas, en tanto que en aquellos suelos de zonas áridas o más secas tiende a ser más alcalino. Este comportamiento se asocia principalmente a la alta presencia de CO₂ en la fase gas del suelo, generada por la

respiración de las raíces y microorganismos que participan en los procesos de mineralización de la materia orgánica. En zonas húmedas y lluviosas el CO_2 puede disolverse en la solución del suelo y producir iones H^+ que aportan a su acidez y disminuyen su pH. También hay una mayor lixiviación de sales solubles. En zonas más secas esta reacción es menos probable por la ausencia de humedad y, por lo tanto, el pH del suelo es más alcalino. Las sales solubles se encuentran insolubilizadas.

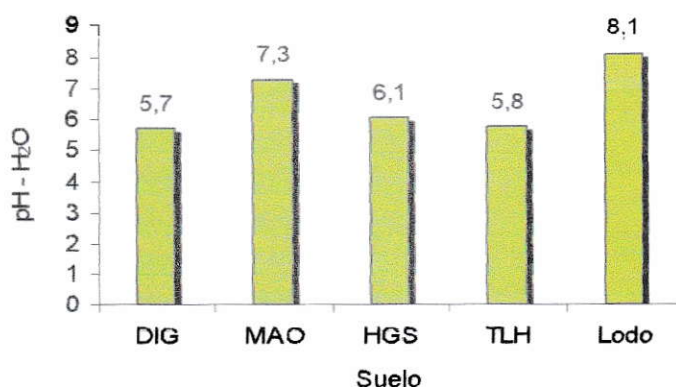


Figura 13: pH en agua de los suelos solos y del lodo utilizado

Considerando la ubicación geográfica de los suelos estudiados de Sur a Norte, esta tendencia se ve claramente representada por los cuatro suelos estudiados (Figura 13), encontrándose el pH más ácido para Diguillín (5,7), seguido por Talcahue (5,8) y O'Higgins (6,1). El suelo Maipo, por su parte, presenta un pH neutro (7,3). De este modo, el orden creciente de pH concuerda con la ubicación geográfica de los suelos, (en la zona sur son más ácidos que en la zona centro), y al clima al que están expuestos. El lodo presenta un pH más alcalino (8,1), siendo este valor el más alto de todas las muestras analizadas.

3.1.2.2 Conductividad eléctrica

En la figura 14 se aprecia que el lodo presenta el mayor valor de conductividad eléctrica ($1,41 \text{ dS m}^{-1}$). Según estándares de salinidad para suelos (Rodríguez, 1993), se considera que este valor corresponde a la presencia de un alto contenido de sales ionizadas en la suspensión extraída del lodo.

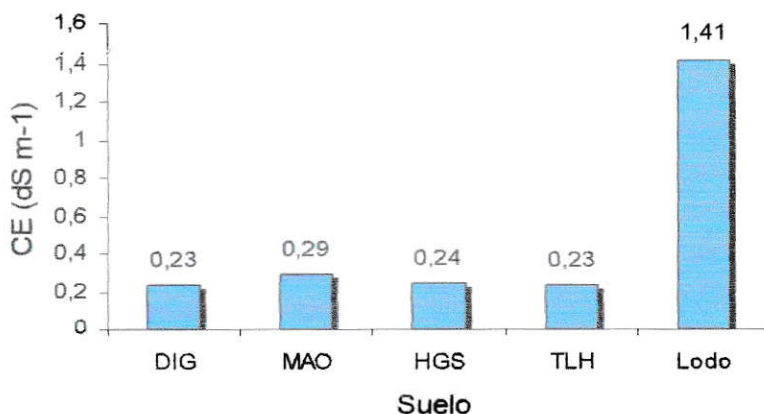


Figura 14: Conductividad eléctrica de los suelos solos y del lodo utilizado

Los estándares de salinidad indican que todos los suelos poseen una salinidad baja (Rodríguez, 1993). La mayor conductividad eléctrica se observa en el suelo Maipo, con un valor de $0,29 \text{ dS m}^{-1}$, seguido por el suelo O'Higgins, con un valor de $0,24 \text{ dS m}^{-1}$. Los suelos Diguillín y Talcaehue presentan el mismo valor de conductividad eléctrica ($0,23 \text{ dS m}^{-1}$).

En consecuencia, si se analiza el valor de este parámetro pensando en la tolerancia de los cultivos, se puede decir que según la clasificación americana de suelos, Soil Taxonomy, el valor considerado como límite que da lugar a suelos salinos, a nivel de gran grupo y subgrupo es de 4 dS m^{-1} . Cuando la conductividad eléctrica iguala o sobrepasa este valor

las propiedades morfológicas, físicas y químicas del perfil del suelo son fuertemente influenciadas por el carácter salino, llegando incluso a afectar el crecimiento de los cultivos. En este contexto, según los valores de conductividad eléctrica determinados, los suelos de este estudio serían totalmente aptos para cultivo.

3.1.2.3 Contenido de materia orgánica fácilmente oxidable

La figura 15 muestra que el contenido de materia orgánica fácilmente (cálculos en anexo 3) oxidable para el lodo fue significativamente mayor que el de todos los suelos, alcanzando un valor de 30,53%.

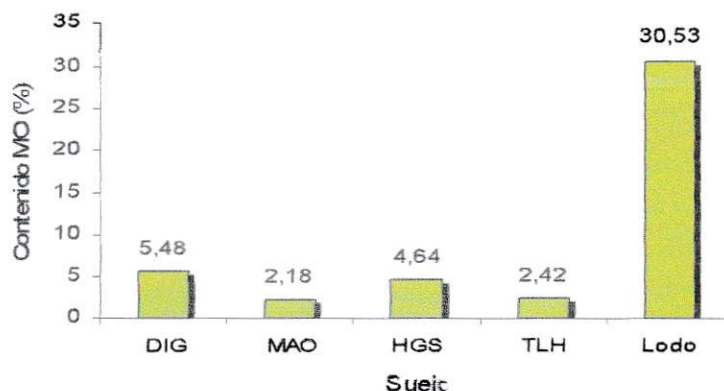


Figura 15: Contenido de Materia orgánica de los suelos solos y el lodo utilizado

Este elevado contenido de materia orgánica en el lodo es lo esperado, considerando que proviene de residuos líquidos domésticos (o aguas servidas).

El orden decreciente de contenido de materia orgánica para los suelos es Diguillín (5,48%), O`Higgins (4,64%), Talcaehue (2,42%), Maipo (2,18%).

3.1.2.4 Comparación entre el contenido de arcilla y materia orgánica en los suelos

Dado que este estudio se centra en los procesos de adsorción que ocurren en cada suelo sin incubar y en los suelos incubados con lodo, es de gran importancia considerar la cantidad de arcilla y de materia orgánica (componentes determinantes en estos procesos) que presenta cada suelo. Esto permite establecer una relación (si es que la hubiese en este caso) de la diferencia de estos contenidos entre los suelos y sus distintos comportamientos frente a los procesos de adsorción estudiados.

En la Figura 16 se muestra la comparación de las cantidades de estos componentes entre los suelos estudiados. Diguillín claramente, presenta la mayor cantidad de arcilla y materia orgánica. Si se suman los porcentajes de arcilla y materia orgánica, sólo con el fin de obtener un parámetro de orden de la cantidad de estos componentes en cada suelo, se obtiene que Diguillín presenta el mayor valor de esta suma (17,65), seguido por Talcahue (13,46), y finalmente O'Higgins y Maipo que suman un total de 7,65.

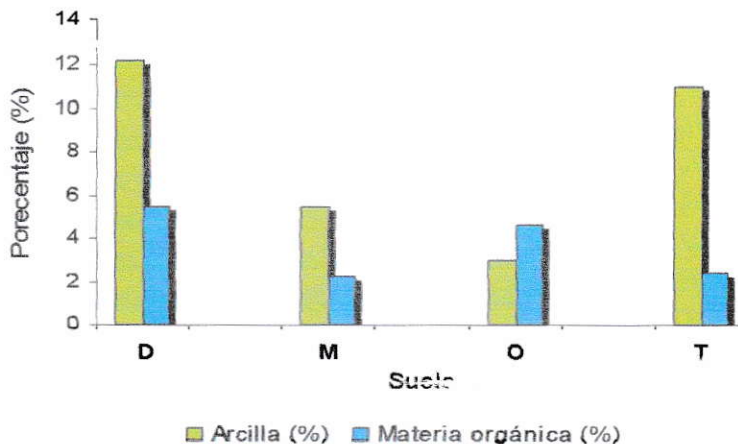


Figura 16: Comparación del contenido de arcilla y materia orgánica en los suelos estudiados

3.2 Análisis de propiedades físicas y químicas de los suelos incubados con lodos

3.2.1 pH

La aplicación de lodo produce un leve aumento en el valor de pH de todos los suelos analizados (Figura 17).

Para la dosis de lodo aplicada correspondiente al 1%, los suelos Diguillin, Maipo y O'Higgins muestran un aumento de pH poco significativo, mostrando solamente un incremento en 0,1 unidades de pH. Talcahue presenta un aumento algo mayor en el pH correspondiente a 0,3 unidades.

El efecto de la aplicación del lodo en dosis equivalentes al 10% muestra un incremento medianamente significativo en todos los suelos. En orden creciente, este aumento en unidades de pH sería: O'Higgins (0,3), Diguillín (0,4), Maipo (0,5) y Talcahue (0,6). De este modo, Talcahue es el suelo que experimenta la mayor variación en el aumento de pH para ambas dosis de lodo aplicadas.

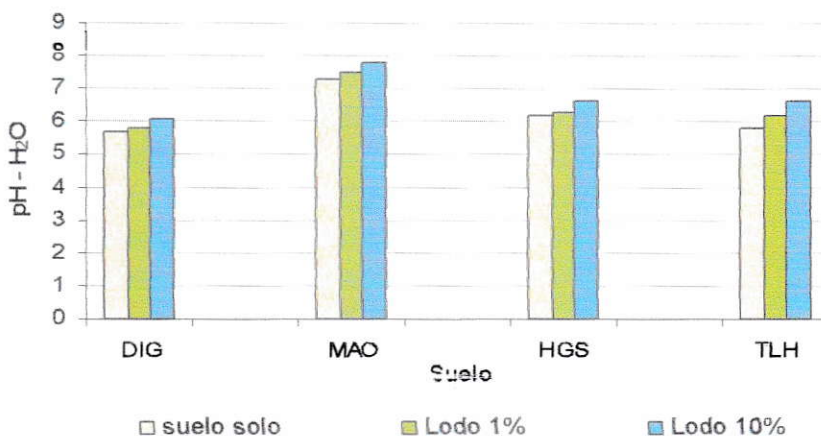


Figura 17: Comparación de pH en los suelos incubados con dosis 0%, 1% y 10% de lodo

En la aplicación de un 1% de lodo se observa el mismo orden creciente de pH para cada suelo incubado, Diguillín conserva el pH más ácido (5,8), seguido por Talcahue (6,1), O'Higgins (6,2). Maipo conserva un pH aproximadamente neutro (7,5).

La dosis correspondiente al 10% de aplicación de lodo conserva al suelo Diguillín con el pH más bajo (6,1). O'Higgins y Talcahue presentan el mismo pH (6,4), mientras que Maipo se acerca a un pH más alcalino (7,8).

Normalmente, la acidez de un suelo está asociada a una disminución de sales minerales y la consecuente disminución de la conductividad eléctrica. Por el contrario, a medida que aumenta el pH, el contenido de sales en los suelos y su conductividad eléctrica aumentan. En este estudio, como se muestra a continuación, el incremento de pH como efecto de la incubación de los suelos con lodo, estaría provocando un aumento en la salinidad de los suelos que se ve reflejado en los mayores valores de conductividad eléctrica.

3.2.2 Conductividad eléctrica

En la Figura 18 se presenta el efecto de la aplicación de lodo en los suelos. La aplicación de la dosis de lodo equivalente al 1% aumenta levemente los valores de conductividad eléctrica.

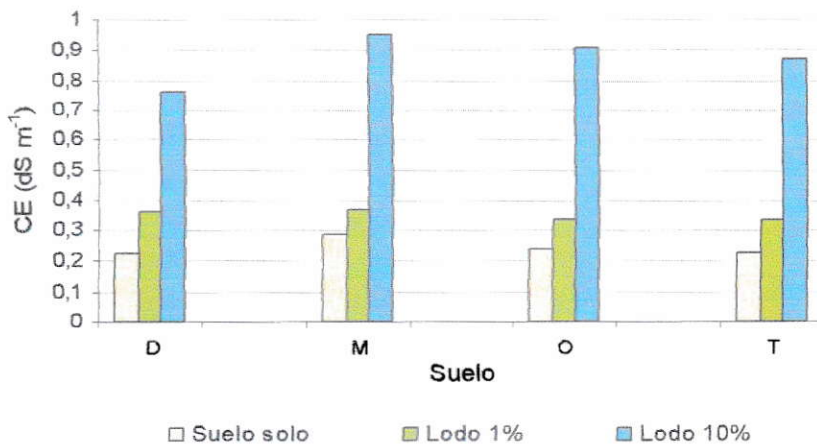


Figura 18: Comparación de la conductividad eléctrica en los suelos incubados con dosis 0%, 1% y 10% de lodo

El mayor aumento es presentado por la incubación del suelo Diguillín, correspondiente a $0,13 \text{ dS m}^{-1}$. Los suelos Maipo, O'Higgins y Talcahue presentan un incremento de $0,08$, $0,1$ y $0,09 \text{ dS m}^{-1}$, respectivamente. La dosis de 10% de lodo aplicada a los suelos, modifica de forma muy significativa la conductividad eléctrica de los suelos. Se presenta un incremento aproximado para los suelos O'Higgins ($0,67 \text{ dS m}^{-1}$), Maipo ($0,66 \text{ dS m}^{-1}$) y Talcahue ($0,64 \text{ dS m}^{-1}$). El menor aumento se observa para el suelo Diguillín ($0,53 \text{ dS m}^{-1}$).

En consecuencia, el elevado valor de conductividad eléctrica del lodo produce un esperado aumento de este parámetro en las mezclas suelo/lodo, lo cual da cuenta del aporte en el contenido de sales que produce el lodo en los suelos. Sin embargo, pese a ser significativo, este valor no podría llegar a producir un efecto de salinidad tal, que provoque que los suelos que se desarrollen bajo este tratamiento, se vuelvan no aptos para el cultivo, ya que no alcanzan una conductividad eléctrica que iguale o supere los 2 o 4 dS m^{-1} , según la USDA o Soil Taxonomy, respectivamente.

3.2.3 Contenido de materia orgánica

El contenido de materia orgánica (anexo 3) aumenta en forma proporcional en todos los suelos según la dosis de lodo agregada (Figura 19).

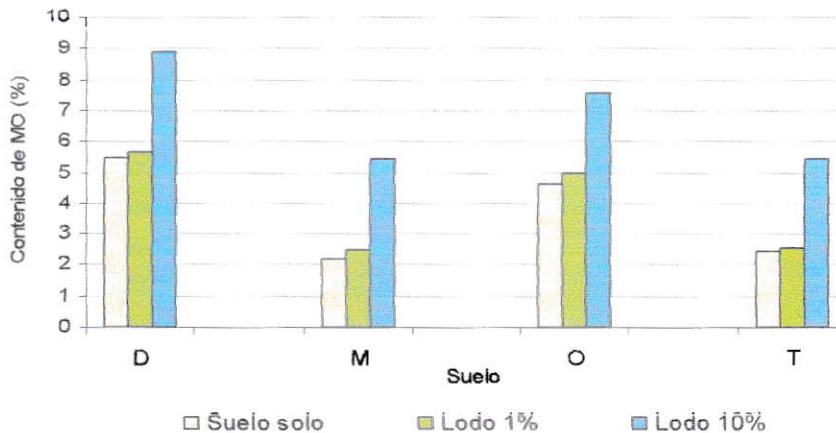


Figura 19: Comparación del contenido de materia orgánica en los suelos incubados con dosis 0%, 1% y 10% de lodo

Al aplicar la dosis de lodo de un 1 %, los suelos experimentan un leve aumento de su porcentaje inicial de materia orgánica. Este aumento es mayor en el suelo O'Higgins, en el cual se incrementa en un 0,4%. Los suelos Maipo, Diguillín y Talcahue muestran un aumento en un 0,3%, 0,2% y 0,1% de materia orgánica, respectivamente.

En la adición de la dosis de un 10% de lodo, este efecto es bastante significativo. Para todos los suelos el incremento del porcentaje de materia orgánica varía entre un 3% y un 3,4%.

Tanto en los suelos con un 1% de lodo, como en los con un 10% de lodo, se observa el mismo orden inicial en el contenido de materia orgánica. Diguillín sigue siendo el suelo con mayor porcentaje de materia orgánica, seguido por O'Higgins, Maipo y Talcahue.

3.2.4 Comparación de las propiedades químicas entre suelos solos y suelos incubados con lodo

En general, el efecto de la aplicación del lodo a los suelos en dosis de un 1% y de un 10% muestra un aumento en todas las propiedades químicas estudiadas (pH, CE y contenido de MO). Este aumento es proporcional a la dosis de lodo aplicada y puede explicarse debido a los altos valores de pH, conductividad eléctrica y contenido de materia orgánica presentes en la muestra de lodo utilizada en las incubaciones. Las propiedades químicas analizadas se resumen en la tabla 18.

Tabla 18: Comparación de propiedades físicas y químicas de los suelos solos y los suelos incubados con lodos

Muestra	pH	CE (dS/m)	MO (%)
Lodo	8,1	1,41	30,53
DIG	5,7	0,23	5,48
DIG – L1%	5,8	0,36	5,68
DIG – L10%	6,1	0,76	8,92
MAO	7,3	0,29	2,18
MAO - L %	7,5	0,37	2,51
MAO – L10%	7,8	0,95	5,41
HGS	6,1	0,24	4,64
HGS – L1%	6,2	0,34	4,97
HGS – L10%	6,4	0,91	7,60
TLH	5,8	0,23	2,42
TLH – L1%	6,1	0,34	2,54
TLH – L10%	6,4	0,87	5,43

Si se compara el pH entre los cuatro suelos con igual dosis de lodo aplicada, el orden creciente de los valores se conserva con respecto a los suelos solos (Diguillín > Talcahue > O'Higgins > Maipo), con excepción de los suelos con dosis equivalente al 10% donde O'Higgins y Maipo presentan el mismo valor de pH.

Los valores de conductividad eléctrica en los suelos aumentan en el orden siguiente: Diguillín = Talcahue < O'Higgins < Maipo. En los suelos con dosis de 10% de lodo este orden se conserva, a excepción de Diguillín que presenta la menor conductividad eléctrica. Sin embargo, en los suelos con dosis de 1% de lodo el orden de incremento de esta propiedad es totalmente diferente (Talcahue = O'Higgins < Diguillín < Maipo).

En cuanto al contenido de MO, los suelos solos y con ambas dosis de lodos mantienen el mismo orden entre suelos. Diguillín muestra el mayor contenido de esta fracción, seguido de Maipo, O'Higgins y Talcahue.

3.3 Estudio de la adsorción de Captan y Thiram en el lodo, suelos y mezclas suelo/lodo

3.3.1 Optimización del método analítico

3.3.1.1 Parámetros de calidad analítica

Los parámetros de calidad analítica calculados para el método de análisis químico para ambos plaguicidas se muestran en la tabla 19:

Tabla 19: Parámetros de calidad analítica para Captan y Thiram

Parámetro	Plaguicida	
	Captan	Thiram
Sb ($\mu\text{g mL}^{-1}$) $\times 10^{-2}$	9,92	46,4
LOD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	1,21	1,20
LOQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	4,04	3,98
Sa ($\mu\text{g mL}^{-1}$) $\times 10^{-1}$	3,78	3,78
r^2 (%)	98,64	99,09
Linealidad (%)	99,91	99,62

El límite de detección LOD para ambos plaguicidas es muy aproximado, al igual que el límite de cuantificación LOQ. Para Captan se puede determinar concentraciones del orden de los $4,04 \mu\text{g mL}^{-1}$, mientras que para Thiram se pueden determinar concentraciones un poco menores ($3,98 \mu\text{g mL}^{-1}$). Además para ambos plaguicidas se obtuvo una sensibilidad analítica de $0,378 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Mediante análisis por HPLC, en el rango de concentraciones trabajadas, se obtienen respuestas lineales con r^2 y linealidad para los plaguicidas estudiados mayores al 98 %.

3.3.2 Isotermas de adsorción

Se obtuvieron las isotermas de adsorción de los plaguicidas Captan y Thiram, en todos los suelos estudiados y en los suelos incubados con las distintas dosis de lodo. Todas las isotermas se ajustaron a la ecuación de Freundlich (anexo 6) con valores de coeficiente de correlación entre 0,98 y 0,99.

A partir de la forma lineal de esta ecuación expresada como:

$$\log C_s = \log K_f + n_f \log C_e$$

donde C_s es la cantidad de plaguicida adsorbido por gramo de absorbente (mg/g) y C_e es la concentración en equilibrio de plaguicida en solución (mg/L), se calcularon las constantes de Freundlich K_f y n_f . Estas constantes son características de la adsorción de los plaguicidas por los suelos, en este caso K_f representa la concentración adsorbida para una $C_e = 1$ mg/L y n_f traduce la curvatura de las isotermas y representa la variación de la adsorción con la concentración, dando cuenta de la afinidad del compuesto por los sitios de intercambio.

En todas las muestras estudiadas se obtuvo valores de n_f inferiores a la unidad ($n_f < 1$), lo que indica que las isotermas son de tipo L (curvatura inicial cóncava) de acuerdo a la clasificación de Giles y col. (1960). Estas curvas se caracterizan por presentar una pendiente que disminuye al aumentar la concentración de plaguicida agregado, lo que se interpreta como una reducción de los sitios de adsorción disponibles cuando la concentración de la solución aumenta. Dicho comportamiento sería producto de una alta

afinidad del adsorbente por el adsorbato a bajas concentraciones, que disminuye cuando aumenta la concentración debido a la saturación de los sitios de adsorción.

Los procesos de adsorción de plaguicidas en suelos también pueden ser estimados de acuerdo a la constante de partición o reparto K_d , que es igual al cociente entre la cantidad de plaguicida adsorbido y su concentración en solución en el equilibrio ($K_d = C_s/C_e$). Dado que para el caso de estas isothermas de adsorción (tipo L), K_d varía con la concentración inicial de plaguicida agregado, su valor fue estimado calculando el promedio de todos los puntos de cada isoterma, para así tener una estimación global del proceso de adsorción con todas las concentraciones usadas en el estudio.

Con la finalidad de describir la correlación entre los diferentes valores de K_d y el contenido de materia orgánica de los suelos, las constantes de adsorción han sido normalizadas con respecto al contenido de carbono orgánico, de acuerdo a la ecuación:

$$K_{oc} = (K_d / \%CO) \times 100$$

donde CO representa el contenido de carbono orgánico (Calvet, 1980) y K_{oc} es la constante de adsorción de carbono orgánico. En una primera aproximación este coeficiente da cuenta de la afinidad de una molécula (de plaguicida, en este caso) por la materia orgánica del suelo (Madrigal-Monárrez y col, 2007). El valor de K_{oc} entre los suelos y entre los plaguicidas permite además, evaluar mediante normalización si junto al carbono orgánico hay otros compuestos que contribuyen a la adsorción como los coloides inorgánicos del suelo (arcilla).

A partir del análisis de las constantes mencionadas se realizó una comparación de la adsorción de los plaguicidas Captan y Thiram por el lodo, los suelos naturales y los suelos incubados con distintas dosis de lodo (1% y 10%).

3.3.3 Adsorción de los plaguicidas en el lodo

En la figura 20 se muestran las isotermas de adsorción de Captan y Thiram obtenidas para el lodo. En estas curvas se observa que el lodo posee una alta capacidad de adsorción por los plaguicidas.

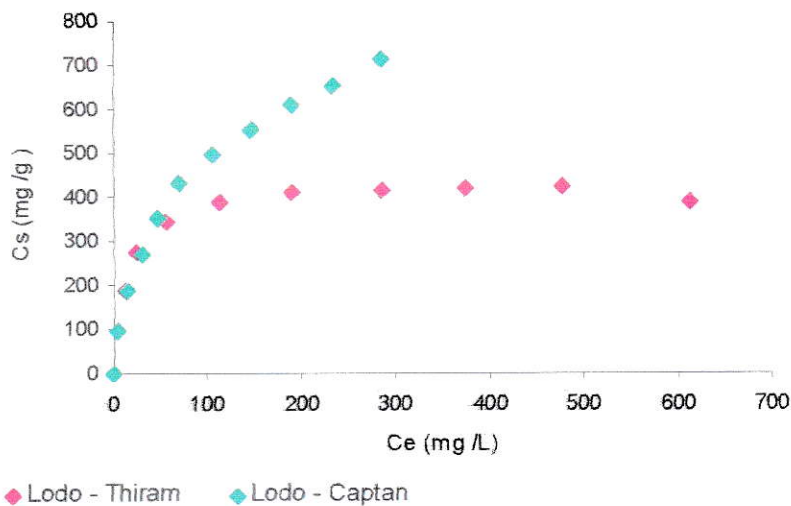


Figura 20: Isoterma de adsorción para Captan y Thiram en el lodo

Los valores de K_f (Tabla 20) obtenidos muestran que la concentración adsorbida a una concentración de Captan en la solución del suelo $C_e = 1 \text{ mg/L}$ es levemente mayor que para Thiram. Esto indica que a bajas concentraciones el proceso de adsorción de ambos plaguicidas en el lodo es muy similar, lo cual se confirma con los valores aproximados

de n_f (Tabla 20) que dan cuenta de una aproximada afinidad de los plaguicidas por el lodo a bajas concentraciones.

En la siguiente tabla se muestran los parámetros de Freundlich (gráficos en Anexo 4), coeficientes de correlación, constantes de reparto K_d y constantes de reparto normalizadas con respecto al contenido de carbono orgánico K_{oc} :

Tabla 20: Comparación de parámetros de adsorción para Captan en y Thiram en el lodo

Plaguicida	K_f	n_f	r	K_d	K_{oc}
Captan	55,5	0,46	0,997	9,16	60,0
Thiram	54,8	0,44	0,989	6,24	40,9

Los valores de K_d indican una mayor retención para Captan por parte del lodo, lo que coincide con la forma de las isothermas, ya que su curvatura inicial muestra que Thiram satura los sitios de adsorción del lodo a menores concentraciones que Captan. Este último comienza una leve curvatura a mayores concentraciones, lo que indicaría que la saturación de los sitios de adsorción ocurriría a una concentración de plaguicida más elevada con respecto a Thiram. Esto explica el mayor valor de la constante de adsorción K_d , que es el promedio de todos los puntos de la isoterma.

Los valores de la constante de reparto normalizada con respecto al contenido de carbono orgánico (K_{oc}), muestran que Captan tiene una mayor afinidad por la materia orgánica

que Thiram. Este comportamiento concuerda con su bajo valor de solubilidad en agua (3,3 mg L) y el alto contenido de materia orgánica presente en el lodo (30,5%).

De este modo, los procesos de adsorción de ambos plaguicidas en el lodo estarían estrechamente relacionados con los altos contenidos de materia orgánica en este sustrato y con la naturaleza química de las sustancias contenidas en él y de los plaguicidas.

3.3.4 Adsorción de los plaguicidas en los suelos solos (0%)

3.3.4.1 Captan

Las isotermas de adsorción para este plaguicida (figura 21) muestran claras diferencias entre los suelos estudiados, exceptuando en los suelos Diguillín y O'Higgins donde se observa un comportamiento muy similar.

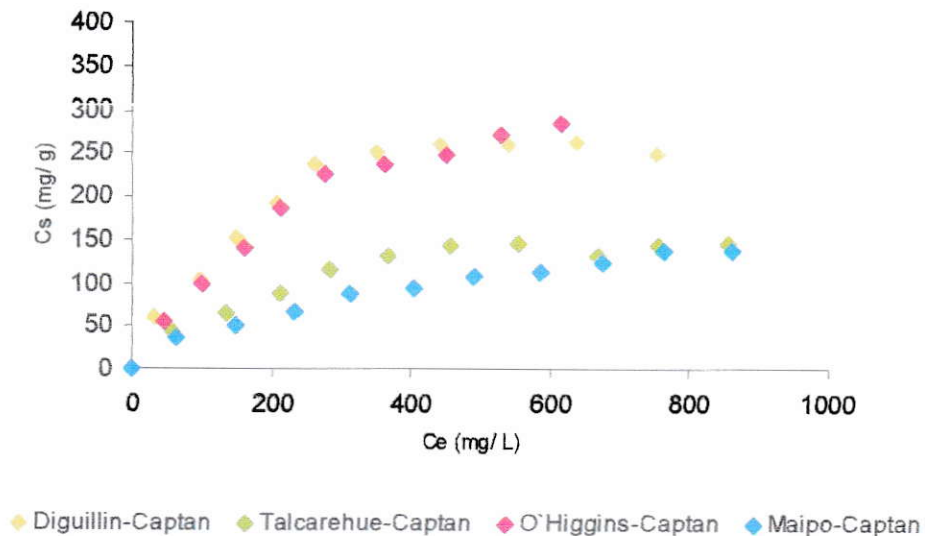


Figura 21: Isotermas de adsorción para Captan en los suelos solos (0%)

La tabla 21 muestra los valores de las constantes Kf, nf, Kd y Koc obtenidas para la adsorción de Captan en los cuatro suelos. Los valores de Kf y Kd indican una capacidad de adsorción del plaguicida por los suelos que presenta el siguiente orden:

$$\text{Diguillín} \approx \text{O'Higgins} > \text{Talcahué} > \text{Maipo}$$

Tabla 21: Comparación de parámetros de adsorción para Captan en los suelos solos (0%)

Suelo	Kf	nf	r	Kd	Koc
DIG	8,48	0,58	0,9835	0,83	32,4
MAO	4,27	0,52	0,9880	0,27	24,4
HGS	7,72	0,57	0,9850	0,72	31,0
TLH	4,88	0,54	0,9969	0,35	29,2

Los suelos Diguillín y O'Higgins presentan los mayores valores de Kf, que a la vez son bastante aproximados. Este hecho se repite con respecto a la constante de reparto Kd y coincide con el tipo de curva obtenido para ambos suelos, de lo que se deduce que el comportamiento de adsorción a bajas concentraciones (1 mg/L) y a concentraciones mayores es similar. Además, el contenido de materia orgánica para Diguillín y O'Higgins también es muy aproximado (5,48% y 4,64%, respectivamente), lo que indicaría la influencia directa de la materia orgánica de estos suelos en la retención del plaguicida Captan. Se debe considerar además, que el plaguicida posee un bajo valor de solubilidad y es altamente hidrofóbico, por lo que posee una gran afinidad por la materia orgánica de estos suelos.

En el caso de los suelos Maipo y Talcahue, las isothermas de adsorción muestran una diferencia leve, pero bastante notoria con respecto a los otros dos suelos. Los valores de las constantes K_f y K_d comprueban esta tendencia, siendo Maipo el suelo con los menores valores (4,27 y 0,27, respectivamente). La menor capacidad de adsorción de estos suelos por el plaguicida estaría estrechamente relacionada con los bajos contenidos de materia orgánica, que son muy similares para ambos suelos.

Como ya se ha mencionado, de acuerdo a las constantes n_f (Tabla 21) los suelos presentan isothermas de adsorción de tipo L, lo que implica que la saturación de los sitios de adsorción se relaciona con la concentración de plaguicida agregado. Diguillín y O'Higgins presentan una saturación de los sitios de adsorción a mayores concentraciones del plaguicida Captan, mientras que en Talcahue los sitios se saturan a concentraciones muy bajas, por lo que se puede decir que existe una menor cantidad de sustrato que interactúe en este proceso.

Las constantes de adsorción de carbono orgánico K_{oc} confirman una participación predominante de la materia orgánica del suelo en los procesos de adsorción del plaguicida Captan. El orden de los valores de dicha constante decrece de acuerdo al contenido de materia orgánica del suelo.

3.3.4.2 Thiram

En el caso de Thiram, las isothermas (Figura 22) indican una capacidad de adsorción del plaguicida por los suelos naturales que presenta el siguiente orden decreciente:

Diguillín > Talcahue > Maipo > O'Higgins

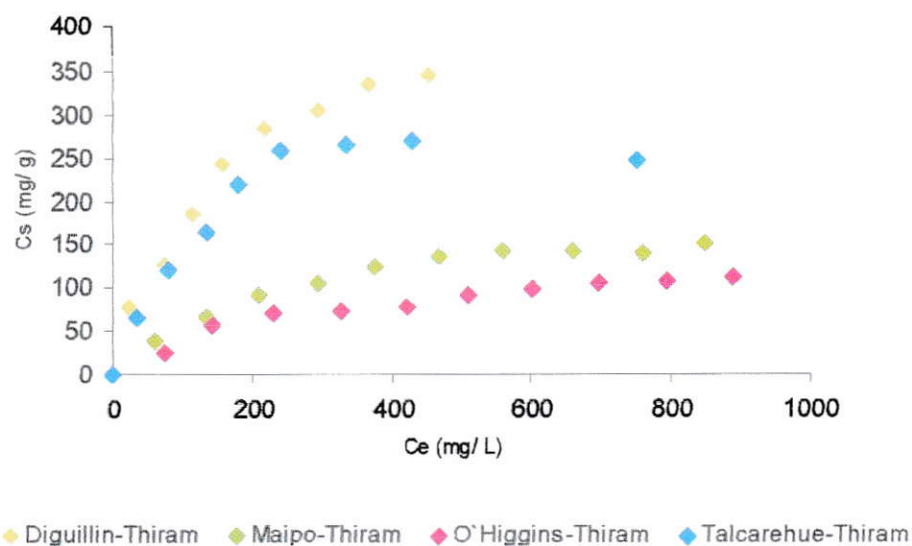


Figura 22: Isothermas de adsorción para Thiram en los suelos solos (0%)

Los valores de K_f y K_d (Tabla 22) también indican este orden, por lo cual el comportamiento sería similar a bajas concentraciones del plaguicida ($C_e = 1 \text{ mg/mL}$) y también a concentraciones mayores. El suelo Diguillín presenta la mayor capacidad de adsorción, seguido por Talcahue, que es menos adsorbido con una leve diferencia. Siguiendo el orden decreciente, las isothermas de Maipo y O'Higgins muestran que su capacidad de adsorción es significativamente menor con respecto a los primeros dos suelos.

Tabla 22: Comparación de parámetros de adsorción para Thiram en los suelos solos (0%)

Suelo	Kf	nf	r	Kd	Koc
DIG	12,1	0,58	0,9857	1,32	48,1
MAO	6,93	0,47	0,9887	0,34	30,9
HGS	5,29	0,45	0,9852	0,22	9,52
TLH	9,76	0,57	0,9990	0,94	78,1

Los valores de nf (Tabla 22) confirman lo anterior. En el caso del plaguicida Thiram, O'Higgins es el suelo en que se saturan los sitios de intercambio a menores concentraciones, seguido por Maipo con una diferencia poco significativa. Por su parte, en los suelos Diguillín y Talcahue la saturación de los sitios de intercambio ocurre a concentraciones bastante elevadas con respecto a los otros suelos, lo que coincide con sus mayores valores de Kf y Kd .

Talcahue posee el mayor valor de la constante Koc (78,1), pese a su menor contenido de materia orgánica. Esto indica que el proceso de adsorción para el plaguicida Thiram no depende solamente de la materia orgánica de los suelos, y que existe una participación importante de la fracción mineral de estos, lo que se refleja en el alto contenido de arcilla que presenta Talcahue (alrededor de un 11,0%) con respecto a su bajo contenido de materia orgánica (2,42%).

En el caso del suelo O'Higgins, que presenta el menor valor de Koc y un alto contenido de materia orgánica (4,6 %), se confirma el comportamiento señalado, ya que un bajo valor de la constante Koc se asocia a una baja afinidad del plaguicida por la materia

orgánica del suelo. Además, se suma a este comportamiento, la alta solubilidad en agua que posee el plaguicida Thiram.

3.3.5 Efecto de la aplicación de lodos a los suelos en el proceso de adsorción

3.3.5.1 Captan

Las constantes Kf y Kd (Tabla 23) muestran un incremento en la adsorción de Captan en todos suelos incubados con lodo con respecto a los suelos solos. En general, se conserva el orden de adsorción de los suelos solos por el plaguicida en los suelos incubados con ambas dosis de lodo (Diguillin > O'Higgins > Talcahue > Maipo), salvo en los suelos con dosis de un 10% de lodo.

Tabla 23: Comparación de parámetros de adsorción para Captan en los suelos solos (0%) y suelos incubados con lodo

Muestra	Kf	E	nf	r	Kd	Koc
DIG	8,48	-	0,58	0,9835	0,84	32,4
DIG - L1%	10,0	1,18	0,59	0,9982	1,09	38,5
DIG - L10%	11,1	1,31	0,60	0,9996	1,53	34,5
MAO	4,27	-	0,52	0,9969	0,27	24,4
MAO - L %	7,45	1,74	0,53	0,9931	0,54	43,2
MAO - L10%	10,2	2,39	0,58	0,9923	1,15	42,4
HGS	6,13	-	0,57	0,9850	0,72	31,0
HGS - L1%	8,63	1,41	0,58	0,9914	0,90	36,4
HGS - L10%	10,6	1,73	0,58	0,9988	1,48	38,9
TLH	4,88	-	0,53	0,9988	0,35	29,2
TLH - L1%	7,82	1,60	0,54	0,9915	0,63	49,9
TLH - L10%	10,5	2,15	0,60	0,9987	1,53	56,1

Con la finalidad de obtener una magnitud del aumento de la adsorción con la aplicación de lodo, se calculó un cociente de eficiencia (E) entre las constantes K_f de los suelos solos y los suelos incubados con lodo al 1% y 10 %.

La adición de lodo al 1%, presenta los menores valores de E en los suelos Diguillín y O'Higgins, lo que significa que la adición de este porcentaje de lodo a los suelos afecta levemente el proceso de adsorción. Los valores de E de los suelos Talcahue y Maipo muestran que el aumento en la adsorción de Captan es más significativo.

Un comportamiento similar se observa en los suelos incubados con un 10% de lodo. Según los coeficientes E, los suelos Diguillín y O'Higgins presentan un menor aumento en la adsorción de Captan con respecto al incremento encontrado en los suelos Talcahue y Maipo, que presentan constantes K_f sobre 2 veces mayor que las mostradas por los suelos solos. El suelo Talcahue incluso presenta el mayor aumento en las constantes de adsorción K_f y K_d (11,1 y 1,53, respectivamente), llegando casi a igualar los valores correspondientes a Diguillín.

En todos los suelos incubados con lodo, el valor de n_f (Tabla 23) se incrementa con la creciente dosis de lodo aplicado, lo que significa que mientras mayor porcentaje de lodo es aplicado al suelo la saturación de los sitios de adsorción ocurre a mayores concentraciones. Esto se explica por el contenido de materia orgánica que aporta el lodo a los suelos que se asocia a un aumento en los sitios de adsorción disponibles. El efecto es mayor para la aplicación del lodo al 10%, en los suelos Maipo y Talcahue, siendo en este último suelo donde se observa el mayor incremento de la constante n_f .

En general, los valores de las constantes Koc (tabla 23) aumentan con la aplicación de lodos a los suelos, lo que se debe a la afinidad de las moléculas de Captan por la materia orgánica que se incrementa. Sin embargo, en el suelo Diguillín no se observa dicho efecto. Esto puede explicarse porque la máxima concentración de Captan agregada a la muestra de suelo incubada con lodo al 10% para obtener las curvas de adsorción (4000 mg L^{-1}), no fue suficiente para saturar los sitios de adsorción. En consecuencia, el suelo Diguillín incubado con un 10% de lodo, tendría una mayor capacidad de adsorción que la indicada. De este modo, los valores de Kd (y Kf) indicados son menores a los que deberían encontrarse, y por ende, el valor de Koc para esta muestra.

Otro comportamiento llamativo que se debe destacar, es con respecto a los valores de Kd obtenidos para Talcahue que aumentan significativamente con las dosis crecientes de lodo, alcanzando incluso el mayor valor para la adición de lodo al 10%. Debido a que el contenido de materia orgánica en este suelo sigue siendo menor con respecto a los suelos Diguillín y O'Higgins bajo estas mismas condiciones, se deduce que el aporte de materia orgánica en el suelo Talcahue produce un efecto de incremento en la adsorción de Captan. También puede deducirse que existe aporte de algún material inorgánico por parte del lodo que incrementó la adsorción.

La figura 23 muestra las isotermas de adsorción de los cuatro suelos estudiados con las correspondientes dosis de lodo aplicadas. Las curvas representan claramente el comportamiento descrito.

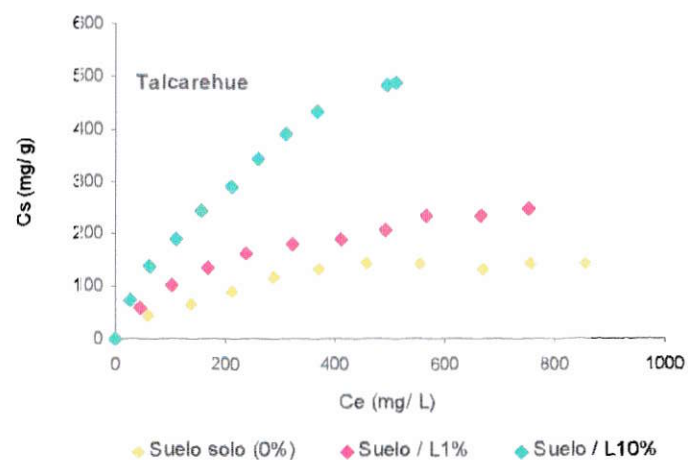
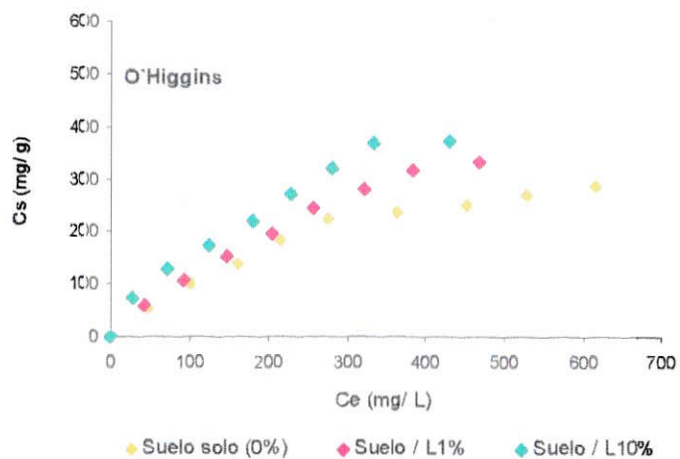
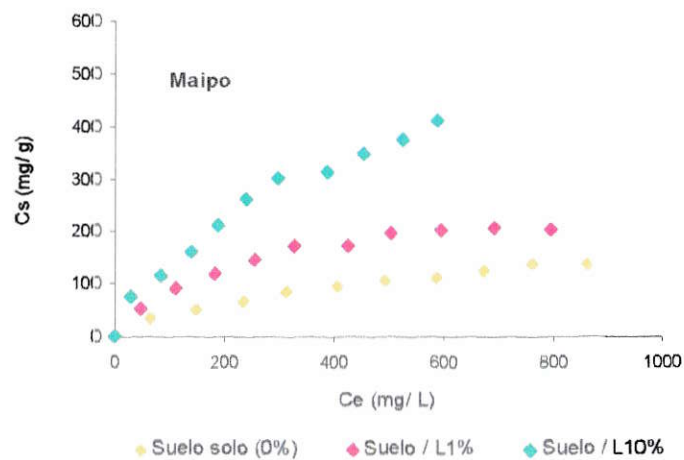
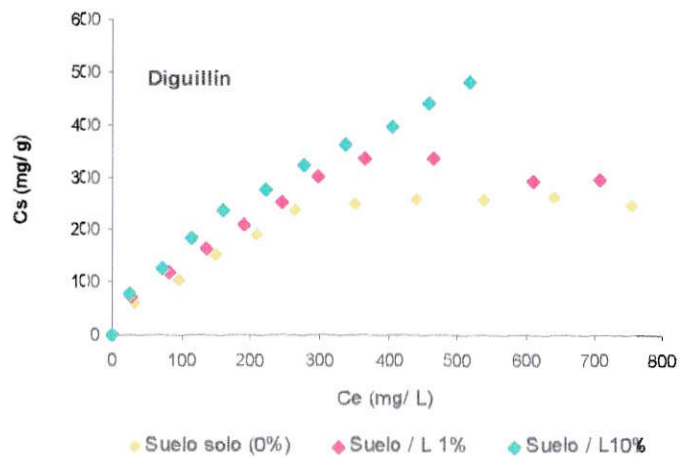


Figura 23: Isothermas de adsorción para Captan en los suelos solos (0%) y suelos incubados con lodo (1% y 10%)

3.3.5.2 Thiram

Al igual que en el caso de Captan, para el plaguicida Thiram en general, los suelos incubados con lodo conservan el orden de adsorción presentado por los suelos solos (Diguillin > Talcahue > Maipo > O'Higgins). Los valores de Kf y Kd presentados en la tabla 24, indican un aumento en la capacidad de adsorción con la aplicación de las dosis crecientes de lodo.

Tabla 24: Comparación de parámetros de adsorción para Thiram en los suelos solos (0%) y suelos incubados con lodo

Muestra	Kf	E	nf	r	Kd	Koc
DIG	12,1	-	0,58	0,9857	1,32	48,1
DIG - L1%	14,3	1,18	0,60	0,9957	1,87	65,9
DIG - L10%	20,3	1,68	0,61	0,9994	2,97	66,6
MAO	6,93	-	0,47	0,9887	0,34	30,9
MAO - L %	9,93	1,43	0,50	0,9868	0,63	50,7
MAO - L10%	11,6	1,67	0,59	0,9993	1,36	50,3
HGS	5,29	-	0,45	0,9852	0,22	9,52
HGS - L1%	8,26	1,56	0,46	0,9954	0,41	16,4
HGS - L10%	13,6	2,57	0,58	0,9932	1,48	38,9
TLH	9,76	-	0,57	0,9990	0,94	78,1
TLH - L1%	15,0	1,54	0,58	0,9926	1,65	130
TLH - L10%	16,9	1,73	0,60	0,9937	2,23	82,0

Todos los suelos incubados con dosis de un 1% de lodo presentan un leve incremento en la adsorción, obteniéndose valores de E menores a 1,6. El menor incremento en este

efecto también es presentado por el suelo Diguillin, siguiendo en orden creciente los suelos Maipo, Talcahue y O'Higgins.

En los suelos con aplicación de lodo al 10% se produce un mayor incremento en la adsorción con respecto a la adición de lodo al 1%. Este efecto es menor en los suelos Diguillín y Maipo, mientras que en los suelos Talcahue y O'Higgins es muy significativo, alcanzando este último suelo un valor de K_f aproximadamente 2,6 veces mayor a del suelo solo.

El valor de n_f de todos los suelos incubados con lodo (Tabla 24) también se incrementa con la creciente dosis de lodo aplicado, presentándose el mismo efecto que en el caso de Captan, de incremento de los sitios de adsorción disponibles para retener al plaguicida en estudio. El aumento de n_f es muy significativo en los suelos Maipo y O'Higgins.

Los valores de las constantes K_{oc} (Tabla 24) en este caso también aumentan con la aplicación de lodos a los suelos, por lo que se deduce que aunque la fracción inorgánica rige mayoritariamente la adsorción de Thiram, la materia orgánica no deja de ser importante en la participación en este proceso. Sin embargo, en el suelo Talcahue no se observa dicho efecto ya que en la adición de lodo al 1% se presenta el mayor valor de K_{oc} . De este modo, también se puede decir que en este caso el lodo podría haber incorporado algún material inorgánico que participa y promueve la adsorción de Thiram. Las isothermas de adsorción de los suelos solos e incubados con lodos se presentan a continuación (Figura 24):

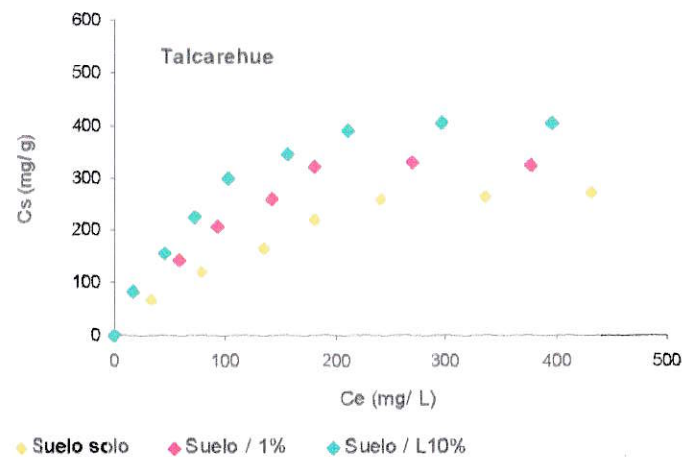
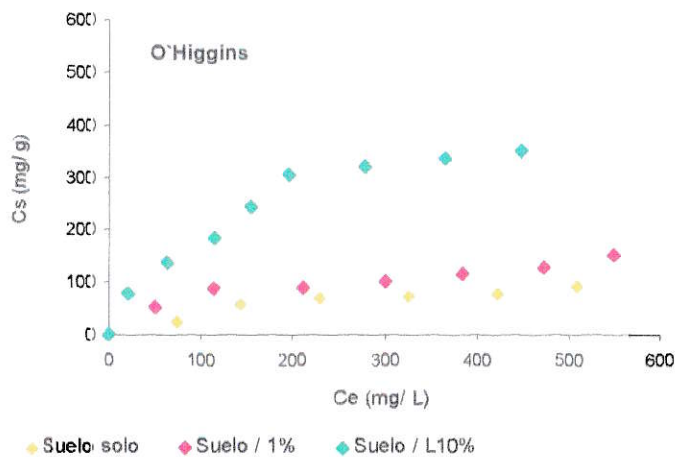
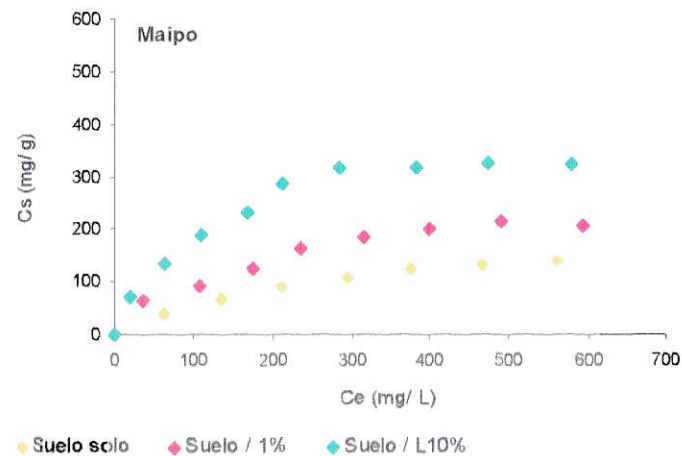
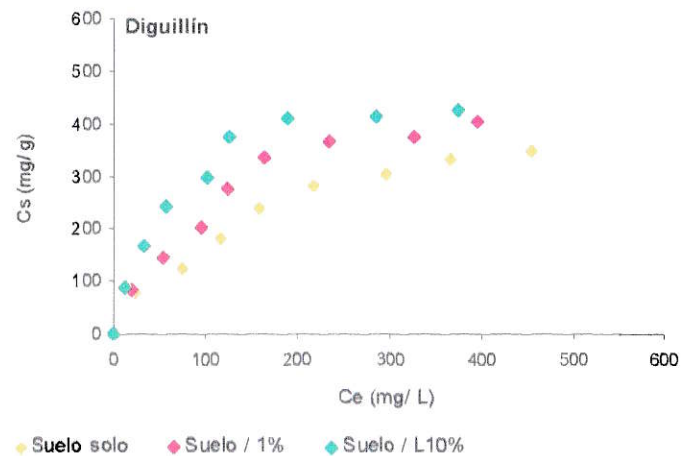


Figura 24: Isotermas de adsorción para Thiram en los suelos solos (0%) y suelos incubados con lodo (1% y 10%)

3.3.6 Análisis comparativo de la adsorción de Captan y Thiram en los suelos solos y suelos incubados con lodo

En general, según los valores de Kf y Kd obtenidos (Tabla 25), pese a ser el plaguicida menos soluble, Captan es menos adsorbido en casi todos los suelos solos y suelos incubados con lodos.

Tabla 25: Comparación de parámetros de adsorción entre Captan y Thiram en los suelos solos y suelos incubados con lodo

Muestra	Captan		Thiram	
	Kf	Kd	Kf	Kd
DIG	8,48	0,84	12,1	1,32
DIG - L1%	10,0	1,09	14,3	1,87
DIG - L10%	11,1	1,53	20,3	2,97
MAO	4,27	0,27	6,93	0,34
MAO - L 1%	7,45	0,54	9,93	0,63
MAO - L10%	10,2	1,15	11,6	1,36
HGS	7,72	0,72	5,29	0,22
HGS - L1%	8,63	0,90	8,26	0,41
HGS - L10%	10,6	1,48	13,6	1,48
TLH	4,88	0,35	9,76	0,94
TLH - L1%	7,82	0,63	15,0	1,65
TLH - L10%	11,5	1,53	16,3	2,23

Si bien se ha indicado que Captan incrementa su adsorción en los suelos solos y suelos incubados con lodos, y más aún, en los con mayor porcentaje de materia orgánica (por su carácter hidrofóbico y su mayor afinidad por el material orgánico) al comparar la capacidad de retención de las muestras de Captan y Thiram bajo las mismas condiciones (suelos solos o mezclados con lodo), se puede deducir que para el caso de Thiram, la fracción mineral del suelo ejerce gran importancia en los procesos de adsorción en los suelos solos y en las incubaciones. De este modo, propiedades químicas del plaguicida Captan como su estructura y gran tamaño molecular inhiben la penetración de sus moléculas en los espacios interlaminares de la fracción mineral constituida por las arcillas (Sánchez -Martín y Sánchez- Camazano, 1985). Por este motivo, solo se puede apreciar la participación de la materia orgánica en el proceso de adsorción de Captan.

En la Figura 25 se muestra una comparación de las isothermas de adsorción las isothermas de adsorción para ambos plaguicidas en los suelos incubados con lodo al 10%.

La diferencia más significativa en la adsorción es presentada por el suelo Diguillín, lo cual es de esperarse según la explicación señalada, pues este suelo posee los mayores contenidos de materia orgánica y arcilla (5,48% y 12,17%, respectivamente), por lo que en el caso de la adsorción de Thiram se vuelve más notoria la contribución de la fracción mineral.

El suelo Talcahue presenta una diferencia de adsorción entre plaguicidas levemente menor a la presentada por Diguillín. Se repite la tendencia de la contribución de la

fracción mineral del suelo en el proceso de adsorción, dado que Talcahue también presenta un importante contenido de arcilla (11,04%).

Los suelos Maipo y O'Higgins presentan las diferencias menos significativa en la aplicación de lodo al 10% entre las isothermas de adsorción de ambos plaguicidas. Su menor contenido de arcilla respalda este comportamiento.

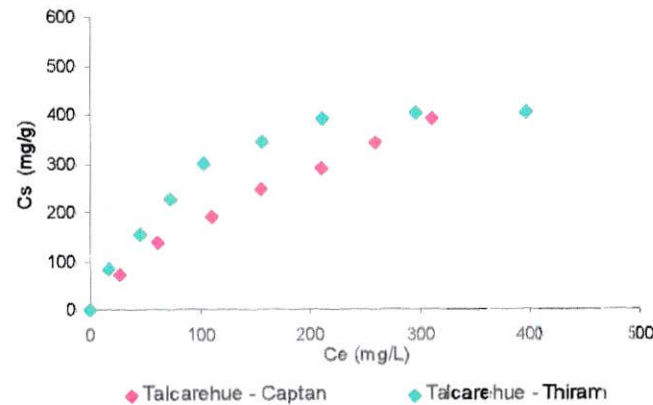
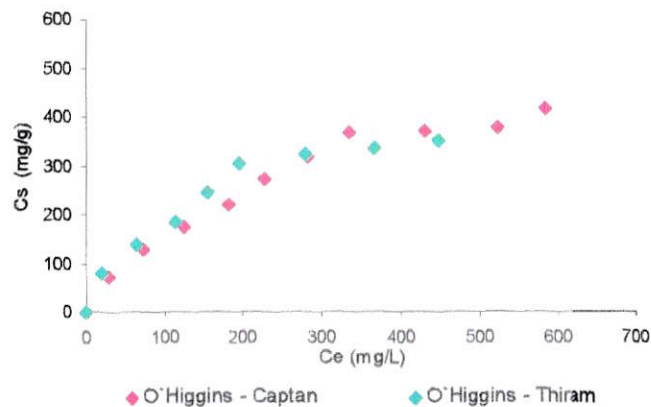
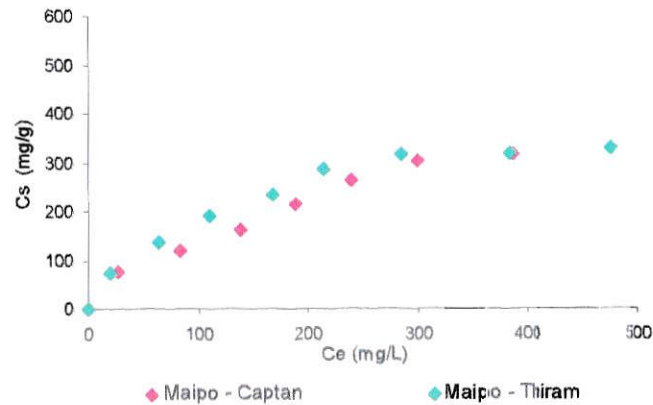
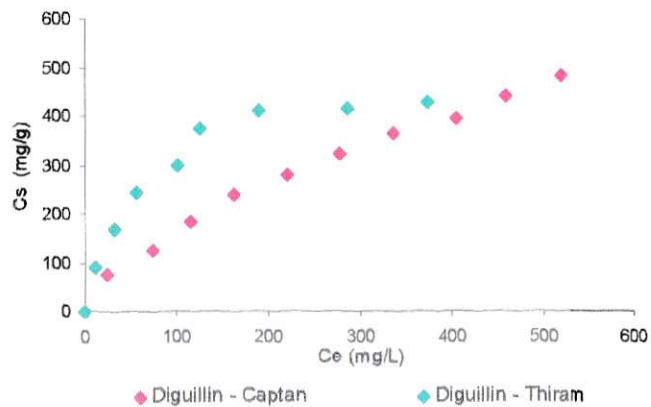


Figura 25: Isotermas de adsorción para Thiram en los suelos naturales y suelos incubados con lodo

IV. DISCUSION GENERAL DE RESULTADOS

Los procesos de adsorción están sujetos a las propiedades físicas y químicas de los sustratos (en este caso suelos) y la naturaleza química de la molécula de plaguicida. En este trabajo se han estudiado los procesos de adsorción de dos plaguicidas con diferentes características de solubilidad. El plaguicida Captan es altamente hidrofóbico y poco soluble en agua ($3,3 \text{ mg L}^{-1}$) con respecto a Thiram, que es menos hidrofóbico y aproximadamente 10 veces más soluble (30 mg L^{-1}).

A partir de estas diferencias se ha encontrado que para el plaguicida Captan se aprecia una relación bastante importante entre las constantes de adsorción K_d y K_f y el contenido de materia orgánica, ya que el orden de adsorción de arcilla se incrementa de acuerdo al contenido de material orgánico en los suelos (Diguillín > O'Higgins > Talcahue > Maipo). La participación de la materia orgánica es bastante significativa en los suelos solos y con dosis de lodo al 1%. Sin embargo, para la dosis de lodo de un 10% existe una excepción en el suelo Talcahue que alcanza el valor de K_d del suelo que posee las mayores constantes K_f y K_d (Diguillín).

De este modo, se puede deducir que las interacciones que dan lugar al proceso de adsorción de Captan, ocurren principalmente con la materia orgánica presente y, por ende, las moléculas de plaguicida podrían estar siendo retenidas mediante enlaces por puentes de hidrógeno (o agua), o bien por transferencia de carga debido a que las moléculas de Captan puede comportarse como dadores ricos en electrones.

Por el contrario, en el caso de Thiram se encontró una relación muy significativa entre las constantes K_f y K_d y el contenido de arcilla. Este comportamiento se observa claramente en los suelos solos. Sin embargo, el contenido de materia orgánica también participa en la adsorción de Thiram, observándose casos en que el orden de adsorción es de acuerdo a la suma de la contribución de la materia orgánica y la arcilla (tabla 18). Además, el agregado de lodo en los suelos produce el incremento en los procesos de adsorción del plaguicida.

En cuanto a las posibles interacciones con las partículas inorgánicas del suelo, se puede señalar que también podrían ser mediante enlaces por puentes de agua, o bien, por dipolo inducido.

V. CONCLUSIONES

La realización del presente estudio ha permitido concluir lo siguiente:

- La aplicación de lodos al suelo mediante el procedimiento de incubación produjo un cambio en las propiedades químicas del suelo. Para un período de tiempo de incubación determinado, la modificación de estas propiedades depende de la dosis de lodo adicionada a los suelos. En consecuencia, la presencia de lodos en los suelos provocó un aumento en el contenido de materia orgánica, en el pH y en la conductividad eléctrica.
- En cuanto a los procesos de adsorción de los plaguicidas Captan y Thiram, el estudio de este comportamiento en suelos de diferentes características y ubicación, indica que este es más significativo en suelos con mayor contenido de materia orgánica. Sin embargo, para el plaguicida Thiram el contenido de material mineral presenta una participación muy importante en los procesos de adsorción.
- La naturaleza química de los plaguicidas estudiados también fue relevante en estos procesos. Propiedades como la polaridad, solubilidad y tamaño de la molécula de plaguicida demostraron ser determinantes al momento de estudiar su retención en los suelos solos y suelos incubados con lodo. En este contexto, el plaguicida Captan resultó ser el menos soluble, pero también el menos adsorbido.

- En general, la adsorción es más significativa para el plaguicida Thiram, pese a su elevada solubilidad en agua, lo que indica que la fracción inorgánica del suelo (arcillas) también tiene una importante participación en la adsorción.
- El efecto de la aplicación de lodos en los procesos de adsorción de plaguicidas, muestra que para Captan y Thiram ocurre un aumento de la concentración adsorbida. Esto sucede debido al aporte de materia orgánica por parte de los lodos aplicados. El incremento en la adsorción por la aplicación de lodos es más significativos en los suelos incubados con la mayor dosis de lodo (10%). La adición de lodo al 1% modifica levemente este comportamiento.
- Si bien los procesos de adsorción de plaguicidas en los suelos son determinantes en su dinámica, pues al quedar retenidos en el suelo no pueden ejercer su acción tóxica, es de gran importancia también estudiar el proceso de desorción frente a la aplicación de lodos, ya que también se podría modificar la acción de esto con riesgo de lixiviación del plaguicida a las napas subterráneas.
- Dado que la generación de lodos de las plantas de tratamiento de aguas servidas en la Región Metropolitana es creciente, es necesario continuar realizando este tipo de estudios, debido a que la aplicación de biosólidos a suelos agrícolas está estrechamente relacionada al uso de plaguicidas en actividades agrícolas.

BIBLIOGRAFIA

- Acevedo, E. 2004. "Valorización de lodos provenientes de tratamiento de aguas servidas como mejorador de suelos degradados". U. de Chile –SAIG. 33
- Aguas Andinas, 2006. Plan de saneamiento de la planta El Trebal y La Farfana. Enlace: www.aguasandinas.cl
- Aravena, C., Valentin, C., Diez, M.C., De la Luz, M. y Gallardo, F., 2007. "Aplicación de lodos de planta de tratamiento de celulosa: efecto en algunas propiedades físicas y químicas de suelos volcánicos". R.C. Suelo Nutr. Veg. 7 (1): 1-4.
- Barañaño P.A. y Tapia L.A., 2004. Tratamiento de las Aguas Servidas: Situación en Chile. Revista Ciencia y Trabajo. 6 jul-sept; (13):111-117.
- Barceló, D., Chiron, S., Fernández-Alba, A., Valverde, A. y Aloendurada, M., 1996. Monitoring pesticides and metabolites in surface waters and groundwater in Spain. En: Herbicides-Metabolites in surface and groundwater. M.T. Meyer (ed.). Am. Chem. Soc., Washington, DC. Pp 237-253.
- Becerra, J.P., 2003. "Experiencia mundial sobre la gestión en agricultura de lodos procedentes de plantas de tratamiento de aguas servidas y evaluación de fototoxicidad de lodos generados en la Región Metropolitana (Chile), mediante pruebas de germinación". Seminario de título Químico Ambiental, Universidad de Chile.
- Beltrán J., Hernández F. y Morell I., 1995. Estudios de adsorción de plaguicidas en suelos mediante experiencias en batch. Avances en la investigación en Zona No Saturada. Ed. Gonzalo y Antigüedad. Departamento de Industria, Agricultura y Pesca. Gobierno Vasco. pp: 257 - 268.
- Bournet G., Blanplain O. et Kung F., 2002. Les Pesticides Dans les Eaux en France – Actions Preventives - Bilan. Documento de la Oficina Internacional del Agua. París, Francia.
- Calvet, R., Tercé, M. et Arvieu, J.C., 1980. Mise au point bibliographique. adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants II. Les facteurs de l'adsorption. Ann. Agron. 31: 125-162.
- Carter, A.D., 1999. Pesticide contamination of water sources and the monitoring data across the EU. En: Proceedings of the XI Symposium Pesticide Chemistry. Del Re, A.A.M., Brown, C., Capri, E., Errera, G., Trevisan, M. (Eds). La Goliardica Pavese, Pavia, Italy. Pp. 11-20.

- Castro, C., Henríquez, O. y Freres, R., 2007. Posibilidades de aplicación de lodos o biosólidos a los suelos del sector norte de la Región Metropolitana. *Revista de Geografía Norte Grande*. 37: 35 – 45.
- CIREN, CHILE, 1996. Estudios Agrológico VI Región. Santiago, Chile.
- CIREN, CHILE, 1997. Estudios Agrológico VII Región. Santiago, Chile
- Clapp, C.E., Stara, S.A., Clay, D.E. and Larson, W.E., 1986. Sewage sludge organic matter and soil properties. *In: E Chen, Y. and Avnimelech (eds.). The role of organic matter in modern agricultura. Martines Nijhoff Publishers. Chap. 10. Pp 209-253.*
- Comisión Nacional de Medio Ambiente (CONAMA), 2001. Anteproyecto de reglamento para el manejo de lodos no peligroso generados en plantas de tratamiento de aguas. Republica de Chile.
- Cornejo J., 2001. Dinámica de plaguicidas en ecosistemas terrestres. Congreso Implementación del Convenio de Contaminantes Orgánicos Persistentes, Madrid, 26-27 de noviembre de 2001.
- Cuevas, J., Seguel, O., Ellies, A. y Dörner, J., 2006. “Efectos de las enmiendas orgánicas sobre las propiedades físicas del suelo con especial referencias a la adición de lodos urbanos”. *R. C. Suelo Nutr. Veg.* 6 (2):1-12.
- Esteve, F., 2006. “Preparación de muestras para el análisis de plaguicidas mediante microondas y fluidos presurizados”. Tesis doctoral en Ciencias Químicas, Universidad de valencia, España.
- European Communities (EC), 2001. Disposal and Recycling Routes for Sewage Sludge. Part 1-2-3-4. Enlace: <http://europa.eu.int>.
- The extension toxicology network (EXTOXNET). Pesticide information profiles. Oregon, State University (EEUU). Disponible en internet: <http://extoxnet.orst.edu/>
- Food and Agriculture Organization (FAO), 2002. International code of conduct on the distribution and use of pesticides, Organización de Naciones Unidas. Roma, Italia.
- Food and Agriculture Organization (FAO), 2003. Global Food security and the role of sustainable fertilization, Organización de Naciones Unidas. Roma, Italia.
- Giles, C., MacEwan, T., Nakhwa S. y Smith, D., 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.* 111, 3973-3993.

- Keller, C., McGrath, S. P. And Dunham, D., 2002. Trace metal leaching through a soil – grassland system after sewage sludge application. *J. Environ. Qual.* 31: 1550-1560.
- Lewis, D., Gattie, D., Novak, M., Sánchez, S. And Pumphrey, C., 2002. Interacciones of pathogens and irritant chemicals in land-applied sewage sludges (biosolids). *BMC Public Health* 2: 11- 18. Disponible en Internet: <http://www.biomedcentral.com/1471-2458/2/11>
- Loewy, R.M., 2000. Plaguicidas en aguas subterráneas del Alto Valle de Río Negro y Neuquen. Tesis de Maestría en Ciencias Químicas. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Argentina.
- Marambio, C. y Ortega, R., 2003. “Uso potencial de lodos derivados del tratamiento de aguas servidas en la producción de cultivos en Chile”. *Revista Agronomía y Forestal UC*, 20: 20-23.
- Ministerio Secretaría General de la Presidencia (MINSEGPRES), Chile, 2001. Decreto Supremo N° 90 de 2000, Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a al de Chile 07 de marzo de 2001. Disponible en Internet: <<http://www.conama.cl/portal/1255/article-27153.html>>.
- Mitidieri, M., 2006. Manejo integrado de enfermedades en cultivos de tomate bajo cubierta. Trabajo presentado Jornadas de Enfermedades en Cultivos Bajo Cubierta. Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales. U.N. La Plata - CIC. La Plata, 29 al 30 de junio de 2006. Enlace: www.inta.gov.ar
- Morell, I. y Candela, L., 1998. Comportamiento de los plaguicidas en suelos y aguas. En: *Plaguicidas: aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos*. Morell y Candela eds. Universitat Jaume I. pp: 9-23.
- Madrigal-Monárrez, I., Benoit, P., Barriuso, E., Réal, B., Dutertre, A. y Moquet, M., 2007. Retención de plaguicidas en zonas amortiguadoras. Caso del isoproturon. *Ingeniería, Investigación y Tecnología VIII*. 1:35-43.
- The Nacional Academy Press (NAP), 1996. *Use of Reclaimed Water and Sludge in Food Croop Production; Committee on the Use of Treated Municipal Wastewater Effluents and Sludge in the Production of Crops for Human Consumption*, National Research Council, Washington, DC. Pp 17-88. Enlace: <http://books.nap.edu/>
- Organización Mundial de la Salud (OMS)/Organización Panamericana de la Salud (OPS),1993. División Salud y Ambiente. *Plaguicidas y salud en las Américas*, Washington.

- Oropeza, N., 2006. Lodos residuales: estabilización y manejo. *Caos Conciencia* 1: 51-58.
- Pignatello, J.J. and Xing, B. 1995. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1-11.
- Red de Acción de Plaguicidas y sus Alternativas para América Latina (RAP-AL), 2004. Campaña contra plaguicidas extremadamente y altamente peligrosos y contra los plaguicidas cancerígenos. 18 p.
- Renner., R., 2000. Sewage Sludge, Pros & Cons. *Environ, Scienc. & Technol.* 34: 430-435.
- Rodríguez, J., 1993. Manual de Fertilización. Colección en Agricultura. Facultad de Agronomía. Pontificia Universidad de Chile. Santiago, Chile. 362 p.
- Rodríguez –Cruz, M., Andrades, M., Sánchez-Martín M. J., Sánchez – Camazano, M., 2003. Efecto de la aplicación de lodos de aguas residuales al suelo en la persistencia del herbicida linuron en condiciones de campo. En: *Estudios de la Zona no Saturada del Suelo*. Vol. 6. pp 349 – 354.
- Sadzawka A, Carrasco M.A., Grez R. y Mora M., 2004. Métodos de análisis recomendados para suelos Chilenos, Comisión de Normalización y Acreditación. Sociedad Chilena de la ciencia del suelo.
- Sánchez-Martín y Sánchez-Camazano, 1985. Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo. Instituto de recursos naturales y agrobiología. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Salamanca.
- Santibáñez, F., y Uribe, J., 1993. Atlas agronómico de Chile. Regiones Sexta, Séptima, Octava y Novena. Laboratorio de Meteorología, Universidad de Chile. Ministerio de Agricultura, Fondo de Investigación Agropecuaria, Corporación de Fomento de la Producción.
- Schiavon M., Perrin-Ganier C. et Portal J.M., 1995. La Pollution de l'eau par les Produits Phytosanitaires: état et Origine. *Agronomie*, 15:157-170.
- Scow, K.M. y Hutson, J. 1992. Effect of diffusion and sorption on iodegradation: Theoretical considerations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56:119-127.
- Shelton, D.R. and Doherty, M.A. 1997. A model describing pesticide bioavailability and biodegradation in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:1078-1084.

- Superintendencia de servicios sanitarios (SISS), 2006. Tratamiento de aguas servidas. Enlace: www.siss.cl.
- Tanabe, A., Mitobe, H., Kawata, A., Yasuhara, A., Shibamoto, T., 2001. Seasonal and spatial studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano river in Japan. *J. Agric. Food Chem.* 49:3847-3852.
- Torres, P., Escobar, J.C., Pérez, A., Imery, R., Nates, P., Sánchez, G., Sánchez, M. y Bermúdez, A., 2005. "Influencia del material de enmienda en el compostaje de lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales-PTAR". *Revista ingeniería e investigación.* 25 (2): 53-61.
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), 1995. Process Design Manual, Land Application of Sewage Sludge and Domestic Septage. Disponible en: http://oaspub.epa.gov/webi/meta_first_new2.try_these_first.
- USEPA, 1999. Biosolids Generation, Use, and Disposal in the United States. Municipal and Industrial Solid Waste Division. Office of Solid Waste. EPA530-R-99-009.
- Water Environment Association Ontario (WEAO), 2001. Fate and Significance of contaminants in Sewage Biosolids Applied to Agricultural Land Through Literature Review and Consultation with Stakeholder Groups. Report Final. Canadá. Disponible en: http://www.weao.org/report/Fate_and_Significance.html.
- Yagüe, F.C., Hernández, M. T. y Moreno, J. I., 1987. Utilización agrícola de lodos de depuradora. Centro de Edafología y Biología Aplicada de la Segura. Consejo Superior de investigaciones científicas, España. 122 p.

ANEXOS

ANEXO 1

Resumen del reglamento para el manejo de lodos no peligrosos generados en plantas de tratamiento de aguas

5.1 Introducción

En Chile, el reglamento para el manejo de lodos no peligrosos generados en plantas de tratamiento de aguas se encuentra actualmente en trámite de aprobación. Este reglamento se fundamenta en la idea de que la operación de plantas de tratamiento de agua potable, aguas servidas y residuos industriales líquidos genera gran cantidad de lodos y que para prevenir los eventuales impactos negativos en el medio ambiente, que pueden provocar, es necesario establecer las condiciones para su correcto tratamiento y disposición.

El reglamento también se basa en que los lodos pueden presentar propiedades agronómicas, siempre que, se tomen los resguardos sanitarios y ambientales necesarios en su manejo. El uso agrícola de los lodos está respaldado por más de diez años de experiencia en el mundo, y por estudios e investigaciones de los aspectos ambientales, como son, el contenido de metales pesados, microorganismos patógenos y nutrientes presentes en los mismos.

De este modo, está orientado a regular el uso y manejo de lodos no peligrosos en la agricultura, cuando sus condiciones físicas, químicas y biológicas lo permitan. Con lo cual estos se transforman en un producto útil, para la recuperación de suelos degradados así como para sustituir el uso de insumos tradicionales en la agricultura

En el título II del reglamento se establecen las condiciones técnicas de operación, monitoreo y seguimiento de lodos destinados a uso agrícola, con el fin de evitar efectos nocivos a la salud de la población, flora, fauna y suelo, en consideración a:

- Características de los lodos: Comprende criterios sanitarios, contenido de metales pesados y evaluación ecotoxicológica.
- Características de los sitios de aplicación: Comprende las clases de suelo, características de los mismos y contenido de metales pesados.
- Criterios para la aplicación: criterio de precaución, criterios sanitarios, contenido de metales pesados y contenido de nutrientes.

5.2 Características de los lodos aptos para uso agrícola

Los lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas servidas que podrán utilizarse en agricultura deben ser previamente estabilizados e higienizados. Se incluyen fosas sépticas o de plantas de tratamiento de residuos industriales líquidos. Para ser aplicados en suelos de uso agrícola, forestal, jardinería o en la recuperación de suelos degradados, los lodos deberán cumplir copulativamente lo siguiente:

- 1) Criterios sanitarios, especialmente de reducción del contenido de patógenos y del potencial de atracción de vectores sanitarios.
- 2) Contenidos totales de metales pesados.
- 3) Evaluación ecotoxicológica.

Los lodos clase A deben cumplir requisitos como:

- Densidad de coliformes fecales menor a 1.000 Número Más Probable (NMP) por gramo de lodos, base seca.
- Densidad de salmonella sp. menor a 3 NMP en 4 gramos de lodos, base seca.
- Densidad máxima de virus MS-2 menor a 1 Unidad de Formación de Placas (UFP) en 4 gramos de lodos, base seca.

Los lodos clase B deben cumplir el siguiente requisito:

- La media geométrica de la densidad de coliformes fecales, producto del análisis de un número de muestras no inferior a siete, tomadas al momento de su uso, debe ser menor que 2.000.000 NMP por gramo de lodos en base seca.

5.3 Concentraciones máximas de metales pesados en lodos de uso agrícola

En general el reglamento establece que no se deben aplicar lodos en suelos de uso agrícola, forestal o en jardines, cuando los análisis indiquen que los contenidos totales de metales pesados sobrepasan cualquiera de las concentraciones máximas señaladas en la tabla 5.1:

Tabla 5.1: Concentraciones máximas de metales pesados en lodos de uso agrícola

Metal Pesado	Concentración máxima en mg/kg. de lodo (base seca) ¹	
	Suelos con severas limitaciones para su aptitud frutal natural y/o en suelos forestales	Suelos degradados
Arsénico	20	40
Cadmio	8	40
Cobre	1000	1200
Mercurio	10	20
Níquel	80	420
Plomo	300	400
Selenio	50	100
Zinc	2000	2800

¹ Concentraciones expresadas como contenidos totales

5.4 Características de los sitios de aplicación

Para la aplicación de lodos se deben considerar los siguientes tipos de uso de suelo:

- a) Suelos de uso agrícola y/o forestal, incluyendo suelos erosionados con potencial de uso agrícola inmediato.
- b) Suelos dedicados a áreas verdes, recreacionales, parques, jardines, cementerios.
- c) Suelos degradados sin potencial de uso agrícola inmediato.

El reglamento considera para el país (en especial para la gestión de la carga metálica de los lodos) dos macro regiones:

- 1) Zona Centro-Norte: que se extiende desde la línea de la Concordia (Primera Región) por el norte hasta el límite norte de la VI Región por el sur.
- 2) Zona Sur: que se extiende desde el límite norte de la VI Región por el norte hasta el Cabo de Hornos (Duodécima Región) por el sur.

La concentración máxima de metales pesados permitidos en suelos, previo a la aplicación de lodos, según macroregión se muestra en la tabla 5.2:

Tabla 5.2: Concentración máxima de metales pesados permitidos en suelos, previo a la aplicación de lodos

Metal pesado	Contenido total en mg/kg de suelo en base seca		
	Zona Centro-Norte		Zona Sur
	pH >6,5	pH <6,5	pH >5
Arsénico	20	12,5	10
Cadmio	2	1,25	2
Cobre	150	100	75
Mercurio	1,5	1	1
Níquel	112	50	30
Plomo	75	50	50
Selenio	4	3	4
Zinc	175	120	175

Además, en caso alguno, en el reglamento se aceptará que los suelos susceptibles de recibir aplicaciones de lodos excedan los contenidos totales para metales contenidos en la tabla 5.2.

5.5 Criterios para la aplicación de lodos en agricultura

El reglamento establece que la aplicación de lodos, su forma, tasa y oportunidad, debe orientarse por criterios sanitarios, agronómicos (contenido de nutrientes requeridos por los cultivos, principalmente medidos como nitrógeno, fósforo y potasio disponibles) y por el contenido total de metales pesados, tanto en los lodos como en el suelo receptor.

De todas formas el reglamento establece tasas máximas de aplicación (tabla 5.3):

Tabla 5.3: Tasas máximas de aplicación de lodos

Tipos de usos	Tasa máxima Ton/há año (base seca)
Suelos agrícolas y forestales, incluyendo suelos erosionados con potencial de uso agrícola inmediato	15
Césped, jardines y áreas verdes	2
Suelos degradados sin potencial de uso agrícola inmediato (recuperación de cárcavas para generar capa vegetal o para estabilizar estructuras riesgosas)	30

ANEXO 2

Determinación de la textura de los suelos mediante el método de la pipeta

Para determinar la textura de una muestra de suelo se deben obtener los porcentajes de arena, limo y arcilla de la muestra. Este objetivo se logra mediante procedimientos de tipo mecánicos. La relación entre el tiempo de sedimentación y el diámetro de las partículas puede expresarse cualitativamente por la ley de Stock, que se aplica solo a la fracción cuyo diámetro es menor a 2 mm. La ley de Stock se expresa de la siguiente manera:

$$V = \frac{d^2 * (D_p - D_l) * g}{18 * Z}$$

En donde:

V: velocidad de caída de las partícula (cm/s)

d: diámetro de las partículas (cm)

D_p: densidad de las partículas (g/ cm³)

D_l: densidad del agua (g/ cm³)

g: aceleración de gravedad (cm/s²)

Z: viscosidad absoluta del agua (g/cm*s)

Para el caso de las partículas de limo y arcillas gruesas, la velocidad de sedimentación es proporcional al cuadrado del diámetro de las partículas:

$$V = d^2 * K$$

En el método experimental se toman muestras, previamente tamizadas a 2 mm, de 100 g (vaso 1) y de 50 g (vaso 2). La segunda muestra se coloca en un vaso previamente tarado y se secó en la estufa a 105 °C por 24 horas.

La muestra del vaso 1 se transfiere a un vaso de dispersión. Se agregan 100 mL de agua destilada y se agita manualmente. Luego se agregan 30 mL de oxalato de sodio saturado y se vuelve a agitar para homogeneizar la solución. La mezcla se traspara a una probeta de sedimentación y se cubre con agua hasta 1000 mL y se registra la temperatura para determinar la constante K, de acuerdo a la siguiente figura:

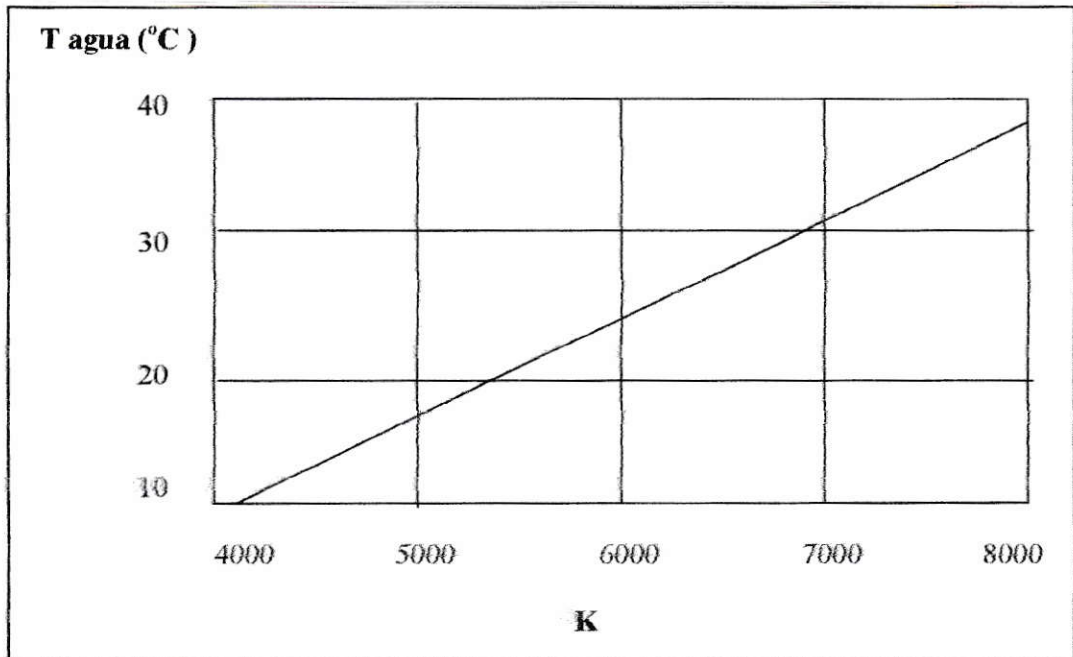


Figura 2.1: Gráfico constante K en función de la temperatura del agua

Por ejemplo, para el suelo Maipo se obtuvo:

$$T = 20 \text{ °C} \rightarrow K = 5280$$

Luego con el valor de K se puede determinar la velocidad de caída de las partículas de diámetro 0,05 cm (diámetro crítico entre arena y limo) y 0,002 cm (diámetro crítico entre limo y arcilla):

$$V = (0,05)^2 * 5280 = 13,2 \text{ cm/min}$$

$$V = (0,002)^2 * 5280 = 0,02112 \text{ cm/min}$$

A partir de las velocidades de sedimentación calculadas se puede obtener el tiempo al cual se toma una alícuota de 25 mL a los 10 cm y 3 cm de profundidad de la probeta de sedimentación, respectivamente:

$$\begin{array}{l} 13,2 \text{ cm} \longrightarrow 60 \text{ seg} \\ 10 \text{ cm} \longrightarrow X \end{array}$$

$$X = 45,45 \text{ seg.}$$

$$\begin{array}{l} 0,02112 \longrightarrow 1 \text{ min} \\ 3 \text{ cm} \longrightarrow X \end{array}$$

$$X = 142,04 \text{ min} = 2 \text{ horas } 22 \text{ min.}$$

La alicuota extraída a los 10 cm de profundidad de la probeta permite obtener el porcentaje de limo y arcilla, mientras que la alicuota extraída a los 3 cm de profundidad permite determinar el porcentaje arcilla. Cada alicuota es llevada a un vaso precipitado, previamente tarado, y secada en una estufa a 105 °C durante 24 horas. Luego de este tiempo se retiraron las muestras de la estufa y se pesaron los vasos para obtener la masa de arcilla + limo y de arcilla del suelo. Previamente se obtienen los gramos de suelo seco de 100 g de suelo a partir de los 50 g de suelo puestos en el horno de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Masa real} = \frac{100\text{g} * (\text{g de suelo seco estufa})}{50 \text{ g}}$$

Por ejemplo para el suelo Maipo:

$$\text{Masa real} = \frac{100\text{g} * 112,0}{113,2} = 98,93 \text{ g suelo}$$

Los gramos de la muestra de limo + arcilla se multiplican por 40 debido a que se tomo una muestra de 25 mL de la muestra total de 1000 mL (25 x 40 = 1000). Además a esto se le resta 1 g debido al agente dispersante agregado. El porcentaje de limo + arena se obtiene de la siguiente forma:

$$\text{Porcentaje (limo + arcilla)} = \frac{\{[(\text{g de limo + arcilla}) * 40] - 1 \text{ g}\} * 100}{\text{Masa real}}$$

Para el suelo Maipo:

$$\text{Porcentaje (limo + arcilla)} = \frac{\{[0,6 * 40] - 1 \text{ g}\} * 100}{98,93}$$

$$\text{Porcentaje (limo + arcilla)} = 23,25 \%$$

El porcentaje de arcilla se obtiene de la siguiente forma:

$$\text{Porcentaje arcilla} = \frac{\{[(\text{g arcilla}) * 40] - 1 \text{ g}\} * 100}{\text{Masa real}}$$

Para el suelo Maipo:

$$\text{Porcentaje arcilla} = \frac{[0,16 * 40] - 1 \text{ g}}{98,93} * 100$$

$$\text{Porcentaje arcilla} = 5,47 \%$$

El porcentaje de limo y arena se obtiene por diferencia:

$$\text{Porcentaje limo} = 23,25 - 5,47 = 17,78 \%$$

$$\text{Porcentaje arena} = 100 - 23,25 = 76,75 \%$$

A partir de los porcentajes de arcilla, limo y arena obtenidos se obtiene la clase textural del suelo de acuerdo al triángulo de texturas de la siguiente figura:

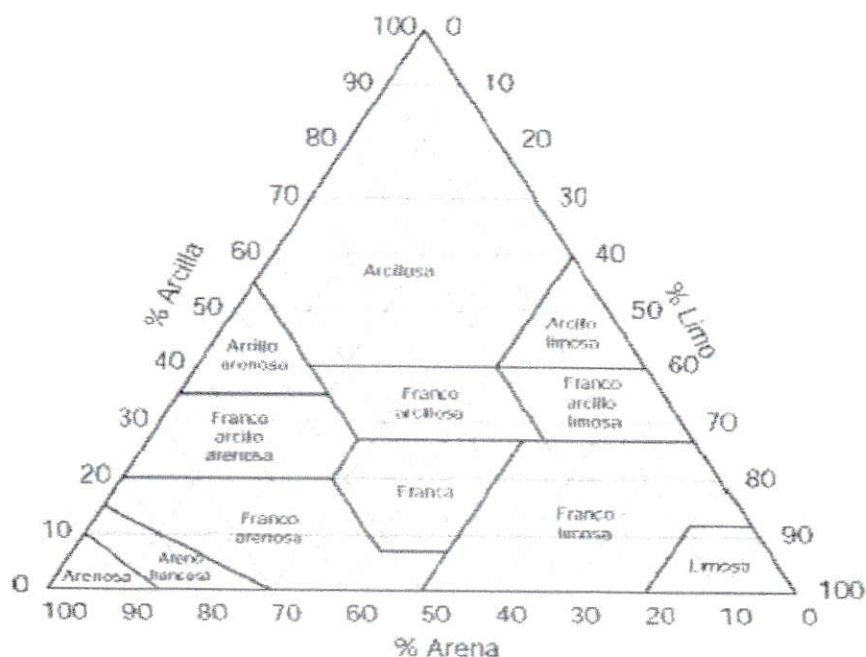


Figura 2.2: Triángulo de textura del suelo

De este modo, la clase textural del suelo Maipo corresponde a arena migajonosa. Los parámetros obtenidos para los demás suelos, así como los porcentajes de arcilla, limo y arena y la clase textural se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 2.1: Datos para cálculo del tiempo de extracción alicuota

Suelo	Temperatura suspensión (°C)	K	V _(0,05) (cm/min)	V _(0,002) (cm/min)	Tiempo extracción (10 cm)	Tiempo extracción (3 cm)
DIG	20	5280	13,2	0,02112	45,5 seg	2 h ,22 min
MAO	20	5280	13,2	0,02112	45,5 seg	2 h ,22 min
HGS	20	5280	13,2	0,02112	45,5 seg	2 h ,22 min
TLH	19	5140	12,85	0,02056	46,7 seg	2 h, 26 min

Tabla 2.2: Datos para cálculo del tiempo de extracción alicuota

Suelo	Masa real 100 g de suelo	Porcentaje (limo + arcilla) (%)	Porcentaje arcilla (%)	Porcentaje Limo (%)	Porcentaje Arena (%)
DIG	98,58	31,44	12,17	19,27	68,56
MAO	98,93	23,25	5,47	17,78	76,75
HGS	99,56	39,17	3,013	36,16	60,83
TLH	99,64	47,17	11,04	36,13	52,83

Tabla 2.3: Clase textural de los suelos

Suelo	Porcentaje arcilla (%)	Porcentaje Limo (%)	Porcentaje Arena (%)	Clase textural
DIG	12,17	19,27	68,56	Migajon arenoso
MAO	5,47	17,78	76,75	Arena migajonosa
HGS	3,013	36,16	60,83	Migajon arenoso
TLH	11,04	36,13	52,83	Migajon

ANEXO 3

Determinación de la materia orgánica en los suelos solo y suelos incubados con todo

Para la determinación del contenido de MO presente en las muestras analizadas se utiliza la siguiente ecuación:

$$\%MO = 1,724 \times \% \text{ Carbono}$$

El contenido de carbono las muestras se obtienen a partir de la ecuación:

$$\% \text{ Carbono} = \frac{(V1 - V2)}{S} \times M \times 0,39 \times fh$$

Donde:

V1 = Volumen de solución de FeSO₄ gastados en el blanco

V2 = Volumen de solución de FeSO₄ gastados en la muestra

M = Molaridad de la solución de FeSO₄ (0,5 M)

0,39 = $3 \times 100 \times 1,3 / 1000$ (3 = peso equivalente del carbono)

S = Peso de la muestra seca al aire (1 g)

fh = factor de humedad

Los valores de V1 y V2 se obtienen a partir de las primeras derivadas de las curvas de titulación, correspondiendo dichos dato a los volúmenes de equivalencia en el blanco y en la muestra, respectivamente.

A continuación se ejemplifica este cálculo con los datos correspondientes a la muestra de suelo Diguillín. Los valores obtenidos para el blanco y la muestra se muestran en la tabla 2.1:

Tabla 3.1: Datos de titulación para blanco y suelo Diguillín

Blanco		Suelo Diguillín	
FeSO ₄ gastado (ml)	E (mV)	FeSO ₄ gastado (ml)	E (mV)
0	969	0	932
5	977	4	919
9	980	8	923
15	984	12	924
21	964	14	916
25	981	16	888
31	960	18	886
35	956	20	839
36	881	21	884
37,1	839	22	819
38	906	23	835
39,1	905	23,5	836
40	504	24	804
40,5	491	24,5	820
41	481	25	854
41,5	474	25,5	835
42	467	26	800
42,5	462	26,5	524
43	460	27	477
44	459	28	464
45	458	29	449
46	456	30	440
47	455	31	435

Las primeras derivadas de las curvas de titulación se muestran a continuación:

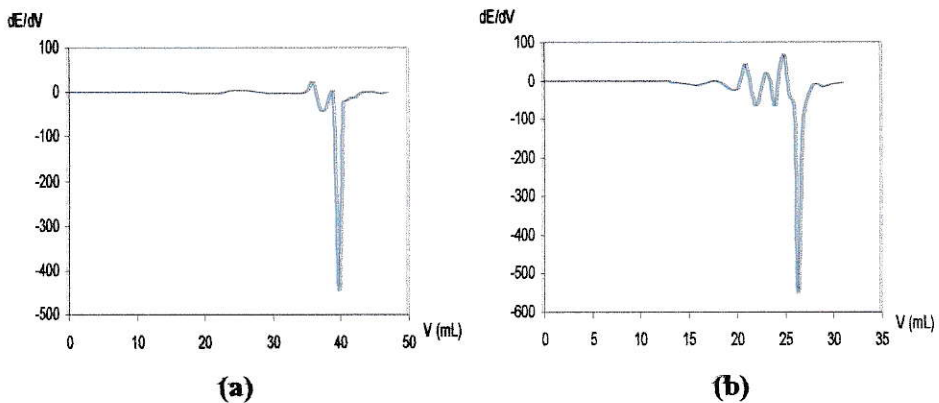


Figura 3.1: Curva de titulación suelo Diguillín. a) blanco b) suelo Diguillín

De este modo, los valores para V1 y V2 son 40 mL y 26,5 mL, respectivamente. Luego se calcula el contenido de carbono y posteriormente el contenido de materia orgánica:

$$\% \text{ Carbono} = \frac{(40 \text{ mL} - 26,5 \text{ mL})}{1 \text{ g}} \times 0,5 \text{ M} \times 0,39 \times 1,04 = 2,74\%$$

$$\% \text{ MO} = 2 \times 2,74 = 5,48\%$$

Los valores obtenidos para las demás muestras se muestran en la tabla 2.2:

Tabla 3.2: Valores obtenidos en el cálculo de %MO

Muestra	FeSO ₄ gastado blanco (ml)	FeSO ₄ gastado muestra (ml)	fh	%C	%MO
Lodo*	47,5	9,5	1,03	15,26	30,53
DIG*	26,5	40	1,04	2,740	5,48
DIG - L1%*	26	40	1,04	2,840	5,68
DIG - L10%*	18	40	1,04	4,461	8,92
MAO	12,4	18	1	1,092	2,18
MAO - L %	11,7	18	1,02	1,253	2,51
MAO - L10%	4,4	18	1,02	2,705	5,41
HGS	6,1	18	1	2,32	4,64
HGS - L1%	5,5	18	1,02	2,486	4,97
HGS - L10%*	20,9	40	1,02	3,708	7,60
TLH	11,9	18	1,02	1,210	2,42
TLH - L1%	11,6	18	1,02	1,272	2,54
TLH - L10%	4,6	18	1,04	2,715	5,43

* A estas muestras se les agregaron 20 mL de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇)

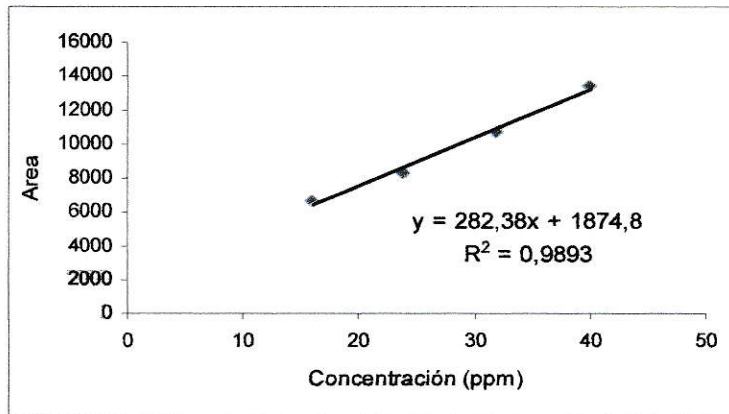
ANEXO 4

Curvas de calibración

4.1 Captan

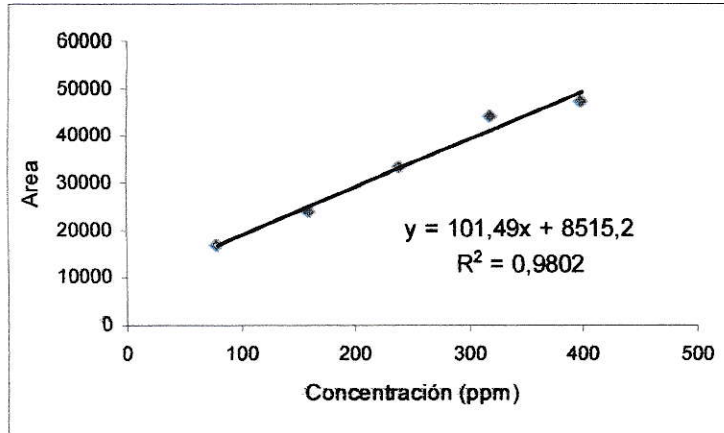
4.1.1 Curva de calibración zona baja

Inyección	Concentración (ppm)	t _R (min.)	Área	Área Promedio
a	16	2,216	6738	6677
b	16	2,203	6615	
a	24	2,215	8502	8307
b	24	2,208	8112	
a	32	2,217	11183	10747,5
b	32	2,215	10312	
a	40	2,213	13605	13393,5
b	40	2,219	13182	



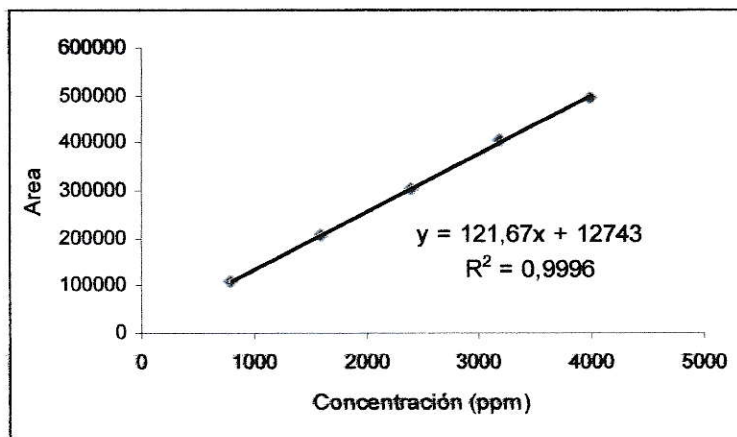
4.1.2 Curva de calibración zona media

Inyección	Concentración (ppm)	t _R (min.)	Área	Área Promedio
a	80	2,224	16840	16602,5
b	80	2,221	16365	
a	160	2,231	23901	23692
b	160	2,216	23483	
a	240	2,231	32850	33097
b	240	2,233	33344	
a	320	2,223	43350	43850,5
b	320	2,233	44351	
a	400	2,224	47158	47118
b	400	2,236	47078	

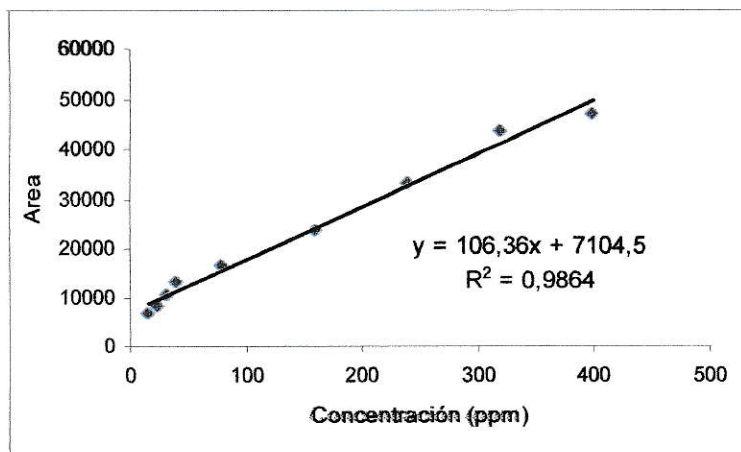


4.1.3 Curva de calibración zona alta

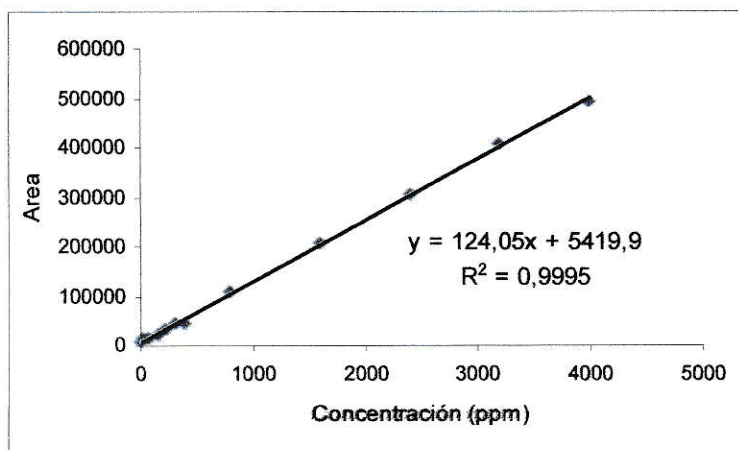
Inyección	Concentración (ppm)	t_R (min.)	Área	Área Promedio
a	800	2,215	110299	108721,5
b	800	2,231	107144	
a	1600	2,228	209243	207113
b	1600	2,220	204983	
a	2400	2,221	304006	305773
b	2400	2,221	307540	
a	3200	2,224	407879	406366,5
b	3200	2,220	404854	
a	4000	2,229	495358	495772
b	4000	2,218	496186	



4.1.4 Curva de calibración zona baja y zona media



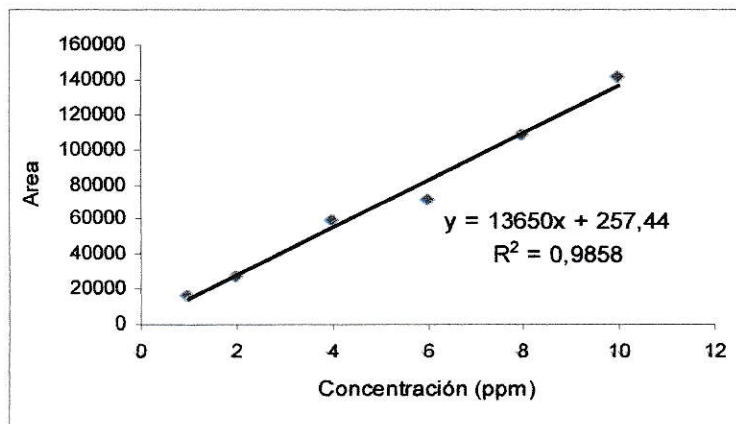
4.1.5 Curva de calibración total



4.2 Thiram

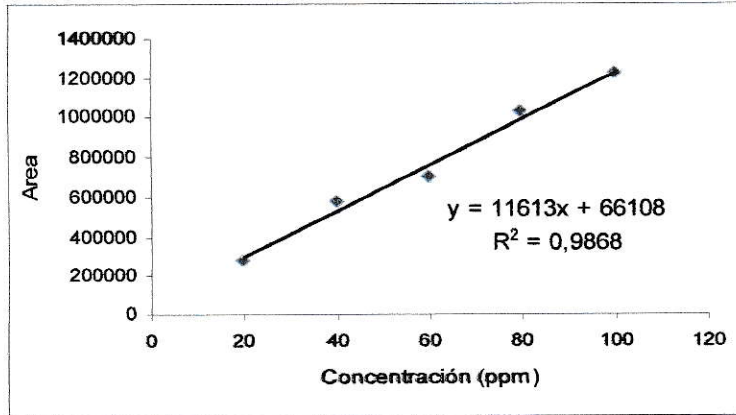
4.2.1 Curva de calibración zona baja

Inyección	Concentración (ppm)	t _R (min.)	Área	Área Promedio
a	1	1,7113	15666	16093,5
b	1	1,710	16521	
a	2	1,705	28162	27233
b	2	1,724	26304	
a	4	1,712	62370	59327
b	4	1,703	56284	
a	6	1,718	70870	71518
b	6	1,694	72166	
a	8	1,708	109296	108808
b	8	1,713	108320	
a	10	1,719	142614	141729
b	10	1,704	140844	



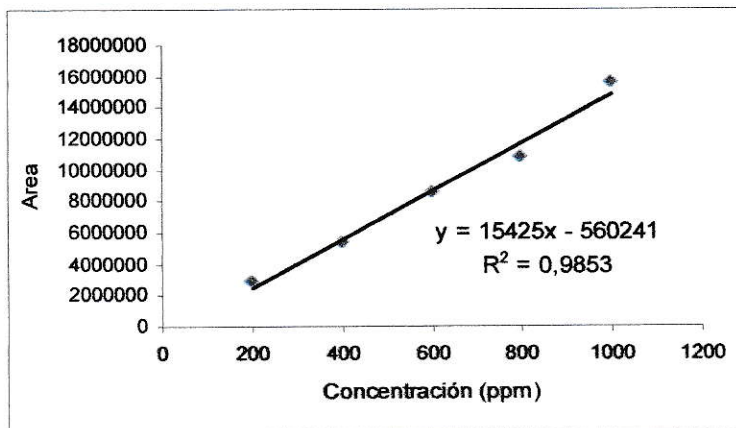
4.2.2 Curva de calibración zona media

Inyección	Concentración (ppm)	t _R (min.)	Área	Área Promedio
a	20	1,690	277587	285139
b	20	1,702	292691	
a	40	1,722	597799	578281,5
b	40	1,703	558764	
a	60	1,721	708126	701875
b	60	1,707	695624	
a	80	1,697	1001851	1027291
b	80	1,705	1052731	
a	100	1,711	1200730	1221975,5
b	100	1,691	1243221	

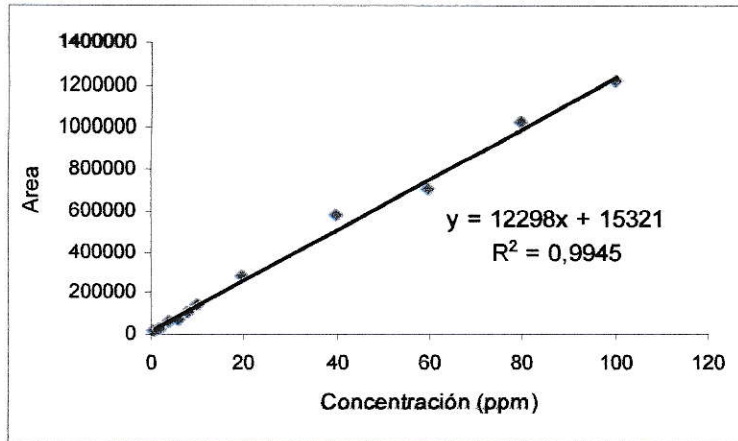


4.2.3 Curva de calibración zona alta

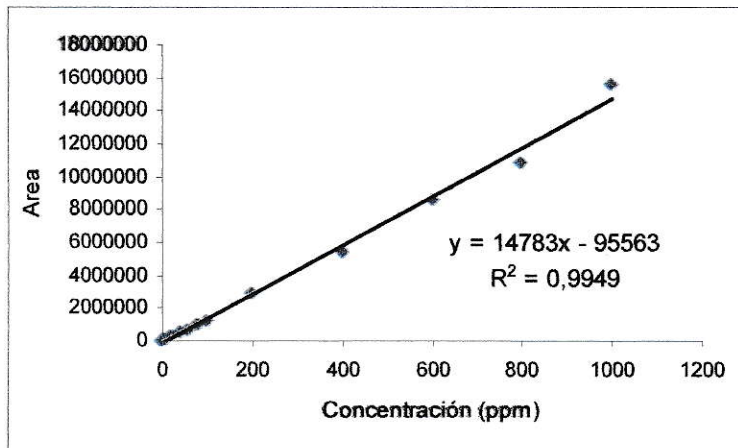
Inyección	Concentración (ppm)	t_R (min.)	Área	Área Promedio
a	200	1,713	2883192	2887377,5
b	200	1,725	2891563	
a	400	1,715	5349974	5440035
b	400	1,721	5530096	
a	600	1,693	8879828	8659116,5
b	600	1,727	8438405	
a	800	1,729	11169564	10911294
b	800	1,699	10653024	
a	1000	1,700	15672464	15577135
b	1000	1,700	15481806	



4.2.4 Curva de calibración zona baja y zona media



4.2.5 Curva de calibración total



ANEXO 5

Parámetros de calidad analítica

Para un determinado método instrumental existen criterios de funcionamiento de los instrumentos que permiten decidir si dicho método es adecuado para resolver un problema analítico dado.

Para el caso de la determinación de plaguicidas en suelos mediante HPLC, se requiere determinar la mínima cuantificación que presenta este método para el analito en estudio. Como en este caso no es posible llevar a cabo un blanco en las determinaciones, se puede hacer una estimación aproximada del límite de detección (cantidad mínima de masa de analito que puede ser detectado para un nivel de confianza dado), calculado de la siguiente manera:

$$\text{LOD} = 3 (S_{xy} / b) * [(n-1)/(n-2)]$$

Donde:

S_{xy} : desviación estándar de la regresión

b: pendiente de la curva

Para obtener el valor del límite de cuantificación **LOQ** (la concentración mas pequeña a la que se puede realizar en medidas cuantitativas), se cambia el valor de 3 por 10.

La sensibilidad analítica indica la menor variación de concentración que el método analítico es capaz de discernir, y se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S_a = S_{xy} / b$$

La linealidad de las calibraciones de los métodos se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S_r(b) = S_b / b$$

$$\text{Linealidad} = 1 - S_r(b) \times 100$$

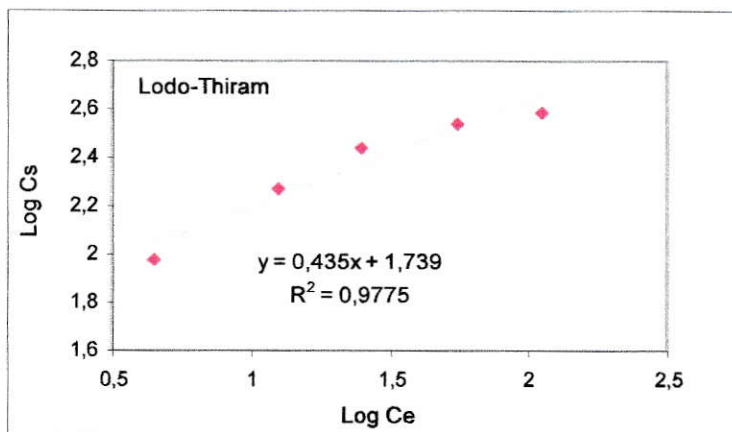
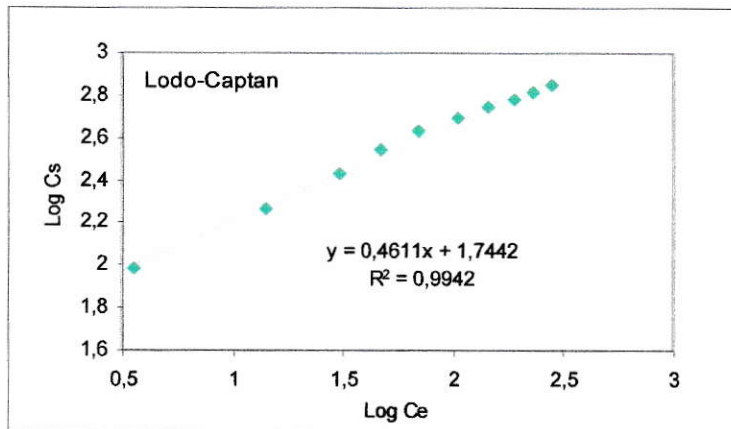
Donde

S_b : desviación estándar de la pendiente de la curva.

ANEXO 6

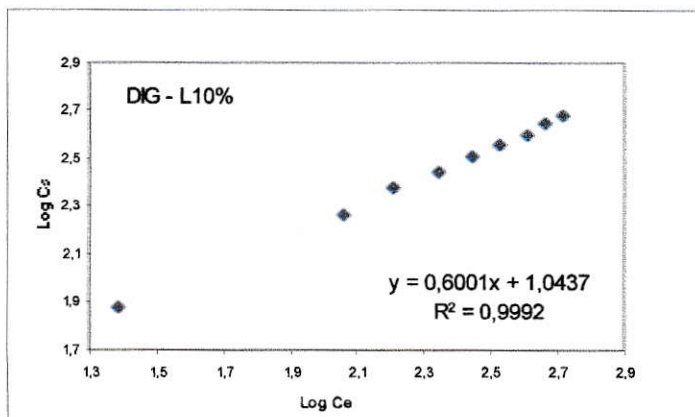
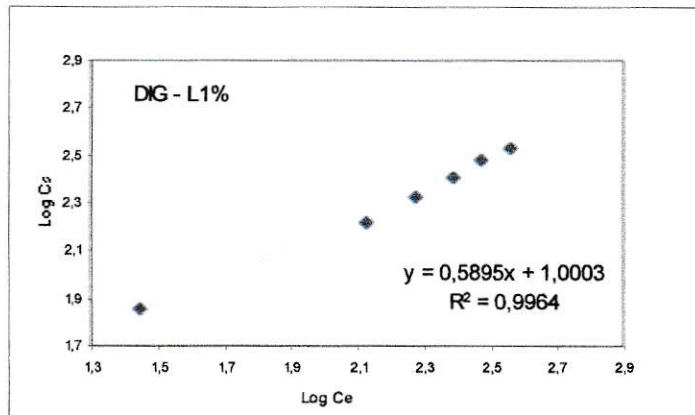
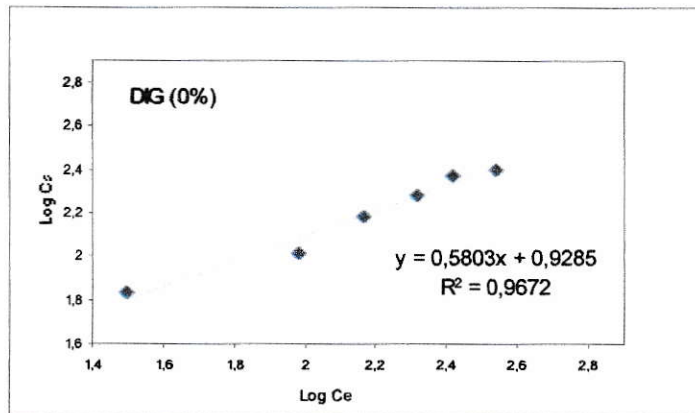
Isotermas de Freundlich para el estudio de la adsorción de Captan y Thiram en el lodo, suelos solos y suelos incubados con lodo Isotermas de Freundlich

6.1 Adsorción de plaguicidas en el lodo

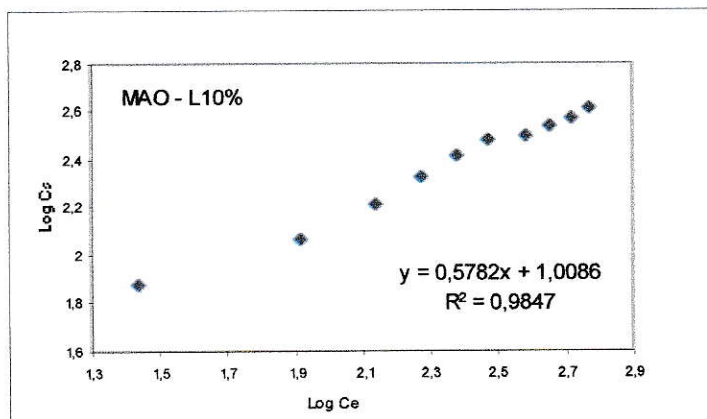
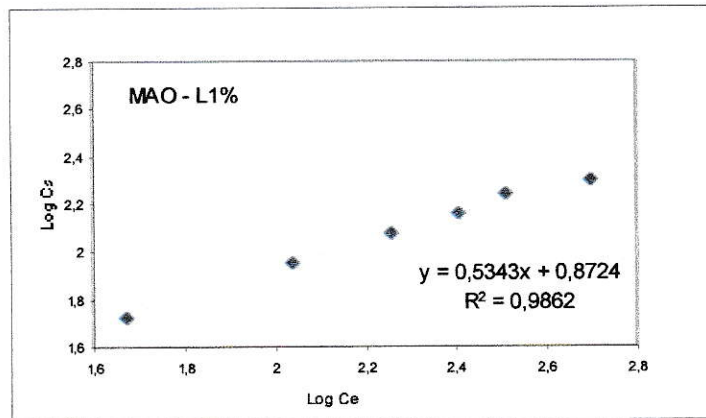
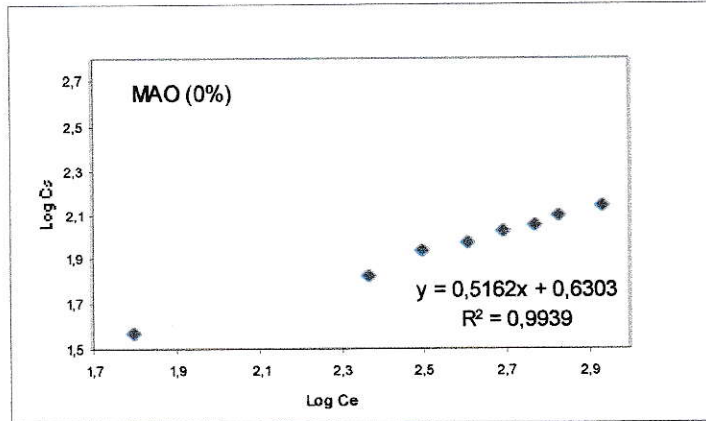


6.2 Adsorción de Captan en los suelos solos (0%) y suelos incubados con lodo (1% y 10%)

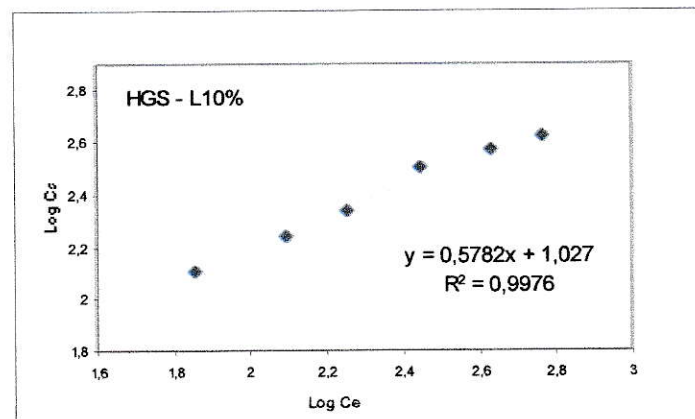
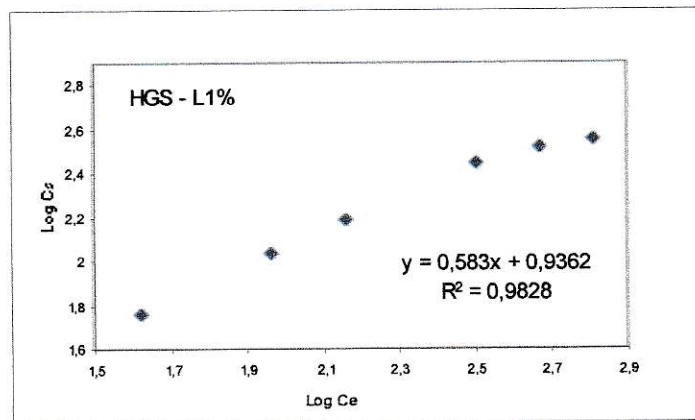
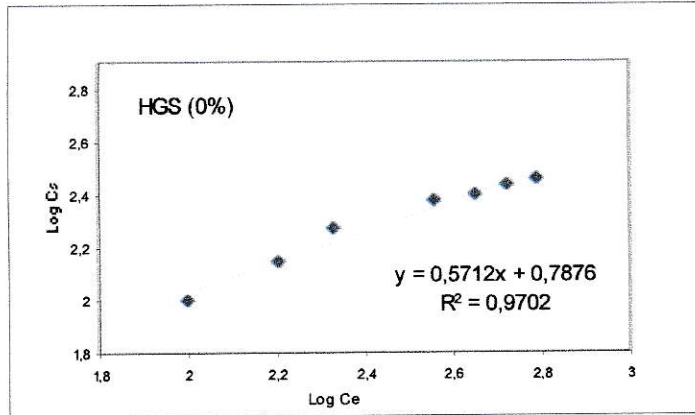
- Suelo Diguillín



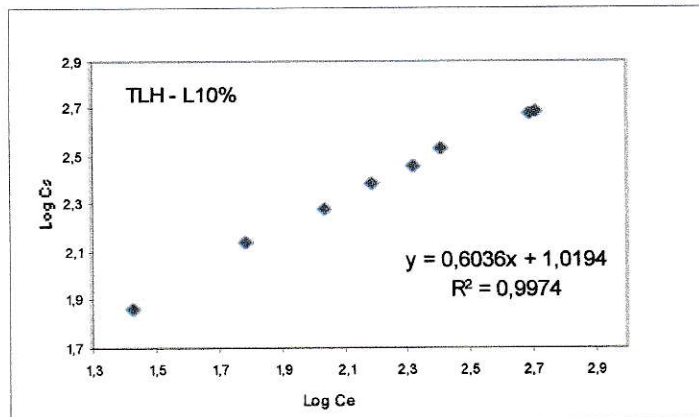
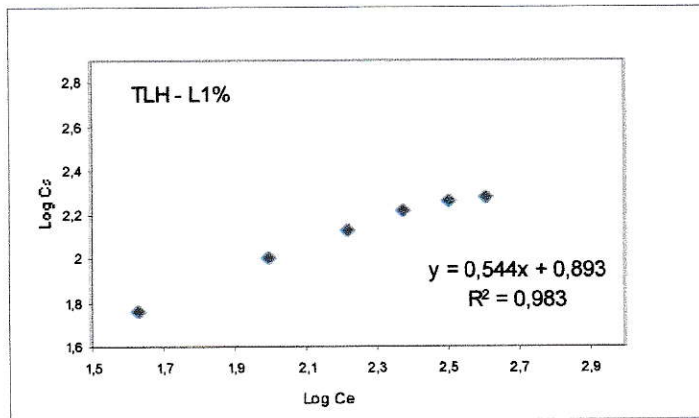
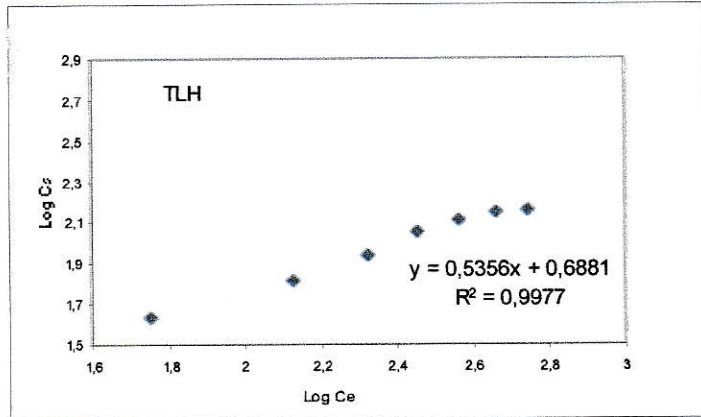
- **Suelo Maipo**



- **Suelo O'Higgins**

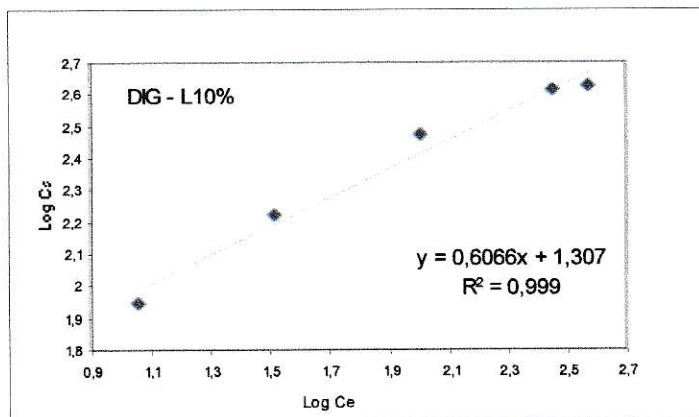
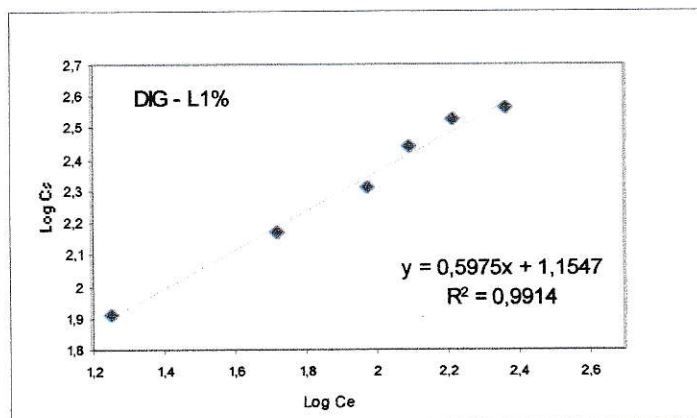
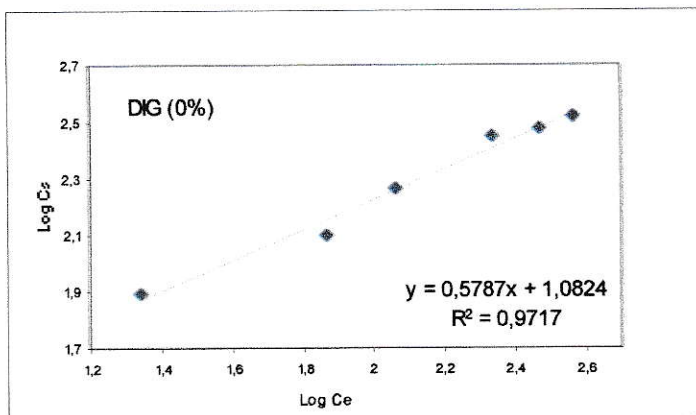


- Suelo Talcahué

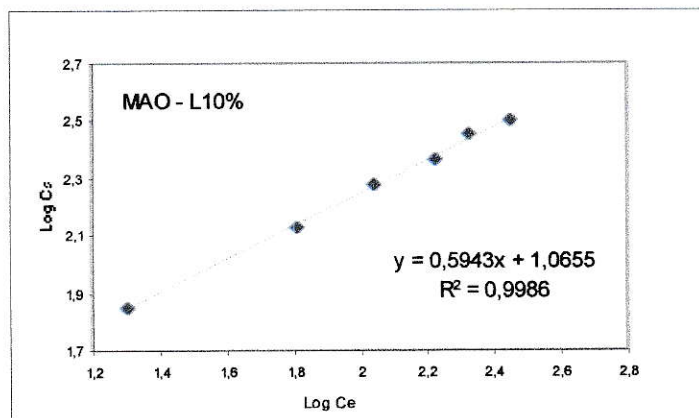
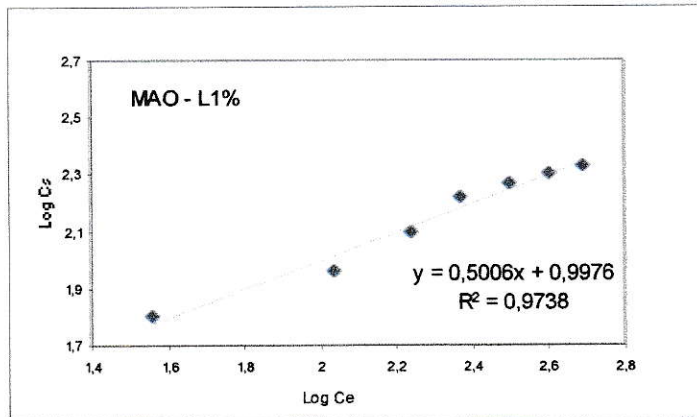
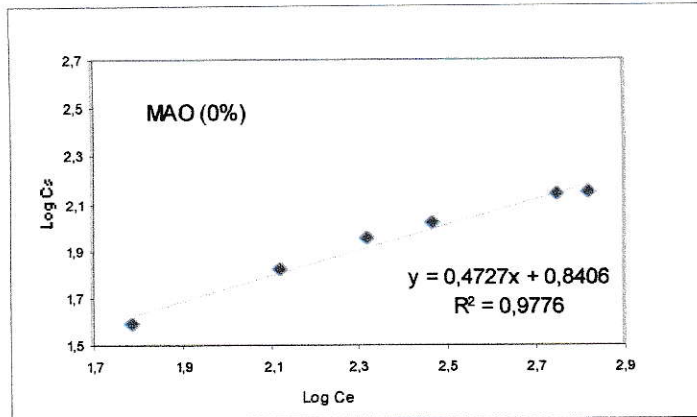


6.3 Adsorción de Thiram en los suelos solos (0%) y suelos incubados con lodo (1% y 10%)

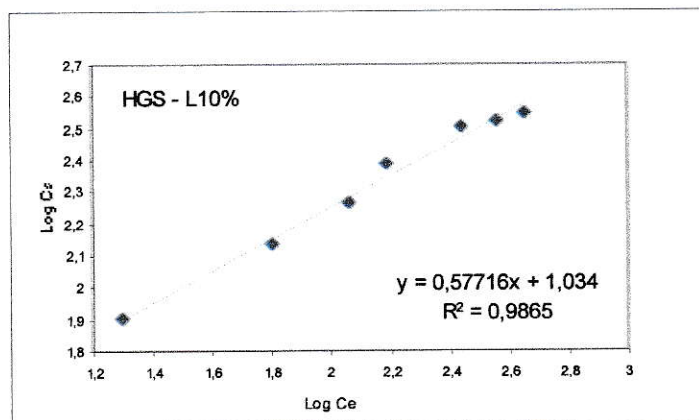
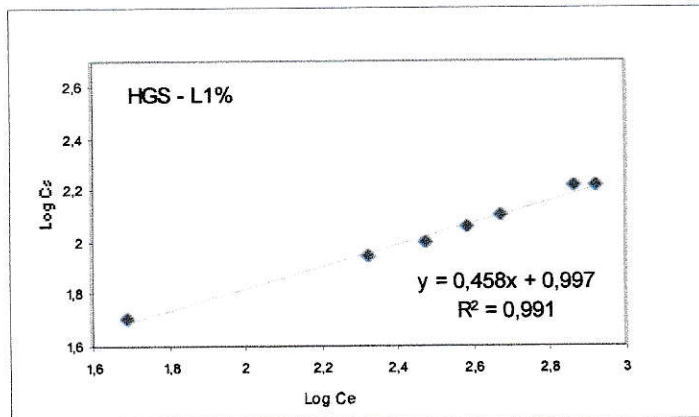
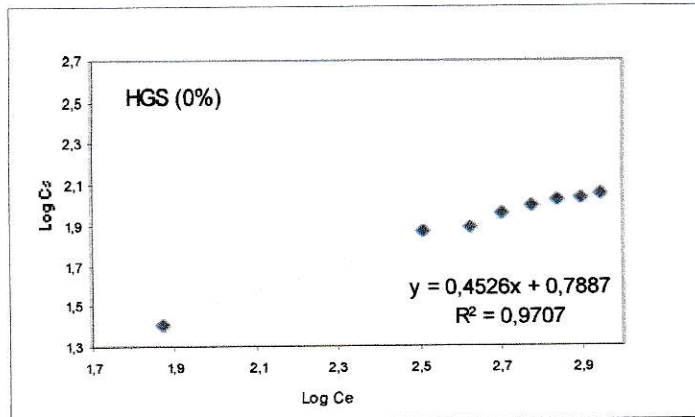
- **Suelo Diguillín**



- **Suelo Maipo**



- **Suelo O`Higgins**



- Suelo Talcahue

