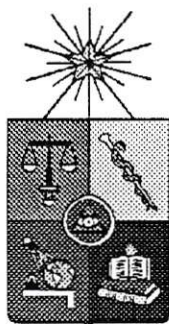


UCH - FC
Q. Ambiental
T686
C.2

IMPACTO DE LA APLICACIÓN DE LODOS RESIDUALES SOBRE LOS EQUILIBRIOS DE Cu, Pb y Zn EN EL SISTEMA SUELO/SOLUCIÓN-SUELO



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



Cecilia Pamela Toro Villegas

Director Seminario de Título: Dr. Mauricio Escudey

Profesor Patrocinante: Dra. Marcia Cazanga

Abril de 2002



Agradecimientos

Es difícil empezar a escribir esta hoja. Hay muchas personas que han sido muy importantes para mí en este proceso.

En primer lugar quiero agradecer a todas las personas de la USACH que me brindaron su apoyo y compañía, tanto estudiantes, funcionarios como profesores. Quiero agradecer a mi tutor, Dr. Mauricio Escudey, por todo su apoyo, conocimientos y por supuesto por su infinita paciencia. También quiero agradecer a la Dra. Marcia Cazanga por su apoyo y colaboración, como también por ser el puente entre la Universidad de Chile y mi segunda U, la USACH. Por supuesto a mis “amigas de la USACH” Carmen, Edith, Kathy, Margarita y Mónica, gracias por su apoyo, por su amistad y cariño.

Agradecer también a mis amigos Bernardita, Caracola, Claudio, Libby y Pablo, por soportarme durante tanto tiempo y por entrar en mi vida, gracias por todo amigos!.

Como no agradecer a mi familia, en especial a mi madre, “la Noe”, gracias por tu cariño, por tu infinito apoyo y por tu enorme paciencia en mis momentos difíciles, que no fueron pocos.

De seguro habrán algunas personas que se me olvidó mencionar. O quizá no los nombré porque ya no están cerca o no son mis amigos, pero eso no quiere decir que no los recuerde y guarde cariño ... gracias por sus momentos de amistad y por su compañía.

INDICE



CONTENIDO

PÁGINA

I.-	INTRODUCCIÓN	1
1.	Antecedentes generales	1
2.	Aplicación de lodos residuales al suelo	3
3.	Normativa Chilena	4
4.	Incorporación de metales pesados al suelo a través del lodo	6
5.	Objetivos	8
5.1	Objetivos Generales	8
5.2	Objetivos Específicos	8
II.-	MATERIALES Y MÉTODOS	9
1.	Descripción de suelos y lodo	9
1.1	Lugares de muestreo	9
a)	Colina	9
b)	Collipulli	10
c)	Lodo	10
2.	Caracterización de suelos y lodo	11
2.1	Humedad	11
2.2	pH	11
2.4	Conductividad Eléctrica	11
2.4	Carbono Orgánico	11
3.	Extracción secuencial	12
4.	Condiciones para el estudio de los equilibrios respectivos	14
4.1	Diseño de la Cámara de Difusión	14



4.2	Determinación del tiempo de equilibrio	16
4.2.1	Tiempo de equilibrio entre soluciones	16
4.4.1	Tiempo de equilibrio cuando existe sólido involucrado	16
4.4	Equilibrios	17
4.4	Determinación de metales y aniones	21
4.4.1	Metales	21
4.4.2	Sulfato	21
4.4.3	Cloruro	21
4.4.4	pH y Conductividad Eléctrica	21
4.5	Tratamiento de datos	22
III.-	RESULTADOS	23
1.	Caracterización de suelos y lodo	23
2.	Extracción secuencial	26
3.	Condiciones para el equilibrio	34
3.1	Tiempo de equilibrio	34
4.	Equilibrios	38
4.1	Equilibrios Suelos/ KNO_3 0,5 M	38
4.2	Equilibrios Suelos/Solución Metales	41
4.3	Equilibrios Lodo/ KNO_3 0,5 M	44
4.4	Equilibrios Lodo/Solución Metales	47
4.5	Equilibrios Suelo/Lodo	49
5.	Análisis Global	54
IV.-	CONCLUSIONES	56
	REFERENCIAS	58
	ANEXO	61



INDICE DE TABLAS

<u>TABLA</u>	<u>PÁGINA</u>
1. Concentraciones máximas de metales pesados en lodos de uso agrícola.	5
2. Contenido máximo de metales pesados en suelos antes de una aplicación de lodo	5
3. Condiciones para la extracción secuencial	13
4. Caracterización de suelos y lodo	23
5. Contenido de metales pesados (mg/kg en base seca) determinados a través de la extracción secuencial de suelos y lodo	28
6. Rangos y valores típicos de metales pesados en suelos	33
7. -Log C molar de las distintas especies de los metales en la solución luego de realizada la especiación en GEOCHEM en el equilibrio suelos/ KNO_3 0,5 M	40
8. Cantidades de metal adsorbido por los suelos al someterlos a una carga metálica	43
9. -Log C molar de las distintas especies de los metales en la solución luego de realizada la especiación en GEOCHEM en el equilibrio suelos/solución-metales.	46
10. Cantidades de metal adsorbido por el lodo al someterlo a una carga metálica	48
11. -Log C molar de las distintas especies de los metales en la solución luego de realizada la especiación en GEOCHEM, para la carga de Lodo_{\min}	52
12. -Log C molar de las distintas especies de los metales en la solución luego de realizada la especiación en GEOCHEM para la carga de Lodo_{\min}	53



INDICE DE FIGURAS

<u>FIGURA</u>	<u>PÁGINA</u>
1. Diagrama de flujo para la extracción secuencial de suelos y lodo	13
2. Cámara de difusión	15
3. Empaquetadura de silicona utilizada en la Cámara de Difusión	15
4. Diagrama de flujo de ensayos de equilibrio	19
5. Representación de los equilibrios estudiados en las Cámaras de Difusión.	20
6. Distribución porcentual de Cu, Pb, Cd, Ni y Zn, determinadas a través de la extracción secuencial de lodo y suelos.	30
7. Contenido de metales de suelos y lodo	32
8. Modo de agitación representado en el suelo Collipulli	35
9. Distribución de Cu en las celdas de la Cámara de Difusión en función del tiempo de equilibrio	36
10. Tiempo de equilibrio de suelos y lodo	37
11. Ensayos de KNO_3 0,5 M para los suelos Collipulli y Colina	39
12. Ensayos de KNO_3 0,5 M para los suelos Collipulli y Colina frente a una carga de metales	42
13. Ensayos de KNO_3 0,5 M para ambas cargas de lodo	45
14. Ensayos de KNO_3 0,5 M para ambas cargas de lodo frente a una carga de metales.	48
15. Equilibrios de Colina y Collipulli a ambas cargas de lodo	50

RESUMEN



En el corto y mediano plazo, todas las ciudades de Chile deberán tratar las aguas domiciliarias, lo que implica la construcción de plantas de tratamiento de aguas servidas, generando de esta manera, una gran cantidad de lodos residuales. Por las características que presentan los lodos, es probable que alrededor del 100% de éstos sea destinado a la aplicación como fertilizantes y/o mejoradores de suelos. Sin embargo, se conoce que los lodos poseen una carga de metales pesados, los que también serían incorporados al suelo. En este trabajo se propone estudiar la distribución de metales pesados en el sistema suelo/solución-suelo, una vez que el lodo sea aplicado a los suelos Colina y Collipulli.

El lodo y los suelos correspondientes fueron caracterizados, observándose que en cuanto a pH Collipulli es un suelo ácido, mientras que Colina y el Lodo presentan pH neutro. El Lodo supera 20 veces el contenido de Carbono Orgánico fácilmente oxidable de los suelos, donde ambos suelos caen en la categoría de bajo Contenido de Materia Orgánica.

Se realizó un Fraccionamiento Secuencial de Cu, Pb, Cd, Ni y Zn, diferenciando 5 fracciones: *Intercambiable*, *Sorbida*, *Orgánica*, *Carbonatos* y *Residual*. Se encontró que en el caso del lodo, a diferencia de lo que ocurre en los suelos, la fracción *Orgánica* y *Residual* presentan concentraciones comparables, siendo las más altas obtenidas de las 5 fracciones. Además se observó que el lodo supera el contenido de los suelos en las distintas formas estudiadas. Sin embargo, el contenido *Total* de los metales en el lodo está dentro de los rangos estipulados en el Anteproyecto de Reglamento para el Manejo de Lodos no Peligrosos Generados en Plantas de Tratamiento de Aguas, al igual que el contenido de los suelos.

Tanto Cd como Ni presentan baja concentración en el lodo, con respecto a Cu, Pb y Zn; por lo tanto sólo se estudió el equilibrio suelo/solución-suelo de estos

últimos. Los equilibrios se llevaron a cabo en una Cámara de Difusión diseñada especialmente para este propósito, la cual consiste en 2 celdas de PVC de 150mL separadas por una membrana de nitrato de celulosa. Se realizaron 3 tipos de ensayos con solución de KNO_3 0,5M: Sólido/ KNO_3 0,5M; Sólido/Solución-metales y finalmente Suelo/Lodo. La cantidad de suelo fue siempre de 10g (masa seca, ms) mientras se empleaban 2 niveles de lodo (2:1 o 2:3 suelo:lodo).

En general el lodo libera mayor cantidad de metales que los suelos en todos los equilibrios estudiados, y sobre todo cantidades importantes de Sulfato (superiores a los 1000 mg/L). En los sistemas Sólido/Solución-Metales, la velocidad de adsorción de los metales al sólido es mayor que su difusión entre las celdas. Si bien los suelos liberan metales pesados, mantienen una alta capacidad de adsorción de éstos al enfrentar un medio de alta concentración. A través del programa GEOCHEM se encontró que el lodo mantiene una capacidad de adsorción (caso del Zn), pero el pH que alcanza el sistema provoca la reducción de concentración por precipitación. En sistemas Suelo/Lodo no se alcanza el equilibrio en las 120 horas de agitación. Los metales liberados por el lodo pueden ser adsorbidos por el suelo, pero también se puede producir la precipitación de los metales dado que la presencia de lodo modifica sustancialmente el pH del medio. En consecuencia se produce una acumulación por adsorción y precipitación. Los metales pesados precipitados constituirán una fuente continua de liberación lenta. Esta situación puede ser potencialmente peligrosa en suelos ácidos como Collipulli; en el tiempo el suelo recuperará su pH normal, cambiando de $\text{pH}=7,5-8,3$ (por adición de lodo) a $\text{pH}= 4,5$ (original del suelo).

Se puede decir entonces que al aplicar lodo a los suelos Colina y Collipulli, los metales tenderán a quedar inmovilizados, por lo cual al seguir con las aplicaciones a los suelos en el tiempo, podrá generar una acumulación de los metales en los suelos.



1. Antecedentes Generales

A lo largo de la historia los asentamientos humanos se han radicado en las cercanías de las fuentes de agua. Por ejemplo en Chile, la población se desarrolla principalmente en las cuencas de ríos como el Elqui, Aconcagua, Mapocho, Rapel, Maule, Biobío, Valdivia, etc., y por ello son los ríos que presentan un mayor grado de contaminación, la cual tiene su origen principalmente en las descargas directas de aguas servidas y residuos industriales sin previo tratamiento, (CONAMA, 1994). Esto, al corto o largo plazo, puede repercutir en la contaminación de otros componentes ambientales.

Se ha visto también que son las aguas servidas de los centros urbanos más poblados como las Regiones V, VIII y Metropolitana las que poseen una descarga domiciliaria significativa, por lo cual presentan un mayor grado de contaminación de sus recursos hídricos por esta causa.

Por ejemplo, en la Región Metropolitana, los principales cauces receptores de aguas servidas son el Zanjón de la Aguada y el Río Mapocho, que reciben en forma directa más de un 60% y 35% respectivamente del total de las aguas servidas de Santiago (CONAMA, 1994).

Debido a la Norma de Calidad para la Protección de Usos de Aguas Continentales Superficiales no se podrán verter las aguas servidas directamente a los cursos y cauces de agua, por lo cual, en el caso de las empresas sanitarias, éstas deberán implementar un sistema de tratamiento de esta agua y que en la

mayoría de los casos se trata de PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS SERVIDAS.

Durante el tratamiento se genera residuos, entre ellos el lodo *residual*, el que corresponden a la fracción biosólida de las aguas tratadas. (Flores et al., 2000).

En el año 1993, en EEUU se producían cerca de 5,4 millones de toneladas de lodos residuales anualmente, mientras que cantidades similares se producían en Europa. (Chang y Asano, 1993).

Precisamente por la gran cantidad de lodos que se generan, se debe encontrar un destino para estos, como por ejemplo:

- Incineración, generalmente asociada a producción de energía.
- Disposición en rellenos sanitarios
- Disposición en el océano
- Utilización como fertilizante

La decisión de usar uno u otro destino va a depender del contenido de patógenos y/o metales pesados y de la legislación vigente en el país.

El porcentaje de cada uno de estos destinos varía en cada país. Por ejemplo en Grecia el 97% de los lodos es depositado en rellenos sanitarios y el 3 % restante se utiliza en la agricultura; mientras que en países como Francia, Luxemburgo, Portugal, España, Inglaterra un porcentaje mayor o igual al 50% de los lodos son destinados a la agricultura (Chang y Asano, 1993).

En los lodos residuales se puede encontrar materia orgánica, patógenos, elementos traza, productos químicos orgánicos tóxicos, nutrientes esenciales para las plantas y minerales disueltos. (Chang y Asano 1993). Todo esto debe ser considerado antes de decidir el destino de este residuo.

2. Aplicación de Lodos Residuales al Suelo.

Debido al alto contenido de nutrientes y materia orgánica que contiene el lodo, éste se puede utilizar como fertilizante para suelos agrícolas, forestales, jardines, etc.

Algunos de los nutrientes que puede aportar el lodo al suelo son: P, N, K, Ca, Mg, materia orgánica, micronutrientes como B, Mn, Cu, Mo y Zn. (Mangada y Morón, 1999). La importancia del aporte dependerá del contenido de éstos en el lodo. También favorece el aumento del pH del suelo. (Oliveira et al., 1998).

Junto con contribuir con nutrientes al suelo, el lodo mejora algunas propiedades físicas de éstos (Seoáñez, 1998) tales como:

- Porosidad.
- Capacidad de retención de agua.
- Permeabilidad; en resumen, mejora el comportamiento general del suelo ante el agua.
- Estabilidad de los agregados; por lo cual mejora la estructura de un suelo , lo que permite mayor resistencia a la dispersión de partículas y por lo tanto a la erosión.

Debido a lo anterior, los agricultores de países desarrollados utilizaban el lodo como fertilizante. Precisamente por estos beneficios, lo más probable es que en Chile éste sea su principal - y quizás único - destino.

Sin embargo, se ha visto en estos países que la aplicación de lodo al suelo como fertilizante puede acarrear problemas de contaminación tanto del suelo como de las fuentes de aguas cercanas a éste y/o cultivos, según sea la composición del lodo. Es por esta razón que se debe tener cuidado al aplicar lodos a suelos Chilenos y no se debe desentender de la experiencia de países desarrollados . Así, diversas instituciones Chilenas trabajan para formular una

Reglamentación para la aplicación de lodos residuales de plantas de tratamiento de aguas domiciliarias a suelos Chilenos.

3. Normativa Chilena

La propuesta de Reglamentación está en el Anteproyecto para el Manejo de Lodos no Peligrosos Generados en Plantas de Tratamiento de Aguas (2000).

Con este reglamento se pretende regular el manejo sanitario de lodos no peligrosos provenientes de plantas de tratamiento de aguas, previniendo eventuales impactos negativos en el medio ambiente lo que deriva en la protección de la salud de la población y la prevención del deterioro de los recursos naturales como aire, agua, flora, fauna y suelo; estableciendo las condiciones para su correcto tratamiento y disposición.

Así, está orientado a regular el uso y manejo de lodos no peligrosos en la agricultura o suelos erosionados, cuando sus condiciones físicas, químicas y biológicas lo permitan.

En el artículo II de este reglamento, se versa sobre la utilización de lodos en la agricultura, considerando las características del lodo, características del lugar de aplicación y criterios para la aplicación.

En lo que se refiere a metales pesados propiamente tal, indica las concentraciones máximas que pueden contener los lodos para 9 elementos, según el tipo de uso del suelo (ej: agrícola o erosionado) (Tabla 1), como también regula el contenido de metales en suelos antes de una aplicación de lodo, dividiendo los suelos del país en 2 macrozonas (Tabla 2).

Metal Pesado	Concentración máxima en mg/kg. de lodo (base seca) ¹
Arsénico	20
Cadmio	8
Cobre	1000
Mercurio	4
Molibdeno	10
Níquel	80
Plomo	300
Selenio	50
Zinc	2000

¹ Concentraciones expresadas como contenidos totales

Tabla 1: Concentraciones máximas de metales pesados en lodos de uso agrícola

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

¹ Macrozona Norte: Regiones I, II, III, IV, V y Metropolitana.

² Macrozona Sur: Regiones VI, VII, VIII, IX, X, XI y XII.

Tabla 2: Contenidos máximos de metales en suelos antes de una aplicación de lodo

4. Incorporación de Metales Pesados al Suelo a través del Lodo.

Dependiendo de las características de las aguas tratadas, el lodo puede tener altos contenidos de metales pesados, los cuales también serían incorporados al suelo si es que ese fuera el destino del lodo. Esto podría ser un grave problema de contaminación de los suelos, que dependerá tanto de las propiedades del lodo, como de las características del suelo tales como:

- Capacidad de sorción del suelo.
- Minerales del suelo.
- Contenido y forma de la materia orgánica.
- Contenido inicial de metales pesados.

También se debe considerar otros aportes de metales a los suelos (fertilizantes, material particulado y otros), características climáticas del lugar, uso del suelo, tipo y forma de cultivo, etc.

Los metales en el suelo pueden mobilizarse por procesos de lixiviación natural y a través de la captación de las plantas ingresando de esta forma a la cadena alimenticia.

La especiación química, particularmente la distribución entre la fase sólida y la solución del suelo, es crucial en la cuantificación del impacto ambiental de la adición de lodo al suelo con la consecuente incorporación de metales pesados (Elzinga et al., 1999), afectando aspectos como:

- Lixiviación a napas subterráneas.
- Escurrimiento a aguas superficiales.
- Contaminación de la fauna y flora, tanto natural como introducida.
- Exposición dérmica e ingestión.

Estos problemas se pueden presentar porque la movilidad o disponibilidad de los metales depende de las especies presentes y su capacidad para formar complejos orgánicos. Cuando el lodo se deposita en suelos agrícolas se alteran los equilibrios de los metales entre las fases acuosa y sólida del suelo, ya que el lodo puede producir cambios significativos en el enlace de los cationes, debido a cambios en sus formas químicas (Obrador et al., 1998), por lo tanto luego de la aplicación, es el lodo junto con el suelo, los que gobiernan la movilización y liberación de los metales. Esto puede repercutir en la contaminación de fuentes de agua (por lixiviación o escorrentía), cultivos (por captación y acumulación) y del suelo (por acumulación).

Aun cuando investigaciones preliminares indicarían que el contenido de metales pesados en lodos Chilenos está dentro del rango de lo establecido por el Reglamento, no se sabe como se afectarán los equilibrios de los metales en el suelo. Por esta razón, este trabajo se enfoca en estudiar el impacto que ejercería la aplicación de lodo en el equilibrio suelo/solución-suelo de Cu, Pb, Zn, Ni y Cd, en 2 suelos Chilenos.

5. Objetivos

5.1 Generales

- Caracterización de 2 suelos Chilenos, Colina y Collipulli correspondiente a la zona central y sur del país respectivamente
- Caracterización de lodo residual de la planta de tratamiento “La Farfana” de Aguas Andinas (ex EMOS).
- Estudiar el impacto del uso del lodo en suelos de tipo agrícola en relación con Cu, Pb, Zn, Ni y Cd.

5.2 Específicos

- Determinación de Contenido de Humedad, pH, Contenido de Carbono Orgánico y Conductividad Eléctrica de los suelos Colina y Collipulli y lodo.
- Extracción secuencial de la fase Sólida (tanto del lodo como de los suelos), para Cu, Pb, Zn, Ni y Cd.
- Estudio de equilibrio suelo-lodo para Cu, Pb, Zn, Ni y Cd, considerando 2 niveles de carga de lodo, lo que implica también 2 niveles de concentración de los metales.
- Especiación de la fase líquida, luego de establecidos los equilibrios
- Interpretación de los análisis utilizando el programa GEOCHEM-PC.

II.-

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Descripción del Lodo y Suelos

Para este trabajo se utilizan 2 suelos (Colina y Collipulli) y Lodo Residual de la Planta de Tratamiento “La Farfana” de Aguas Andinas (ex EMOS).

1.1 Lugares de muestreo

a) Colina

El Sector de Colina se ubica en la Región Metropolitana, Provincia de Chacabuco, y corresponde a un 6,5% de la superficie regional.

La cantidad de agua caída anual promedio es de 306,5 mm y la temperatura media en invierno es 12,8 °C y en verano es de 26,7 °C.

El suelo de esta zona deriva de sedimentos aluviales, presenta una mineralogía dominada por Esmectita. (Besoain et al., 1984).

El suelo fue muestreado en Agosto del 2000 a profundidad de 0-15 cm en un predio agrícola de hortalizas.

b) Collipulli

Se ubica en la VII Región, Provincia de Malleco.

La pluviometría anual varía entre 1200-1500mm, existiendo una clara diferencia entre las estaciones de invierno y verano; mientras que la temperatura media anual alcanza los 15,8 °C. (Mella, A. y Kühne, G., 1985).

El material parental son cenizas volcánicas antiguas, dominado por Kaolinita. Se caracteriza por tener un color Pardo rojizo, buen drenaje, ser arcilloso y muy plástico.

c) Lodo

La Planta se ubica en la Región Metropolitana, Provincia de Santiago, Comuna de Maipú. La Planta está en estado experimental; es decir, sólo tratan las aguas domiciliarias de las Comunas de Pudahuel, Lo Prado y parte de Maipú.

Debido al alto contenido de humedad del lodo fue necesario secarlo al aire por 3 días bajo campana.

El lodo fue muestreado desde la Planta de Tratamiento "La Farfana", de Aguas Andinas (ex EMOS) en Agosto del 2000, cuando aún estaba en una fase experimental.

2. Caracterización de Suelos y Lodos

Tanto los suelos como el lodo se tamizaron a 2 mm y se caracterizaron como se describe a continuación.

- 2.1 **Humedad:** Se pesan alrededor de 10 g de muestra en un vaso previamente tarado y se deja durante la noche en una estufa a 105 °C. Al día siguiente los vasos se dejan en la desecadora hasta que se enfríen para luego pesarlos. (Sadzawka, 1990).
 - 2.2 **pH:** Determinación en relación 1:2,5 suelo:agua desionizada. Se agita por 2 horas luego de lo cual se mide el pH de la suspensión (Sadzawka, 1990), en un pHmetro Radiometer Copenhagen PHM 83 autocal.
 - 2.3 **Conductividad:** el mismo extracto preparado para la determinación de pH se centrifuga por 15 minutos en una centrifuga SORVALL RC 5 plus, a 7000 rpm en el caso del suelo y 10000 rpm en el caso del lodo por 15 min. La conductividad eléctrica se mide en el sobrenadante.
3. **Carbono Orgánico:** Se determina el Carbono fácilmente oxidable por el método de Walkley y Black (Sadzawka, 1990). Para ello se toman entre 0,1 y 0,3 g de muestra a los cuales se les agrega 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1 N y 20 mL de ácido sulfúrico 98%. Se deja reposar por 30 min bajo campana. Luego se titula el excedente de $K_2Cr_2O_7$ con $FeSO_4$ 1 N a través de una titulación potenciométrica realizada en un titulador automático Radiometer Copenhagen TTT 80 Titrator, ABU 80 Autorurette, PHM 84 Research pH

Meter, fijando el punto final de la titulación a un potencial de 630 mV. En la titulación se emplea un electrodo combinado Pt-Calomelano.

3. Extracción Secuencial

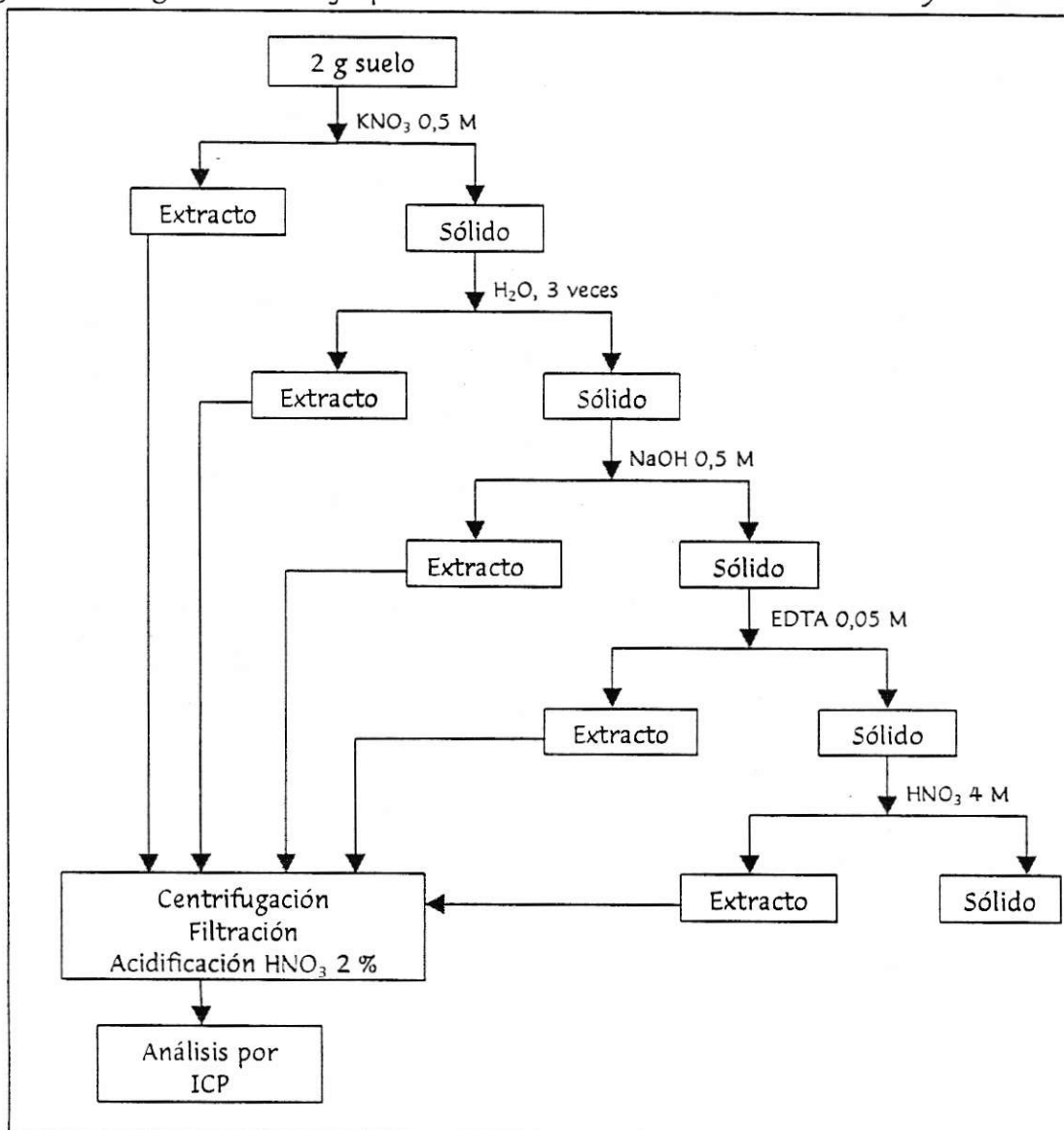
El fraccionamiento destinado a conocer la especiación de los metales pesados en el sólido, se realiza empleando una extracción secuencial propuesta por Sposito et al (1982). Esta extracción considera el empleo de KNO_3 , H_2O , NaOH , EDTA y HNO_3 en forma secuencial para la determinación de las fracciones *Intercambiables*, *Sorbida*, unida a materia *Orgánica*, unida a *Carbonatos* y *Residual*, respectivamente. Las condiciones para cada extracción se detalla en la Tabla 3. En términos generales, se pesa alrededor de 2 g de material (masa seca, ms), se agrega el extractante correspondiente, se agita la suspensión por un tiempo determinado, luego se centrifuga a 5500 rpm (suelo) o 7500 rpm (lodo), se filtra por una membrana de $0,45 \mu\text{m}$ y se acidifica al 2% con HNO_3 (Figura 1). Es necesario pesar el tubo con el sólido después de cada extracción para corregir la cantidad de metal aportada por la fracción precedente.

En forma separada se determina el denominado contenido *Total*, para ello se pesan 2 g de material (ms) a los cuales se agregan 12,5 mL de HNO_3 4M y se deja toda la noche a 80°C en un sistema de reflujo para evitar pérdidas de líquido y la consecuente sequedad de las muestras, para luego centrifugar y filtrar por membrana ($0,45 \mu\text{m}$). Las soluciones de los extractos se mantienen refrigeradas hasta la determinación de los metales pesados por Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-OES, referido más adelante como ICP).

Fracción	Reactivo	Tiempo de Agitación
Intercambiable	25 mL KNO_3 0,5M	16 horas
Sorbida	25 mL H_2O	2 horas, 3 veces
Orgánica	25 mL NaOH 0,5M	16 horas
Carbonato	25 mL Na_2EDTA 0,05M	6 horas
Residual	25 mL HNO_3 4M	16 horas a 80°C
Total	12.5 mL HNO_3 4M	80°C , 12 horas

Tabla 3: Condiciones para la extracción secuencial (Sposito et al., 1982)

Figura 1: Diagrama de flujo para la extracción secuencial de suelos y lodo



4. Condiciones para el estudio de los Equilibrios respectivos

Para llevar a cabo los equilibrios es necesario definir y estudiar previamente a su realización una serie de condiciones que aseguren que se alcanza el equilibrio en estudio, como también la calidad y confiabilidad de los datos obtenidos. Para ello, se estudian condiciones tales como el diseño de la Cámara de Difusión donde se desarrollan los equilibrios, tiempo de equilibrio y en conjunto con éstas, forma de agitación; lo que se detalla a continuación.

4.1 Diseño de la Cámara de Difusión:

El principio empleado para el diseño de la Cámara de Difusión se basa en una idea propuesta por Candelaria y Chang (1997). El diseño, los materiales empleados y la construcción de la misma corresponden a un desarrollo realizado específicamente para este trabajo, apto para el diseño experimental empleado.

La Cámara de Difusión consta de 2 celdas de PVC separadas por una membrana de nitrato de celulosa de $0,45\mu\text{m}$ de tamaño de poro y de 5 cm de diámetro, la cual permite la mezcla de las soluciones de las celdas, pero no del sólido. La membrana es protegida con 2 telas de Nylon de igual diámetro para evitar el daño de ésta por el golpe constante de la suspensión durante la agitación. (Figura 2).

Para evitar filtración de las soluciones y fijar la membrana entre ambas celdas se diseñó especialmente para este trabajo una empaquetadura de silicona (Figura 3). Los extremos por donde se extrae la solución son envueltos con Teflón y sellados con una empaquetadura de tipo O'Ring. En la Figura 2 las flechas indican por donde se vierte la solución luego del tiempo de agitación predeterminado.

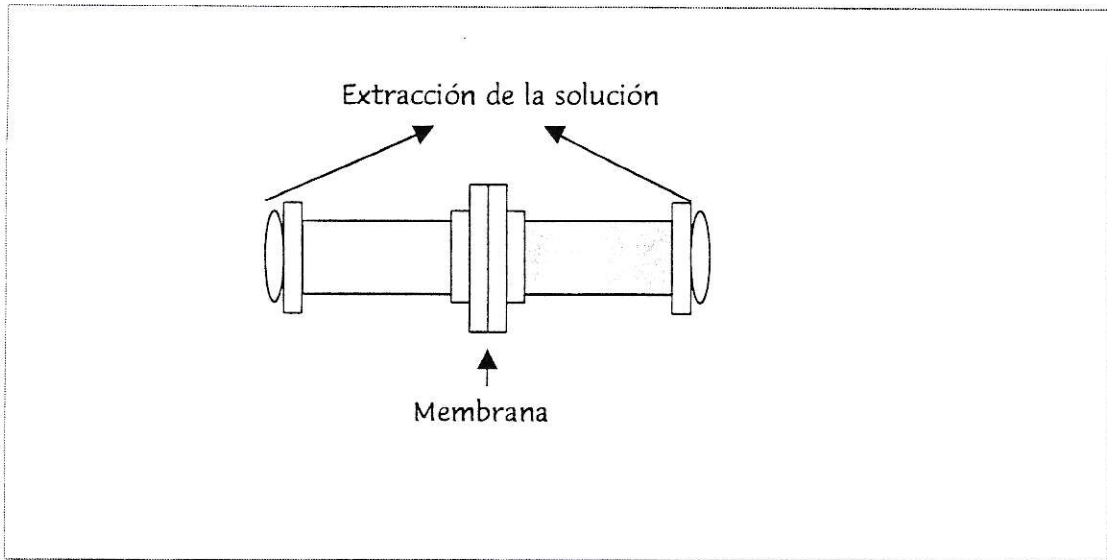


Figura 2: Cámara de Difusión

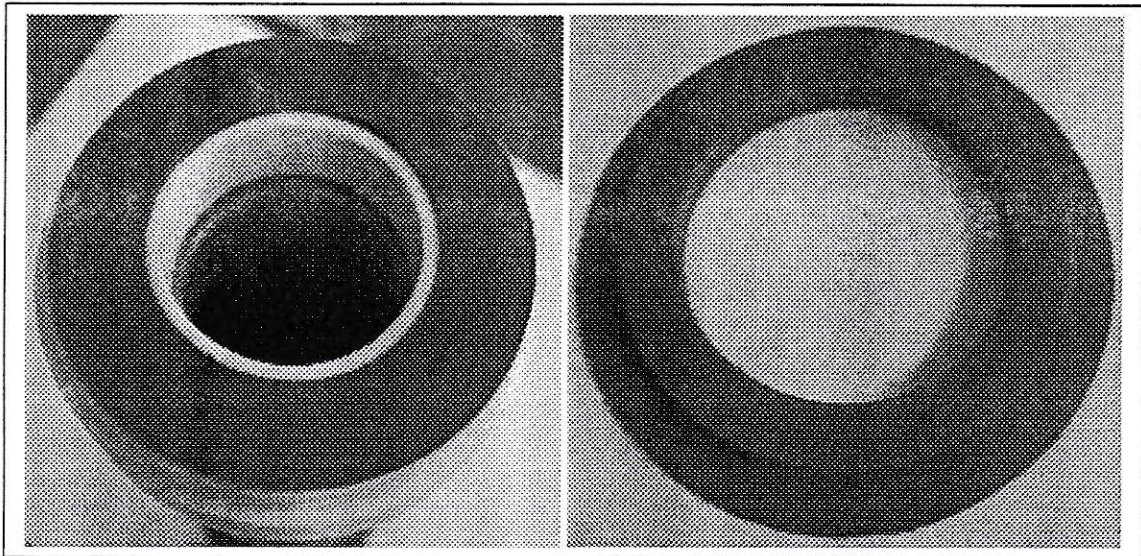


Figura 3: Empaquetadura de silicona utilizada en la Cámara de Difusión

4.2 Determinación Tiempo de Equilibrio

4.2.1 Tiempo de Equilibrio entre Soluciones

Debido a que se debe asegurar que el tiempo sea el adecuado para lograr el equilibrio de las soluciones, se realizó un ensayo en el que se emplean Cámaras de Difusión conteniendo sales de Nitrato de Cu, Pb y Zn en una de sus celdas en concentraciones de 11,0; 5,5 y 6,0 mg/L en KNO_3 0,5 M en equilibrio con una celda con una solución de KNO_3 0,5 M.

Las celdas se mantuvieron en un agitador recíproco Fisher model 127 en posición axial al eje de la agitación por 24, 72 y 120 horas, luego de este tiempo, se extrae la solución se filtra por $0,45 \mu\text{m}$ y acidifica con HNO_3 concentrado para la posterior lectura de las muestras por ICP.

4.2.2 Tiempo de Equilibrio cuando existe sólido involucrado.

Para la determinación del tiempo de equilibrio se empleó un total de 12 frascos de centrífuga SORVALL de 250 mL por sustrato, conteniendo 14 g (ms) de suelos y 18 g (ms) de lodo. Los frascos se ubicaron en un agitador recíproco. La mitad de los frascos se colocaron en posición axial y la otra mitad en posición perpendicular a la agitación.

Después de 24, 48, 72, 96, 120 y 258 hrs se retira un frasco de cada posición y se centrifuga por 10 min a 5000 rpm los suelos y 10000 rpm el lodo, luego de lo cual se filtra. 10 ml del extracto se filtra por $0,45 \mu\text{m}$ y se acidifica con 3 gotas de HNO_3 concentrado, corrigiendo la concentración final en los cálculos. Las muestras se mantienen refrigeradas hasta que se analizan los metales por ICP.

4.3 Equilibrios

Se realizan equilibrios tanto a los suelos como al lodo por separado en una solución de KNO_3 0,5 M. También se les somete a una carga de metales en solución de KNO_3 0,5 M. Ambos ensayos son para observar su reacción en solución por separado e individualmente. Un último ensayo corresponde a someter al suelo frente a una carga específica de lodo, ya sea de 2:1 o 2:3 suelo:lodo (la cantidad usada de suelo siempre es de 10 g), observando de esta manera el comportamiento del lodo y los suelos en relación a los metales pesados en la solución. Así, se realizan 3 tipos de ensayos:

1. Estudio de los equilibrios de los suelos y lodo por separado en la Cámara de Difusión. En una de las celdas se tiene 100 mL de solución de KNO_3 0,5 M y la masa de suelo o lodo según corresponda. En la otra celda sólo se tiene 100 mL de KNO_3 0,5 M. Luego se agita por 72 hrs en el caso del suelo y por 120 hrs en el caso del lodo.
2. Se somete, tanto a los suelos como al lodo, a una carga de metales presentes en forma de sales solubles. Para ello en una celda se tiene 10g de suelo ó 5 ó 15 g de lodo según corresponda, lo cual se suspende en 100 mL de KNO_3 0,5M. La otra celda contiene 100 mL de KNO_3 0,5M con 11,0 ppm de Cu, 5,5 ppm de Pb y 6,0 ppm de Zn. La Cámara de Difusión se agita por 72 o 120 horas.
3. Este último corresponde al estudio de los equilibrios cuando se somete al suelo a una carga de lodo. Para ello en una celda se tienen 100 mL de KNO_3 0,5 M con 10 g de suelo, mientras que la otra celda contiene 100 mL de KNO_3 0,5 M con uno de los dos niveles de lodo (2:1 o 2:3 suelo:lodo) según corresponda. El tiempo de agitación es de 120 hrs.

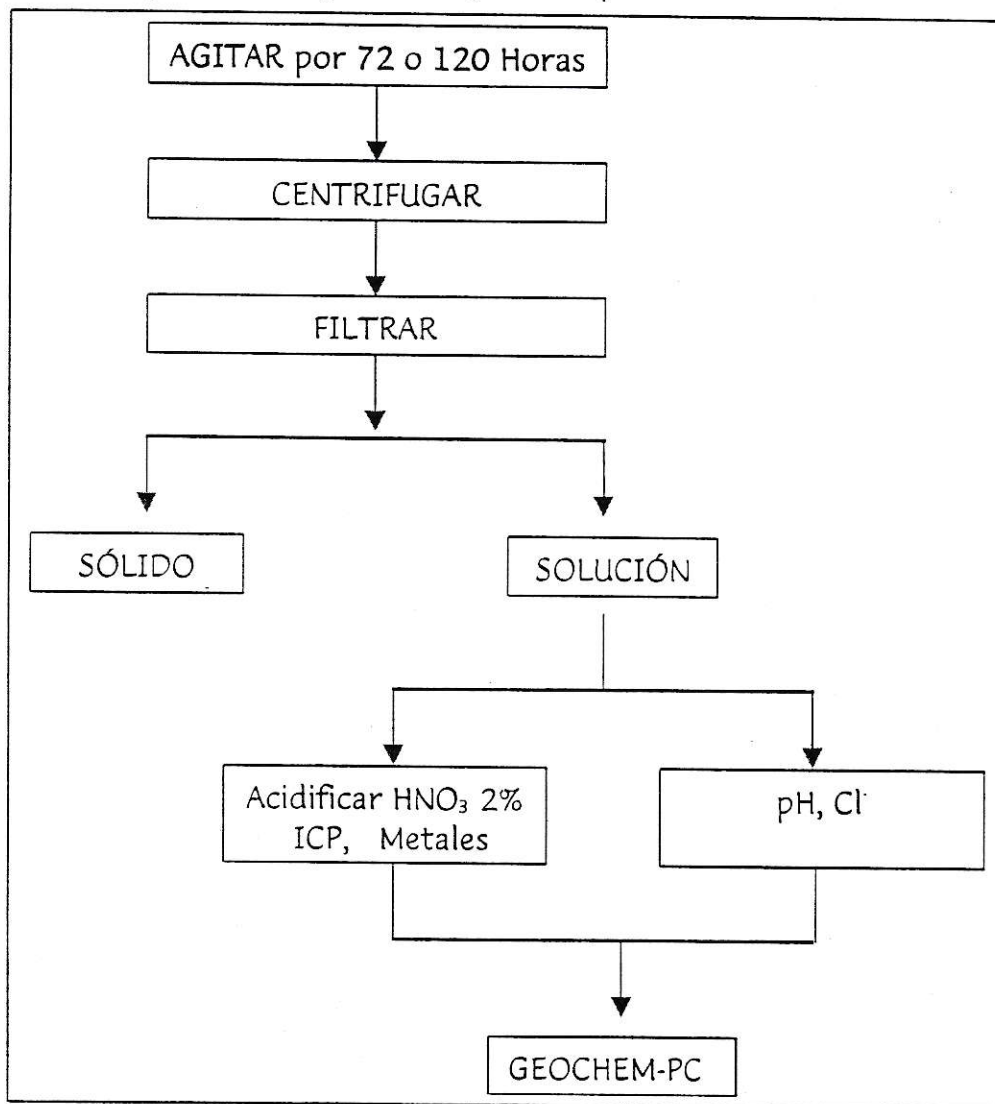
En cada ensayo las muestras se trabajan en duplicado.

Así, se realiza un total de 6 ensayos:

- Ensayo 1: Solución de KNO_3 0,5 M - Suelos suspendidos en KNO_3 0,5M.
- Ensayo 2: Solución de KNO_3 0,5 M - Lodo (carga mínima o máxima) suspendidos en KNO_3 0,5M.
- Ensayo 3: Solución de KNO_3 0,5 M con Cu, Pb y Zn en forma soluble - Suelos suspendidos en KNO_3 0,5M.
- Ensayo 4: Solución de KNO_3 0,5 M con Cu, Pb y Zn en forma soluble - Lodo (carga mínima y máxima) suspendido en KNO_3 0,5M.
- Ensayo 5: Suelo Colina en KNO_3 0,5M - Lodo (carga mínima y máxima) en KNO_3 0,5M.
- Ensayo 6: Suelo Collipulli en solución de KNO_3 0,5M - Lodo (carga mínima y máxima) en KNO_3 0,5M.

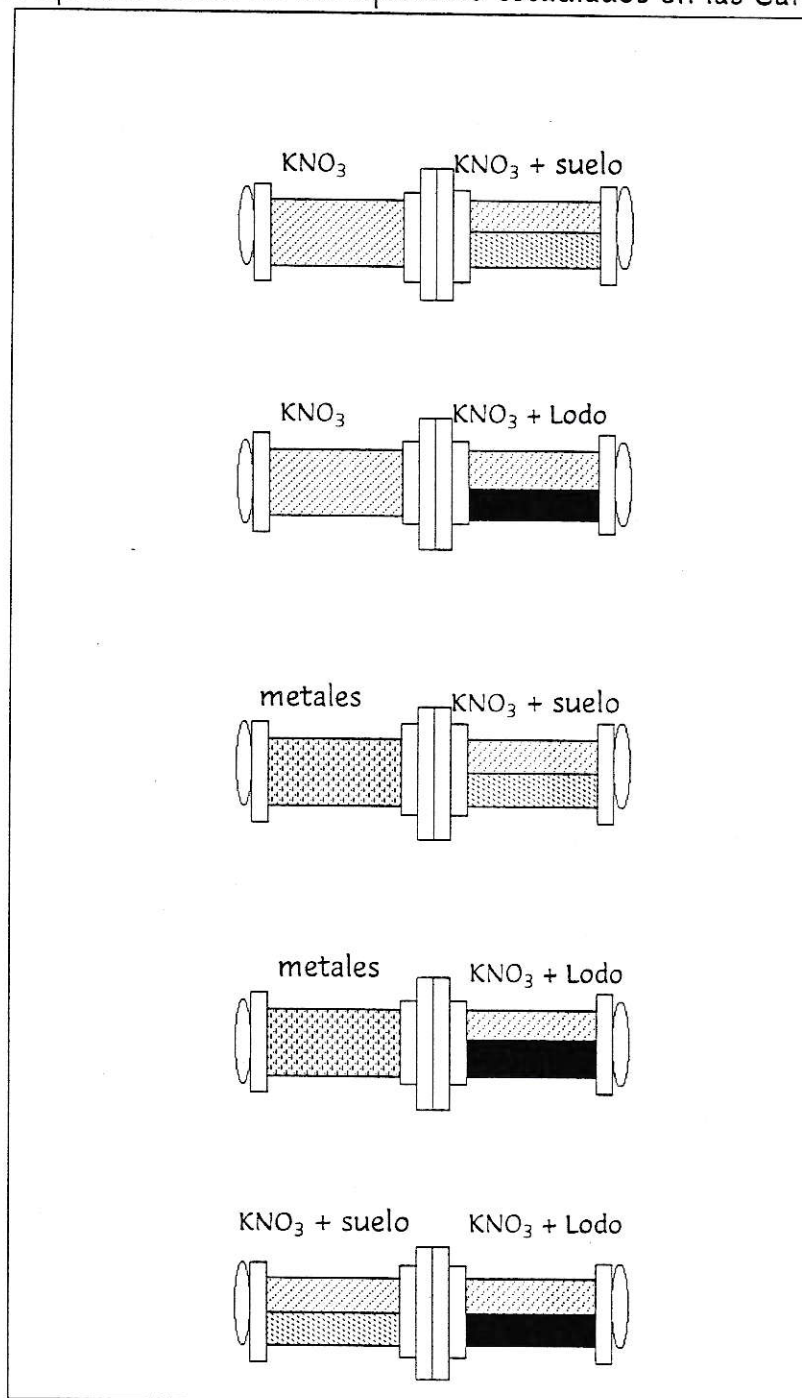
Luego de terminada la agitación para cada uno de los ensayos se procede según el Diagrama de flujo de la Figura 4.

Figura 4: Diagrama de flujo de ensayos de equilibrio



En las siguientes figuras se representan los ensayos a través de diferentes dibujos.

Figura 5: Representación de los equilibrio estudiados en las Cámaras de Difusión.



4.4 Determinación de Metales y Aniones

- 4.4.1 **Metales:** Se toma una alícuota de 10 mL de la solución del equilibrio, la cual se filtra por membrana (0,45 μm). Luego se acidifica con 3 gotas de HNO_3 concentrado. Se refrigera hasta medir por ICP. (Ver Anexo ICP).
- 4.4.2 **Sulfato:** Se determina la concentración de sulfato en forma de S desde la solución donde se determinan los metales, por ICP.
- 4.4.3 **Cloruro:** Se determina coulombimétricamente mediante la electrogeneración del ión Ag^+ , para lograr la precipitación del Cl^- . El punto final de la reacción se determina amperométricamente, en un Clorhidrómetro Digital Buchler. La determinación se realiza en 3 mL de solución de equilibrio sin acidificar, más 1 mL de solución ácida (25,2 g/L HNO_3 , 420 g/L HAc , 23,2 mg/L NaCl) y 4 gotas de gelatina. Además se realizó un blanco con solución de KNO_3 0,5 M. La concentración de Cl^- se determina a través de la siguiente Ecuación [1].

$$\text{meq Cl}^- = \frac{\text{meq muestra} - \text{meq blanco}}{300} \quad \text{Ecuación [1]}$$

Nota: el número 300 es una especificación del equipo para muestras diluídas

- 4.4.4 **pH y conductividad:** Se miden directamente de la solución de equilibrio sin acidificar.

4.5 Tratamiento de los Datos

Para determinar la distribución química de la solución de cada celda por separado, para todos los equilibrios estudiados, de los cationes y aniones involucrados en este estudio, se procesan los datos de sus concentraciones molares y pH en el programa computacional GEOCHEM-PC. (Sposito and Mattigod, 1980; Parker et al., 1996).

El programa consta de una base de constantes termodinámicas que permite establecer el equilibrio alcanzado, determinando la forma química de cationes y aniones considerando el efecto del pH y fuerza iónica. Los cálculos se realizan considerando un Balance de Masas, pero no así un Balance de Carga del sistema. Sin embargo, el Balance de Carga se informa una vez terminada la especiación para establecer la calidad de la concentración en la solución. Así, errores pequeños implican que la composición de la solución debe ser similar a la entregada a través de los datos analíticos.

El GEOCHEM puede evaluar la forma química del elemento en cuestión en la solución suelo en este caso, estableciendo si es más probable que se encuentre como un metal libre o complejo o sufrirá alguna reacción REDOX o de precipitación. Es importante hacer notar que para este programa, toda forma que no corresponda al catión o anión Libre, se designa como complejo.

Entonces, para el tratamiento de los datos obtenidos, se procede ingresando al programa las concentraciones molares de cationes y aniones ya sea antes o después del equilibrio, según sea el caso; el pH de equilibrio. La fuerza iónica es calculada por el programa.

III.-

RESULTADOS

1 Caracterización de Suelos y Lodo

Colina es una zona agrícola que ocupa alrededor de 18035 ha de la Región Metropolitana, región en la cual, en el año 2009, estarán operando 3 plantas de tratamiento de aguas servidas. Esta zona provee de gran variedad de productos agrícolas a Santiago y a algunos países de Europa y Asia. Entre los principales cultivos se encuentran porotos, cebollas, melones, duraznos, frambuesas, uvas, entre otros (Zagal, 2000). Dada la cercanía relativa con las plantas de tratamiento donde se generan lodos es probable que éstos sean utilizados como fertilizante en este suelo.

Collipulli por otra parte se encuentra en el interior de la VIII Región por lo que en el futuro podría recibir lodos de plantas de tratamiento equivalentes de zonas como Chillán - Los Angeles.

Con respecto a la caracterización de suelos y lodo, ésta se realiza a través de la determinación del porcentaje de Humedad, pH en agua, Conductividad Eléctrica (C.E.) y porcentaje de Carbono Orgánico fácilmente oxidable (%C.O.). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4

	LODO	COLINA	COLLIPULLI
Humedad (%)	43	16	29
pH (H ₂ O)	6,7	7,1	5,1
C.E.(mS/cm)	1,93	0,11	0,05
%C.O.	23,7	1,3	1,8

Tabla 4: Caracterización de suelos y lodo

De la tabla 4 se desprende que el lodo, a pesar de haber sido secado al aire, presenta una humedad bastante alta con respecto a los suelos la que podría estar asociada a una alta capacidad de retención de humedad.

El lodo presenta un pH más bien neutro, lo que conduce a pensar que en el caso de que se aplique lodo al suelo Collipulli, este último verá aumentado su pH y por lo cual no serían necesarias las enmiendas calcáreas. Sin embargo, el suelo Collipulli presenta carga dependiente del pH, lo que significa que mientras mayor sea el pH, mayor será la carga negativa que presente el suelo y por lo tanto mayor será la capacidad de intercambio y probablemente de adsorción de metales provenientes del lodo (asociado a un aumento en el contenido de carbono orgánico del suelo). De acuerdo a esta situación, el problema radica en que cuando cese la adición de lodo al suelo Collipulli, existirá una tendencia (debido a su capacidad tampón) a la restitución del pH original del suelo, con lo cual la carga negativa disminuiría y potencialmente también su capacidad de adsorción, lo que en definitiva podría significar la liberación de los metales a la solución-suelo, pudiendo provocar la contaminación de otros componentes medio ambientales.

Otra gran diferencia es la que se puede observar con relación a la C.E. (Tabla 4), cuyo valor en el lodo sobrepasa en dieciocho y diecinueve veces los valores encontrados en los suelos Colina y Collipulli, respectivamente. La C.E. es proporcional a la concentración de las especies iónicas presentes en la solución, por lo tanto la diferencia se puede deber a que el lodo poseería una alta carga de iones tales como Ca, Mg, Sulfatos, los que serían aportados a la solución-suelo en el caso de una aplicación.

En cuanto al contenido de Carbono Orgánico (Tabla 4) se puede observar que ambos suelos se pueden clasificar en una categoría como de bajo contenido de Materia Orgánica. Por su parte; el lodo supera en casi veinte veces a los suelos, lo que implica un gran aporte para éstos en cuanto a materia orgánica se refiere.

Por estas razones y por la importancia agrícola y económica que representan estos suelos es necesario estudiar el impacto de la aplicación de lodos residuales a los suelos Colina y Collipulli, siendo altamente recomendable la realización de estudios pertinentes antes de tomar decisiones en la aplicación, con lo cual se tendrá una base experimental de cuáles podrían ser los impactos y la información para una decisión responsable.

2. Extracción secuencial

En Ure et al. (1993) se define Especiación como el “*Proceso de identificación y cuantificación de las distintas especies, formas o fases definidas, en un material*”. Estas especies pueden definirse ya sea funcionalmente, operacionalmente o como compuestos específicos o estados de oxidación de un elemento. En los últimos años, la especiación se define como la determinación de formas específicas (atómicas o moleculares).

Así, una forma de especiación química en fase sólida es a través de extracciones secuenciales.

En la literatura se informan variados estudios de extracción secuencial de la fase sólida diferenciados en las especies definidas y procedimiento. En general, se definen 2 fracciones similares en todos los procesos, como son la *Intercambiable* o *Disponible*, y la *Residual*. Por ejemplo, Obrador et al. (1998) propone un procedimiento en donde se definen 5 fracciones: *Intercambiable*, *Extraíble con ácido*, *Unido a Óxidos de Fe y Mn*, *Unido a M.O.* y *Residual*. Walter y Cuevas (1999), estudia la distribución de metales pesados en suelos incubados con lodos residuales utilizando un procedimiento que define 4 fracciones: *Intercambiable*, *Orgánica*, *Precipitados Inorgánicos* y *Residual*. Sposito et al. (1982) estudio la distribución de Ni, Cu, Zn, Cd y Pb en 5 fracciones de suelos enmendados por 4 años con lodo residuales: *Intercambiable*, *Sorbida*, *Orgánica*, *Carbonatos* y *Residual*.

Para este estudio se utiliza la aproximación propuesta por Sposito et al. (1982).

El método consiste en extraer los metales con distintos reactivos según la fracción. Así la primera fracción que se extrae es la *Intercambiable* con KNO_3 0,5M, la que simula lo que está disponible para las plantas. La segunda fracción es

la extraída con H₂O, equivalente a la fracción del metal *Sorbido* al sólido. Posteriormente, con NaOH 0,5M y EDTA 0,05M se extrae la fracción correspondiente a los metales asociados a la materia *orgánica* y a *Carbonatos*, respectivamente. Finalmente con HNO₃ 4M se extrae la denominada fracción *Residual*.

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos para el Fraccionamiento de los suelos Colina, Collipulli y el lodo. A primera vista se observa que Cd se presenta en la menor concentración, con respecto a los elementos estudiados en todas las muestras consideradas.

En el suelo Colina es el Zn el metal que está más disponible, al presentar valores más altos en la fracción *Intercambiable*. En la fracción extraída con NaOH, fracción *Orgánica*, el Cu es el que presenta la mayor concentración de los 5 metales. El analito que presenta mayor contenido en la fracción unida a *Carbonatos* (EDTA) es el Zn. En la fracción *Residual* las concentraciones son mayores que en el resto de las fracciones para la totalidad de los elementos estudiados, siendo el Zn el que presenta la mayor concentración y el Cd la menor concentración de los 5 metales pesados.

Al igual que en el suelo Colina, en la fracción *Intercambiable* del suelo Collipulli es el Zn el que presenta la mayor concentración; mientras que el Cd no fue detectado. En cuanto a la fracción *Orgánica* Ni, Pb, Cu y Zn presentan valores entre 0,3 y 3,9 mg/kg, mientras que Cd es semejante a las intensidades que presenta el blanco. En la fracción *Residual* se presenta la mayor concentración para los metales estudiados.

Tanto para el suelo Colina como para el suelo Collipulli el orden de concentración es Zn > Ni > Cu > Pb > Cd.

Respecto al lodo, el contenido de metales pesados es mayor que el encontrado en los suelos. A diferencia de lo que ocurre en los suelos, en la

fracción unida a materia *Orgánica* y en la *Residual*, se observan concentraciones comparables y las mas altas obtenidas en las 5 fracciones. Como comportamiento diferenciado, se destaca también la alta concentración de la forma unida a *Carbonato* del Zn (Zn-EDTA), que es la mayor observada considerando todas las fracciones. Hay que considerar que el alto contenido de Materia Orgánica (M.O.) del lodo es uno de los motivos por los cuales su aplicación a los suelos es un destino probable en el país.

	Intercambiable	Sorbida	Orgánica	Carbonatos	Residual	Suma	TOTAL
<i>Colina</i>							
<i>Cu</i>	0,2	1,0	10,0	2,5	14,4	28,2	30,1
<i>Pb</i>	0,1	0,1	0,4	1,8	2,9	5,3	4,6
<i>Zn</i>	1,3	1,9	1,1	4,6	104	111	112
<i>Cd</i>	0,1	0,1	nd	0,1	0,3	0,7	0,5
<i>Ni</i>	0,1	0,5	1,1	3,0	23,8	28,5	26,8
<i>Collipulli</i>							
<i>Cu</i>	1,9	0,1	13,1	2,1	19,3	36,5	34,6
<i>Pb</i>	0,6	0,5	0,2	3,8	6,9	10,0	8,8
<i>Zn</i>	3,1	0,8	0,9	6,5	134	146	121
<i>Cd</i>	nd	0,1	nd	0,1	0,3	0,5	0,3
<i>Ni</i>	0,3	0,2	nd	1,6	49,8	51,9	44,1
<i>Lodo</i>							
<i>Cu</i>	12,6	12,8	157	37,3	110	329	401
<i>Pb</i>	0,2	49,0	10,5	1,0	59,5	97,0	110
<i>Zn</i>	20,6	33,4	476	956	533	2019	919
<i>Cd</i>	0,1	0,1	0,4	1,7	0,9	3,0	3,4
<i>Ni</i>	2,0	11,7	11,9	7,6	19,1	52,0	44,8
							nd = no detectado

Tabla 5: Contenido de metales pesados (mg/kg de suelo o lodo en base seca) determinados a través del extracción secuencial de suelos y lodo, según lo propuesto por Sposito et al., 1982.

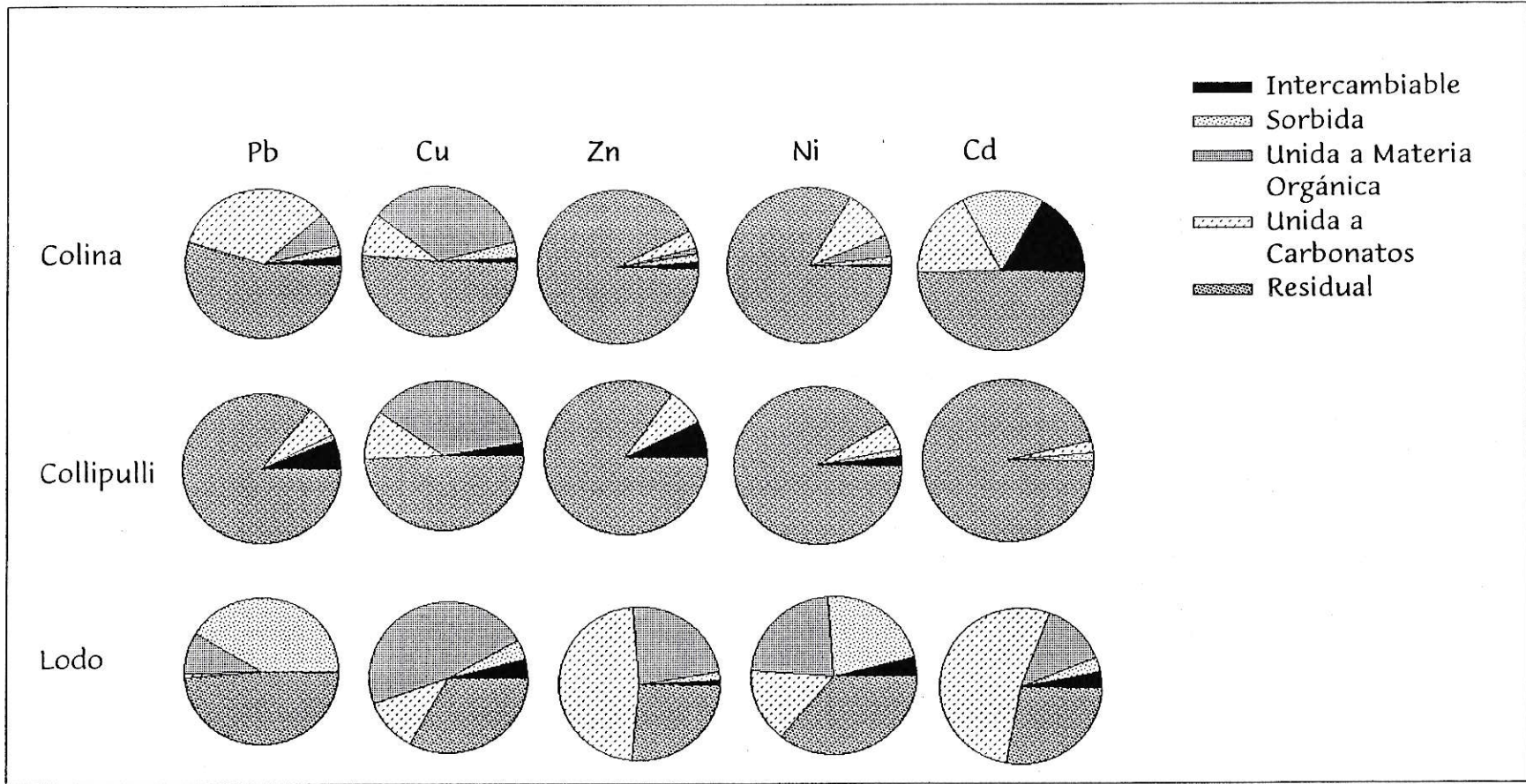
Los valores de la Tabla 5 se representan en la Figura 6 y 7.

En la Figura 6 se observa que en los suelos, para todos los elementos, la fracción *Residual* es la más importante de todas, representando más del 50%, y en especial para Zn y Ni de ambos suelos y Cu de Collipulli, más del 75% del total de las fracciones.

Para ambos suelos la concentración de Cd es muy baja con respecto a los otros cationes. Así, en el suelo Collipulli no se detectó Cd en las fracciones *Intercambiable* ni unida a materia *Orgánica*, y sólo existe una leve presencia en las fracciones *Sorbida* y unida a *Carbonatos*. En el suelo Colina en cambio, las fracciones *Intercambiable*, *Sorbida* y unida a *Carbonatos*, representan alrededor del 50% del total del Cd en el suelo.

En el lodo para Pb y Ni la forma más importante es la *Residual*, representando en el Pb alrededor del 50%. Para Cd y Zn la mayor fracción es la unida a *Carbonatos*, siendo casi el doble de la *Residual*. Para el Cu, la fracción más relevante es la *Orgánica*, lo que tendría importancia al acumularse en una forma fácilmente accesible por destrucción de materia orgánica ya sea a través de cultivos, o accidentes como incendios, quemas controladas, o suspensión de aportes de lodo o materia orgánica al suelo. Además la fracción *Intercambiable*, es la de menor importancia en todos los metales, por lo tanto se encuentran en formas menos disponibles (como *Residual* y unida a *Carbonatos*), lo que permite suponer su acumulación en el suelo, con potenciales impactos frente a procesos de acidificación ya sea por cultivo, por accidentes o contaminación (lluvia ácida).

Figura 6: Distribución porcentual de Cu, Pb, Cd, Ni y Zn, determinada a través de la extracción secuencial de lodo y suelos.



Los valores obtenidos de concentración de metales en contenido *Total* y *Suma* son comparables, aunque en ocasiones la *Suma* es mayor que el contenido *Total* (Tabla 5). Estos valores se representan en la Figura 7, donde se puede observar que en ambos suelos la secuencia relativa de los metales se mantiene si se considera el contenido *Total* o la *Suma*.

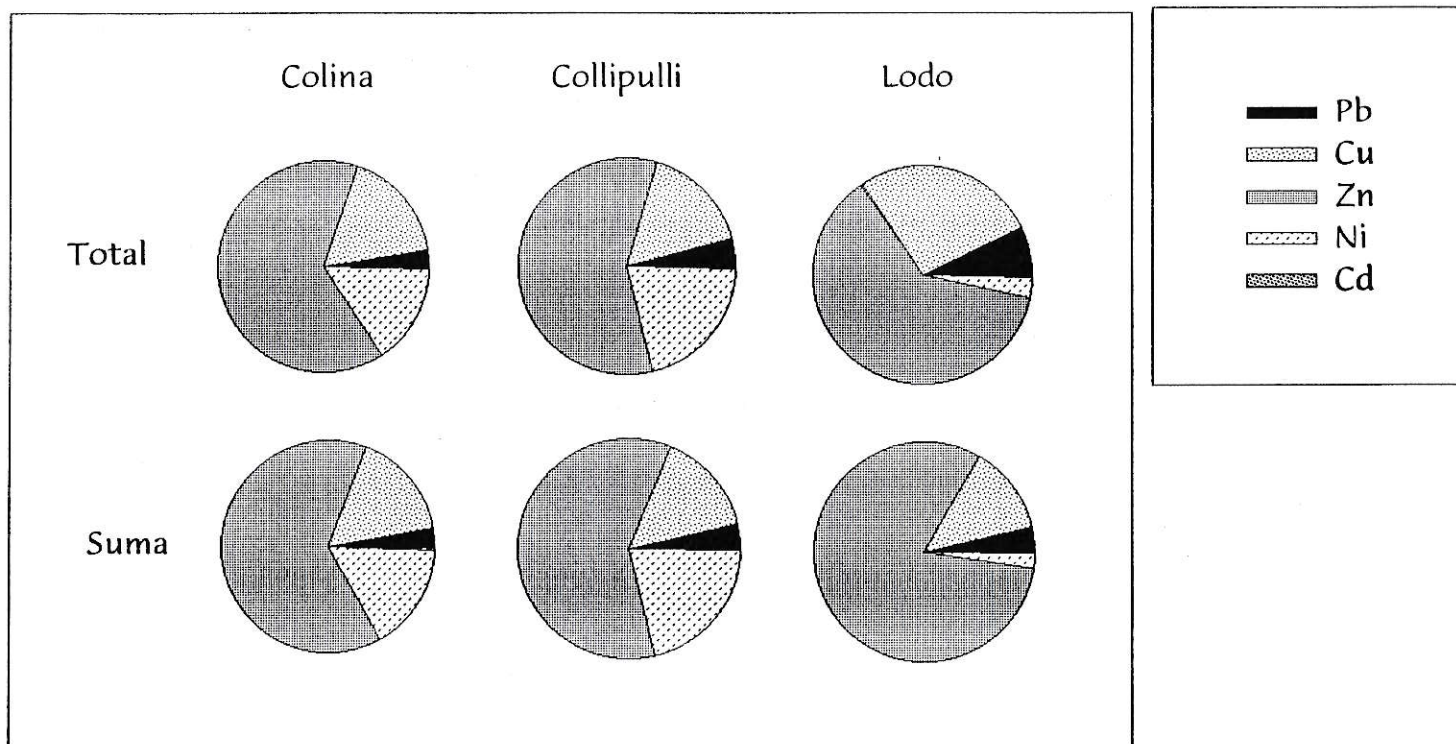
La diferencia observada entre los *Suma* y el *Total* se puede deber a que la extracción *Total* (12,5 mL de HNO₃ 4M) no resulta suficiente para extraer los metales asociados a fracciones más solubles a pH alcalino, mientras que la extracción con HNO₃ 4M de la fracción *Residual* recibe el aporte de las fracciones anteriores. Una observación semejante fue reportada para suelos de mineralogía cristalina y bajo contenido de M.O. (Sposito et al., 1982).

A pesar de estas diferencias, ambos valores (*Suma* o *Total*) están por debajo de lo que establece el Anteproyecto de Reglamento para el Manejo de Lodos no Peligrosos Generados en Plantas de Tratamiento de Aguas (Tabla 1), por lo cual el lodo cumple con la normativa propuesta.

En cuanto al contenido de metales que posee el suelo y lo que establece el anteproyecto, en ambos suelos la concentración de los elementos estudiados están por debajo de lo establecido por dicho anteproyecto, excepto el Ni del suelo Collipulli, que supera en alrededor de un 50 % lo normado.

Por lo tanto, ya que tanto el lodo como el suelo Colina cumplen con el contenido máximo permisible para estos metales, es perfectamente factible la aplicación de *lodos residuales* de origen doméstico como fertilizante a este suelo.

Figura 7: Contenido de metales de los suelos y lodo.



Chang y Asano (1993) han informado rangos característicos en suelos Norteamericanos para estos metales (Tabla 6). Los valores determinados para suelos Chilenos están comprendidos en los rangos de los valores informados por estos autores. En cuanto a los valores típicos, solo el Zn duplica el valor informado; mientras que los otros metales presentan valores cercanos.

Elemento	Rango (mg/kg)	Valor Típico (mg/kg)	Colina - Collipulli
Cu	2-250	30	30,1 - 34,6
Pb	2-200	20	4,6 - 8,8
Zn	1-900	60	112 - 121
Cd	0,01-2,0	0,35	0,5 - 0,3
Ni	5-500	40	44,1 - 44,8

Tabla 6: Rango y valores típicos reportados por Chang y Asano (1993) para suelos (expresados en base seca)

3. Condiciones para el Equilibrio

3.1 Tiempo de Equilibrio y Modo de Agitación

Se debe hacer notar que debido a que en las fracciones sorbidas e intercambiables tanto Ni como Cd presentan valores cercanos y menores a los límites de detección (Tabla A4), sólo se estudiará el equilibrio suelo/solución-suelo Cu, Pb y Zn (Figura 7).

Durante el equilibrio en las Cámara de Difusión se debe asegurar las condiciones que garanticen que se alcanza un equilibrio real entre *sólido-solución* en cada celda y *solución-solución* entre celdas. Este equilibrio no debe depender sólo de la difusión ya que ello pudiera implicar que no se alcanza realmente el equilibrio en un tiempo razonable en tales condiciones. Así se debe estudiar tanto el sentido de la agitación con respecto al eje de la Cámara de Difusión (axial o perpendicular), como el tiempo necesario para alcanzar la condición de equilibrio.

El sentido de la agitación debe ayudar a mantener una suspensión homogénea durante el tiempo de equilibrio. Una agitación perpendicular permite proteger la membrana que separa ambas celdas; por el contrario, una agitación axial permitiría una mejor agitación pero un mayor riesgo de ruptura para la membrana.

Como se observa en la Figura 8, hay una gran diferencia en la mezcla del sólido y la solución según el modo de agitación. Por ejemplo para el suelo Collipulli se nota claramente que al agitar de modo perpendicular (frasco superior) no existe mezcla, sino que el sólido se deposita en el fondo del recipiente. En cambio en la misma figura (recipiente inferior), se observa que en el modo de agitación axial existe una mezcla real entre la solución de KNO_3 y el sólido, lo que implica que todas las partículas están en contacto con la solución para alcanzar el equilibrio. Lo mismo ocurre para el suelo Colina y el lodo, aunque en menor magnitud. Por lo tanto, sólo en lo que dice relación con la

incorporación de una tela soporte elimina completamente los riesgos de ruptura del filtro de $0.45\ \mu\text{m}$ que separa ambas celdas.

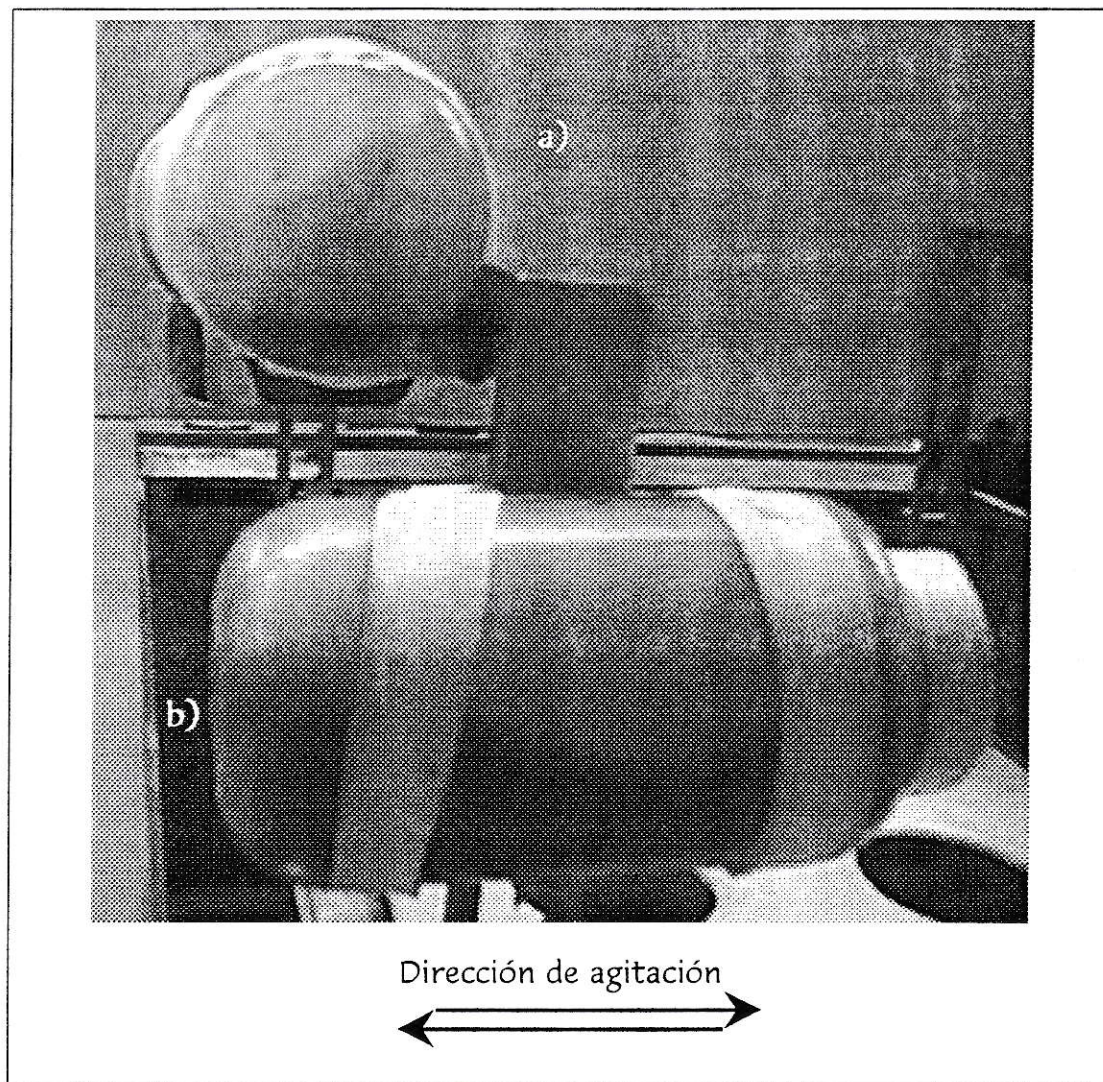
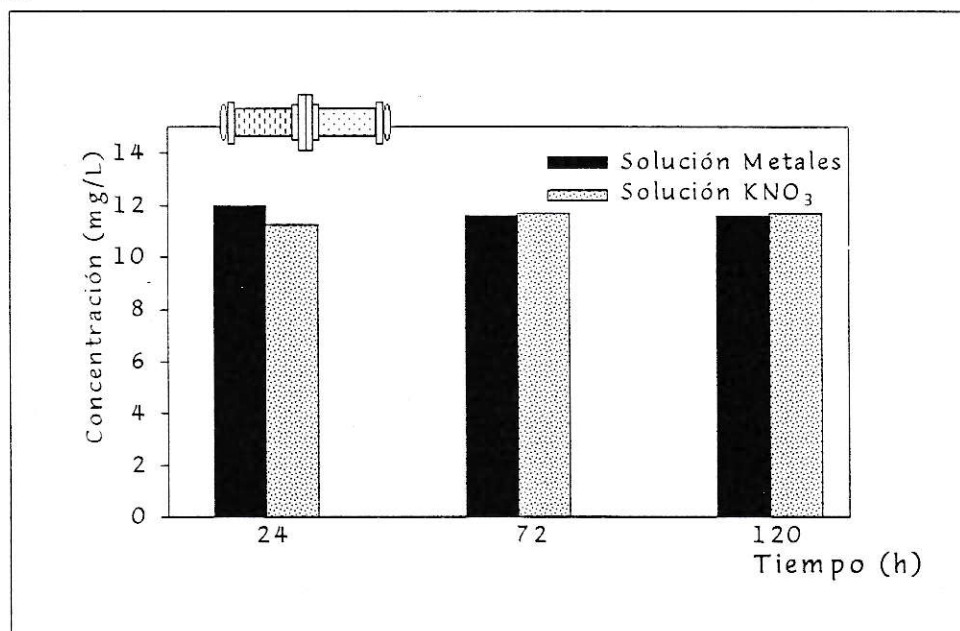


Figura 8: Modo de agitación suelo Collipulli. a) Modo Perpendicular b) Modo Axial.

La Figura 9 muestra la distribución del Cu en la Cámara de Difusión donde se puede observar que entre las 24 y 72 horas la concentración esta equilibrada en ambas celdas, lo cual ocurre también con el resto de los metales. Esta experiencia se realiza con la solución de KNO_3 con una carga de metales en una de las celdas, mientras que en la otra sólo contiene solución de KNO_3 0,5M.

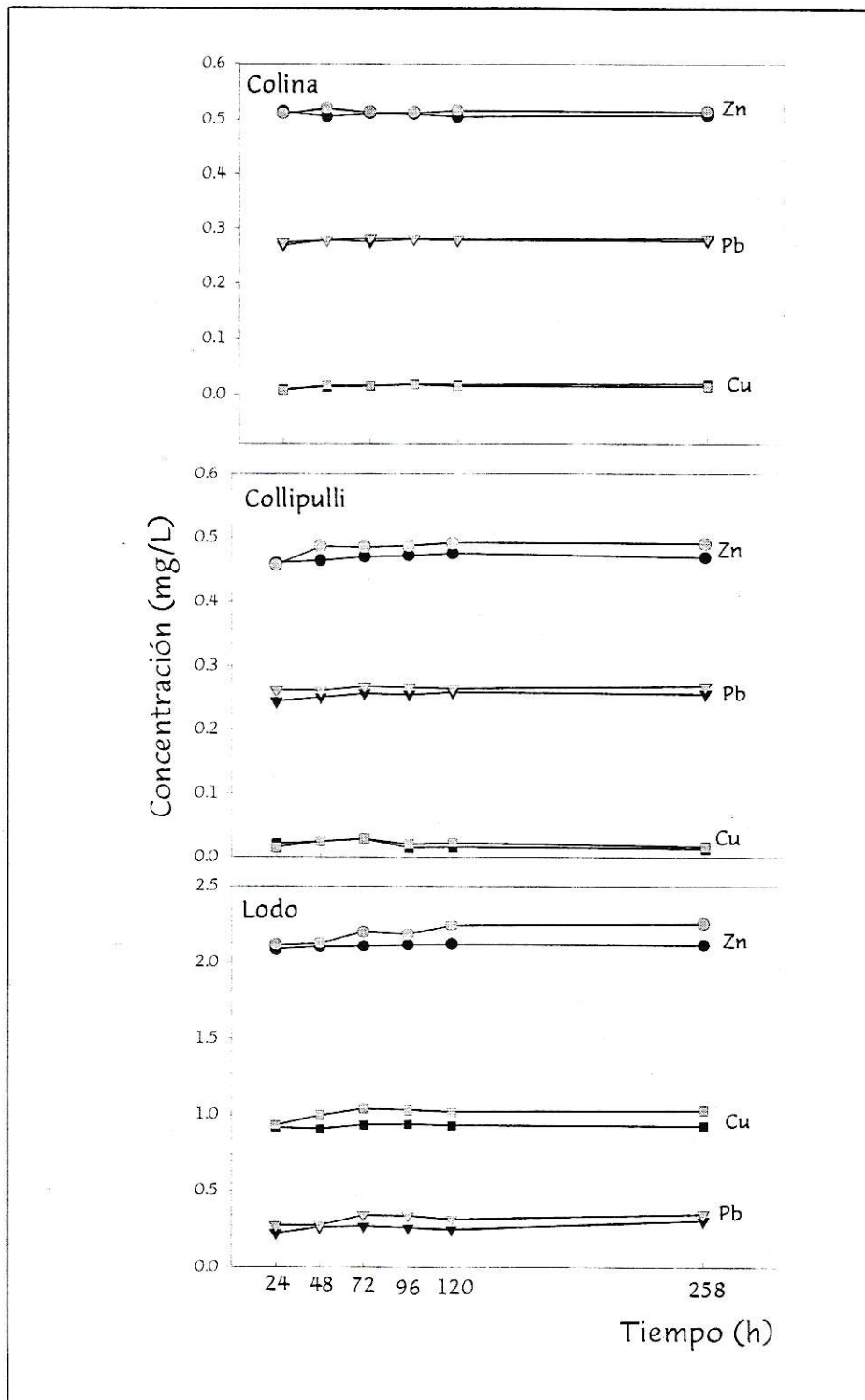
Figura 9: Distribución de Cu en la Cámara de Difusión en función del tiempo de equilibrio



En la Figura 10 se observa que tanto para los suelos y lodo los metales son liberados principalmente en las primeras 24 horas y que aunque la concentración en la solución aumente levemente en las siguientes horas el principal aporte se realiza a las 24 horas. Además se puede notar que ambos modos de agitación presentan la misma tendencia, observándose igual o levemente mayor concentración en solución al aplicar la agitación axial a la muestra.

Es a través de estas observaciones que se escoge el modo de agitación axial para llevar a cabo los ensayos y un tiempo de equilibrio de 72 horas en el caso donde solo está involucrado los suelos, y 120 horas en el caso del lodo.

Figura 10: Tiempo de Equilibrio de suelos y lodo (negro=Perpendicular blanco=Axial)



4. Equilibrios

4.1 Equilibrios Suelos/ KNO_3 0,5M.

En una primera instancia se pretende conocer cómo responden los suelos por sí mismos en solución; es decir, la concentración de metales pesados que se mantiene en equilibrio con la solución suelo. Para ello se realiza el ensayo N° 1, el cual consiste en agitar el suelo en solución de KNO_3 en una de las celdas, contra solución de KNO_3 0,5M en la otra celda, por 72 horas.

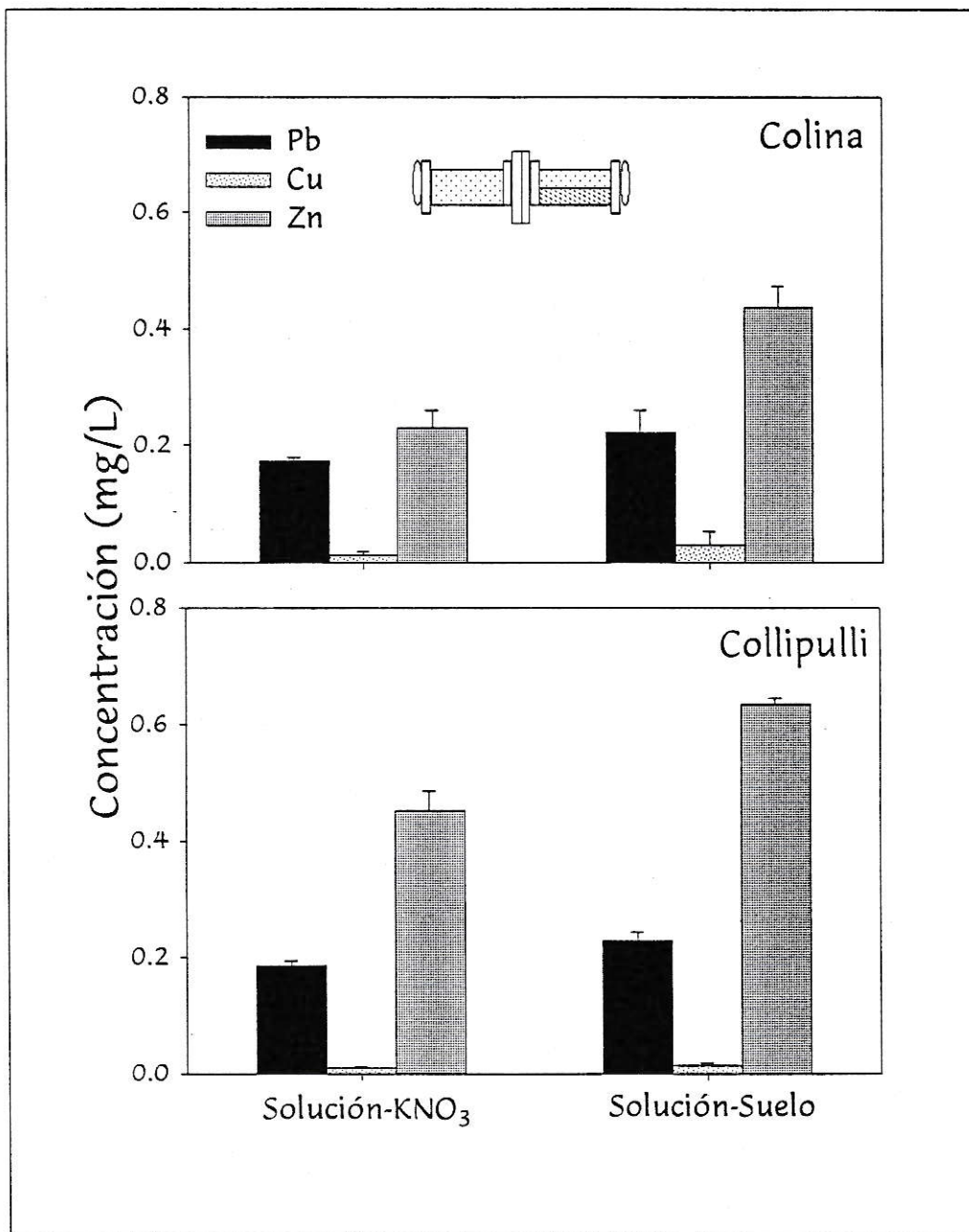
Hay que recordar que tanto Ni como Cd no se consideran para el estudio de equilibrio ya que el contenido total que presentan en el lodo, es mucho menor que el contenido de Cu, Pb y Zn (Figura 7) y se encuentran en los límites de detección del ICP (Tabla A4).

En la Figura 11 se representa las concentraciones de metales encontradas en solución luego del tiempo de equilibrio, en general se observa que la concentración de Zn es mayor en la celda que contiene el suelo (solución-suelo) para ambos suelos.

Por otra parte, para Cu y Pb ambos suelos presentan valores similares. Sin embargo, la concentración de Zn en la solución del suelo Colina es menor que la encontrada en la solución en equilibrio con el suelo Collipulli.

En relación a los aniones analizados, sólo el suelo Colina presenta valores de Sulfato (5,1 mg/L). En ambos suelos se encontró Cloruro tanto en la solución-suelo (9,4 mg/L para el suelo Collipulli y 12,3 mg/L para el suelo Colina), como en la solución de KNO_3 (9,2 para el suelo Collipulli y 10,1 mg/L para el suelo Colina).

Figura 11: Ensayos en KNO_3 0,5 M para los suelos Collipulli y Colina.



La aplicación del programa GEOCHEM para determinar la especiación química de este ensayo (Suelos/ KNO_3 0,5 M) determinó que existe un error en el Balance de Carga de 0,07% y 0,05% para los suelos Colina y Collipulli respectivamente. De la Tabla 7, se observa que al pH de equilibrio, los elementos estudiados están principalmente en forma de metal libre (más del 70%), excepto el Pb, el que se encuentra principalmente como la especie PbNO_3^+ (70%). Las especies con Sulfato o Cloruro representan menos del 0,1% de la distribución de los metales en la solución-suelo del suelo Colina. Para el suelo Collipulli no se detectan especies asociadas a Sulfatos.

<i>Colina</i>						
Solución KNO_3		Libre	NO_3^-	OH^-	Cl^-	SO_4^{-2}
pH= 6,3	Cu	6,47	6,91	8,02	8,28	-
	Zn	9,30	5,82	7,14	7,10	-
	Pb	6,50	6,13	8,36	9,36	-
Solución-Suelo						
pH= 6,1	Cu	6,84	7,28	8,74	8,68	10,50
	Zn	5,54	8,05	7,63	9,37	9,29
	Pb	6,60	6,23	8,70	9,24	10,06
<i>Collipulli</i>						
Solución KNO_3		Libre	NO_3^-	OH^-	Cl^-	SO_4^{-2}
pH= 4,7	Cu	8,70	7,24	10,27	11,66	-
	Zn	4,80	5,33	8,27	9,65	-
	Pb	6,48	6,11	9,95	10,14	-
Solución-Suelo						
pH= 4,4	Cu	6,20	8,40	10,68	11,77	-
	Zn	5,27	5,80	7,39	10,12	-
	Pb	6,57	6,20	10,33	10,22	-

Tabla 7: -Log C molar de las distintas especies de los metales en la solución luego de realizada la especiación en GEOCHEM en el equilibrio suelos/ KNO_3 0,5 M.

4.2 Equilibrios Suelos/Solución Metales

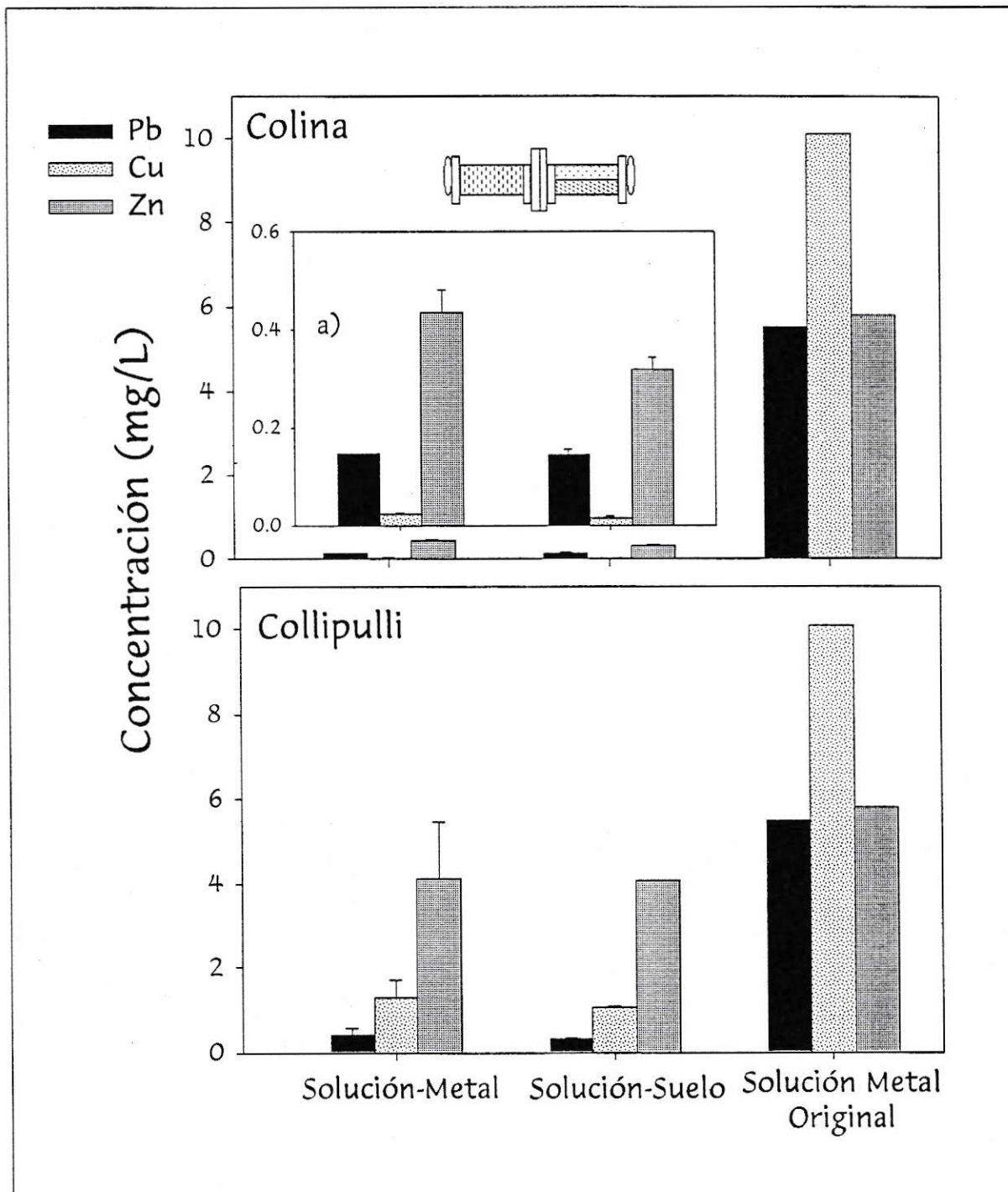
Con estos ensayos se pretende conocer cómo responden los suelos frente a una carga de metales en la solución suelo, simulando de alguna manera un episodio de contaminación de Pb, Cu y Zn; los cuales pueden provenir desde el lodo por una liberación desde éste.

Los ensayos se realizaron de manera similar que en el ensayo anterior, con la salvedad que en la celda sin suelo la solución de KNO_3 0,5 M contiene Cu, Pb y Zn de 10; 5,5 y 5,8 mg/L respectivamente. El tiempo de equilibrio fue de 72 horas.

La distribución de los metales en la Cámara de Difusión, luego de terminado el equilibrio, se muestra en la Figura 12. La columna de la derecha representa el total de la carga metálica, mientras que las otras (de izquierda a derecha) representan la concentración de los metales en la celda con carga metálica luego del equilibrio, y la concentración de los metales en la celda con suelo.

Se observa que la concentración inicial de metales es mucho mayor que la encontrada en la solución luego de establecido el equilibrio, siendo más importante la merma en el suelo Colina en relación al suelo Collipulli. Esto implicaría la adsorción de especies por parte del suelo o la precipitación de las mismas. En cuanto a los aniones, ambos suelos presentan valores similares de Cloruro y un poco mayores con respecto al ensayo anterior (9,8 mg/L para la solución-suelo en ambos suelos, 9,4 y 10,9 mg/L para el suelo Colina y el suelo Collipulli, respectivamente en la solución-metal). El Sulfato sólo está presente en las soluciones del suelo Colina con una concentración de 20,7 mg/L en la solución-suelo y 7,8 mg/L en la solución-metal; en total casi seis veces más alta que lo encontrado en el ensayo anterior, lo que lleva a pensar que la carga metálica agregada al suelo produce, genera o estimula la liberación de Sulfato, considerando que el pH es semejante en ambos casos.

Figura 12: Ensayos en KNO_3 0,5 M para los suelos Colina y Collipulli frente a una carga de metales. a) ampliación de la figura para el suelo Colina.



Para conocer si la disminución en la concentración de los metales en la solución se debe a un proceso de adsorción por parte de los suelos, o bien de precipitación o ambos, se aplicó el programa GEOCHEM, utilizando la concentración de los metales que se aplicó originalmente, la concentración encontrada de los aniones y el pH de equilibrio. Así se encontró que la disminución en la concentración en solución de Pb y Zn el suelo Colina corresponde en un 100% a adsorción por el suelo; mientras que en el caso del Cu, la disminución en su concentración corresponde en un 32% a su precipitación como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y el restante 68% a una adsorción por el suelo. En el caso del suelo Collipulli el 100% de reducción en la concentración en los 3 metales, corresponde a adsorción por el suelo. De esta manera, en la Tabla 8 se aprecia la cantidad de metal adsorbido por los suelos, considerando que la carga inicial de Cu, Pb y Zn es de 200, 110 y 116 mg/kg.

	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Colina	135	107	108
Collipulli	199	102	32

Tabla 8: Cantidades de metal adsorbido por los suelos al someterlos a una carga metálica

Al igual que en el sistema anterior, aún no se alcanza completamente el equilibrio y la velocidad de adsorción al suelo o la precipitación, según sea el caso, es mayor que la difusión de iones desde la celda que contiene los metales. Este efecto es mayor en el suelo Colina, ya que en el suelo Collipulli prácticamente se ha alcanzado el equilibrio global del sistema para todos los cationes, siendo mínima la diferencia en sus concentraciones .

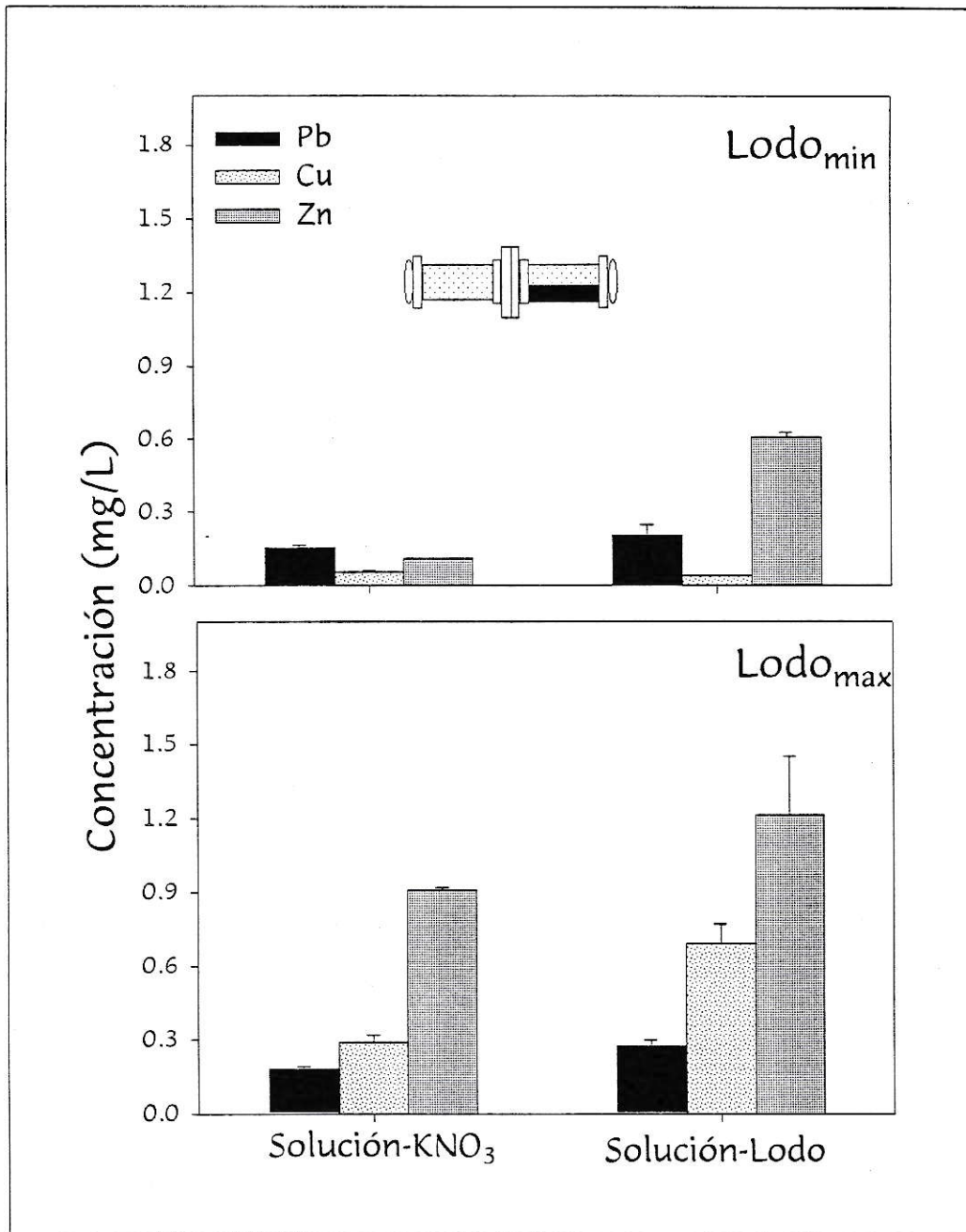
4.3 Equilibrio Lodo/KNO₃ 0,5 M

Al igual que en el caso de los suelos, se realiza un ensayo donde una celda contiene una cantidad de lodo (5 o 15 g) en KNO₃, y la otra celda sólo contiene KNO₃ 0,5M. Se agita por 120 horas. Con este ensayo es posible observar el comportamiento de los metales en el equilibrio lodo/solución-lodo.

En la Figura 13 se observa que la concentración de los metales pesados en las celdas de difusión son diferentes, siendo notoriamente más altas en la celda donde se encuentra el lodo (solución-lodo). Esto implica que la velocidad de liberación de metales desde el lodo a la solución es mayor que la difusión de las soluciones por la membrana que separa las celdas, por lo cual no se ha alcanzado el equilibrio en las 120 horas de agitación. Hay que recordar que en la Figura 9 se observa que a las 72 horas la concentración de las soluciones está completamente equilibrada, por lo tanto el lodo después de 120 horas mantiene la liberación de metales a la solución

En cuanto a la carga de aniones, las concentraciones en la solución aumentan con respecto a lo encontrado en los suelos. Así, el Sulfato presenta una concentración de 150 y 247 mg/L en la solución de KNO₃ en la carga mínima y máxima de lodo respectivamente, mientras que en la solución-lodo, la concentración varía entre 439 y 680 mg/L para la carga mínima y máxima de lodo, respectivamente; comparado con 5,1 mg/L encontrado en la solución-suelo del suelo Colina. La concentración de Cloruro para la carga mínima de lodo es de 9,6 mg/L para ambas soluciones (KNO₃ y solución-lodo). En cambio en la carga máxima de lodo, la concentración en la solución de KNO₃ es de 13,1 mg/L, comparado con 9,4 y 12,3 mg/L para los suelos Colina y Collipulli, respectivamente; mientras que en la solución de KNO₃ es de 15,4 (comparado con 9,2 mg/L para el suelo Colina y 10,1 mg/L el suelo Collipulli, en el ensayo correspondiente).

Figura 13: Ensayos de KNO_3 0,5 M para ambas cargas de lodo.



En la Tabla 9 se muestra la concentración molar de las especies de los metales, luego de aplicar el programa GEOCHEM para estudiar la distribución de los metales en la solución, la forma como metal libre se hace menos importante (menor al 5% en la carga máxima de lodo), mientras que la unión con OH- adquiere relevancia, encontrándose que tanto Cu como Pb pueden (termodinámicamente) formar precipitados, especialmente a mayor carga de lodo.

<i>Lodo mínimo</i>						
Solución KNO ₃		Libre	NO ₃ ⁻	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
pH= 7,4	Cu	7,23	8,70	9,00	10,68	7,20
	Zn	5,53	6,06	6,33	10,36	7,60
	Pb	6,69	6,32	7,49	9,33	8,46
Solución-Lodo						
pH= 7,8	Cu	7,17	7,60	8,15	11,00	9,19
	ppdo			6,41		
	Zn	5,18	5,71	5,60	9,02	7,31
	Pb	6,67	6,29	7,46	9,30	8,49
	ppdo			7,46		
<i>Lodo máximo</i>						
Solución KNO ₃		Libre	NO ₃ ⁻	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²
pH= 7,4	Cu	6,70	7,14	8,43	10,40	8,52
	Zn	5,20	5,73	6,01	8,90	7,11
	Pb	6,56	6,19	7,09	9,06	8,17
Solución-Lodo						
pH= 8,2	Cu	8,70	9,10	6,75	12,30	10,22
	Zn	7,27	7,80	7,23	10,90	8,94
	Pb	7,54	7,17	7,53	9,97	8,90
	ppdo			6,21		
ppdo=precipitado						

Tabla 9: -Log C molar de las distintas especies de los metales en la solución luego de realizada la especiación en GEOCHEM en el equilibrio suelos/solución-metales.

4.4 Equilibrios Lodo/Solución Metales

Al igual que en la sección 4.2, al lodo se le aplicó una carga de metales en solución, agitándose por 120 horas.

En la Figura 14, se observa que el equilibrio realizado para el lodo frente a una carga de metales, tiene un comportamiento similar al equilibrio realizado a los suelos frente una carga de metales; es decir, la concentración de metales pesados en la Cámara de Difusión luego del equilibrio, es mucho menor de lo que se aplicó en un inicio del ensayo.

La concentración de aniones es mayor que la encontrada en el ensayo anterior en el sistema KNO_3 /Lodo. El Sulfato en la carga máxima de lodo, alcanza valores de 1054 y 1196 mg/L para la solución-lodo y la solución-metal respectivamente (comparado con 680mg/L en la carga máxima de lodo para la solución-lodo y con los 20,7 mg/L de la solución-suelo del suelo Colina en la sección 4.2).

Del mismo modo que en los equilibrios establecidos con los suelos, se aplicó el programa GEOCHEM a este equilibrio para conocer si la disminución en la concentración de los metales en la solución se debe a un proceso de adsorción o precipitación. Para ello se considera la concentración de los metales que se aplicó originalmente, concentración final de los aniones y el pH de equilibrio. Así se encontró que la disminución en la concentración en solución de la carga mínima de lodo para Pb y Cu corresponde en un 99% a precipitación; mientras que en el caso del Zn, la disminución en su concentración corresponde en un 27% y 75% a su precipitación como hidróxido en la carga mínima y máxima de lodo, respectivamente. En la Tabla 10 se presentan las cantidades de metal adsorbido por el lodo, considerando que la carga de Cu, Pb y Zn agregada al inicio del ensayo es de 400, 220 y 232 mg/kg para Lodo_{min} y de 134, 74 y 78 mg/kg para Lodo_{max}.

Figura 14: Ensayos de KNO_3 0,5 M para ambas cargas de lodo frente a una carga de metales. a) Ampliación de la figura para la carga de Lodo_{min}.

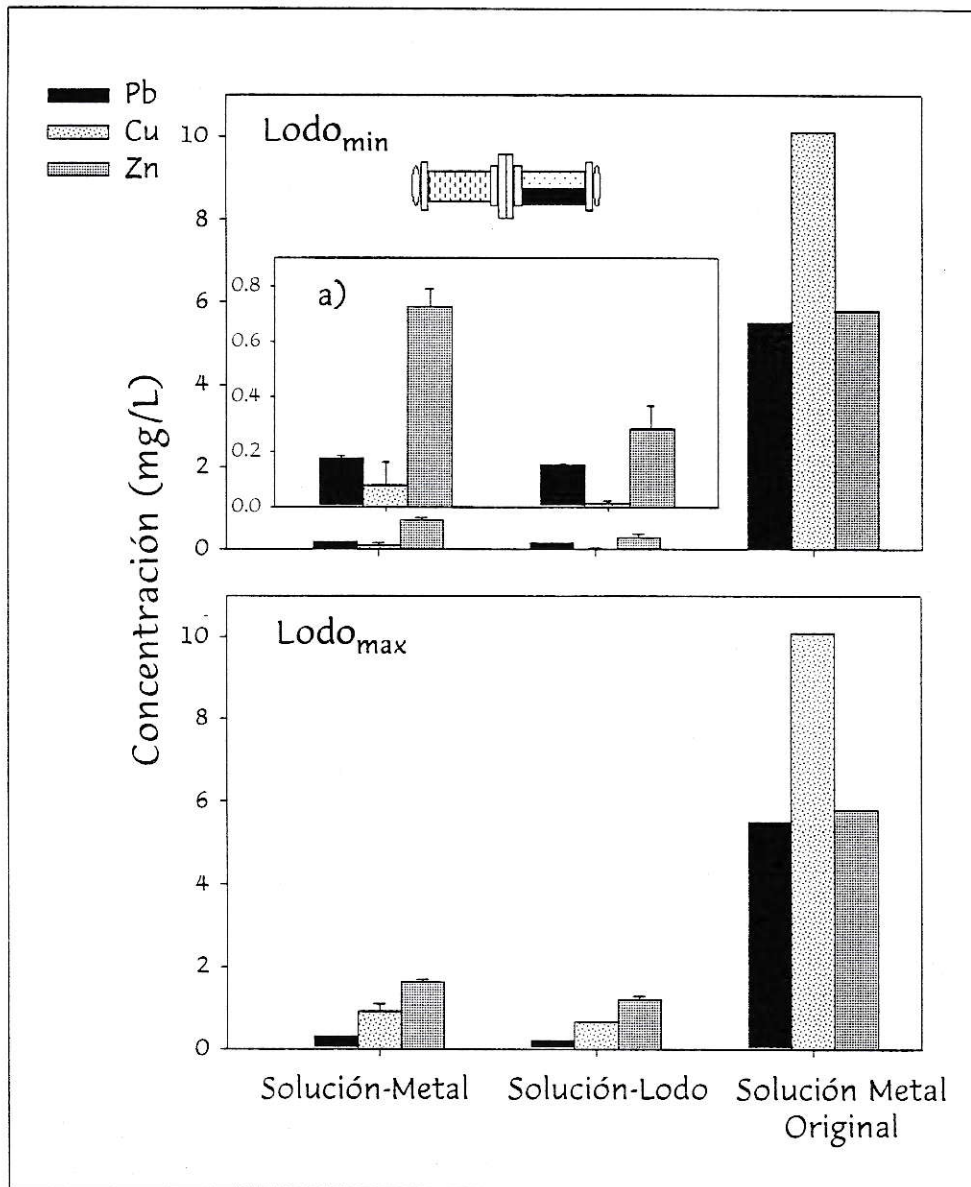


Tabla 10: Cantidades de metal adsorbido por el lodo al someterlo a una carga metálica.

	Cu (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Lodo mínimo	0	0	155
Lodo máximo	0	0	14

4.5 Equilibrio Suelos/Lodo

Luego de someter tanto a los suelos como al lodo a los mismos ensayos, ya sea en KNO_3 0,5M y frente a una carga metálica, se procedió a realizar un último ensayo, donde se observe el comportamiento del equilibrio de los metales en solución cuando el suelo es enfrentado a una carga de lodo. Para ello, en una de las celdas se pone suelo en contacto con una solución de KNO_3 0,5 M, mientras que la celda opuesta contiene lodo en KNO_3 0,5 M.

En la Figura 15 se muestran los resultados obtenidos para los Ensayos 7 y 8.

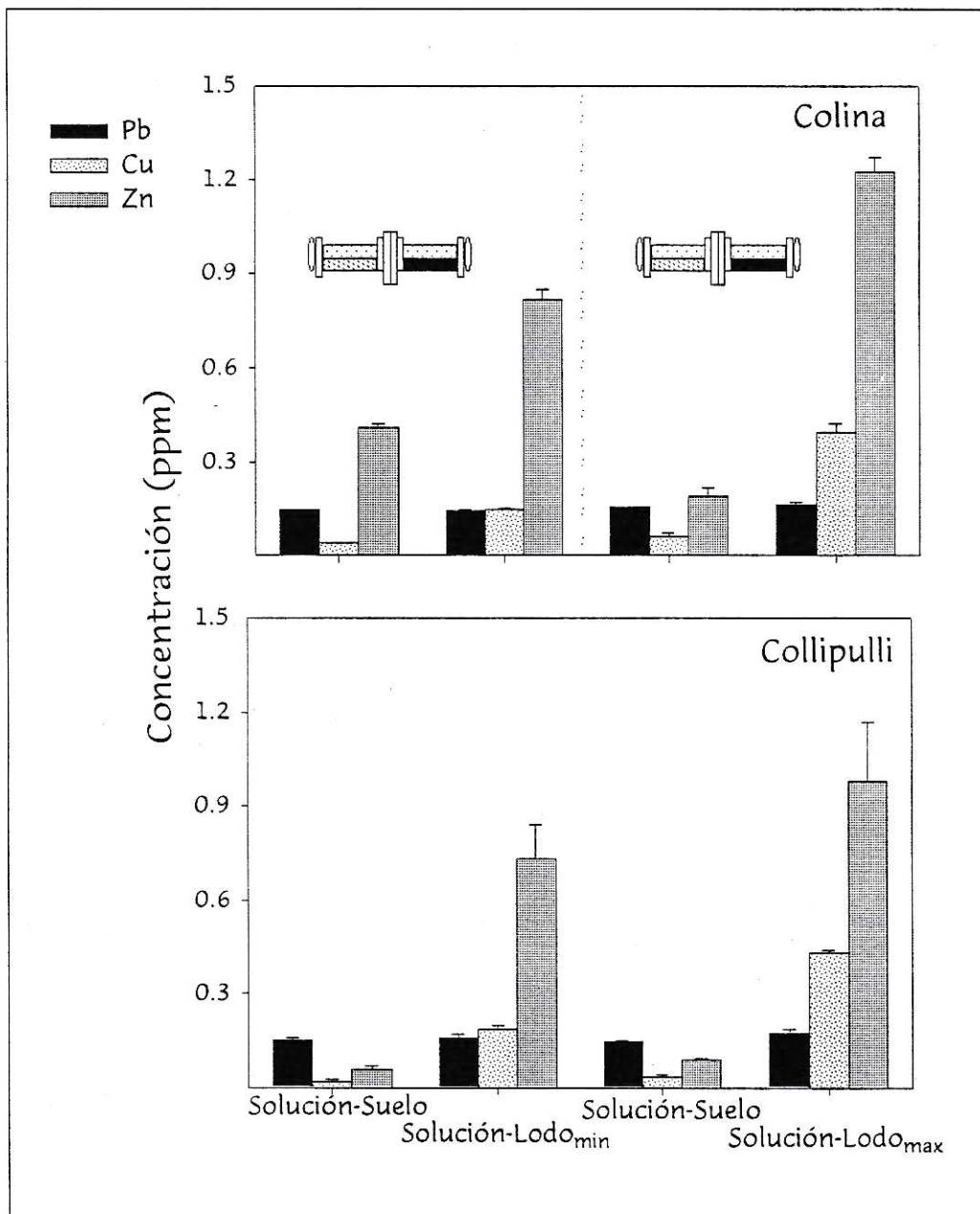
Para ambos suelos se ve que existe un comportamiento similar, donde la concentración en la celda del lodo es mayor (para todos los metales), al igual que en los casos anteriores. Esto indicaría que la velocidad de liberación de metales por parte del lodo y la adsorción de metales por el suelo es mayor que la velocidad de difusión de las soluciones.

Se puede notar que no existen grandes diferencias entre la magnitud de la carga de lodo. Las concentraciones son mayores en el caso de la carga máxima de lodo, pero no en 3 veces como fue la razón de la masa de lodo aplicada al suelo. En general se observa que el Zn es el metal que presenta la mayor concentración. Es necesario notar que las concentraciones no superan en ninguno de los casos los 1,5 mg/L. La concentración en solución puede estar controlada por acción de masas, es decir, existe un umbral de concentración en solución y a medida que los metales son adsorbidos por los suelos el lodo los libera a la solución; o por procesos de precipitación y adsorción-desorción.

Con respecto a los aniones, el lodo es un gran aporte de sulfato para los suelos, sobre todo en el caso de el suelo Collipulli. Sin embargo, la concentración es menor que la encontrada en el ensayo correspondiente al sistema Lodo/ KNO_3 , alcanzando los valores más altos en el caso de Colina/Lodo_{máx} de 327 y 377 mg/L en la solución-suelo y solución-lodo respectivamente. Las concentraciones de

Cloruro no son mayores que en los ensayos de los suelos y lodo con KNO_3 , sus valores no sobrepasan los 10,6 mg/L.

Figura 15: Equilibrios de los suelos Colina y Collipulli a ambas cargas de lodo.



El análisis mediante el programa GEOCHEM indica que el error en el Balance de Carga no es superior al 1,4%. En la Tabla 11 y 12 se observa que, al igual que en el caso de los ensayos con lodo, la unión con OH⁻ se hace más relevante. Sólo el Zn está presente como metal libre en alrededor del 55% en Colina y 65% en Collipulli, ambos a la carga de Lodo_{min}. Pero la distribución de Cu varía drásticamente con respecto a los ensayos anteriores, porque la asociación con OH⁻ se hace importante, debido a que en el suelo Colina, alrededor del 60 y 80% para las cargas de Lodo_{min} y Lodo_{max} respectivamente se presenta como precipitado de Cu, mientras que en el suelo Collipulli el porcentaje varía entre el 67 y 90% respectivamente. Además el programa indica que para la carga de Lodo_{max} el Pb también precipitaría en alrededor del 44 % y 88 % en el suelo Colina y el suelo Collipulli respectivamente, siendo en este último el porcentaje como metal libre menor al 3%.

De esta manera se puede observar que al someter al suelo a una aplicación de lodo, los metales se inmovilizan al precipitar a altas cargas de lodo, o a una aplicación continua y reiterada en el tiempo. Cabe hacer notar que el mayor porcentaje de precipitación se produce en el suelo Collipulli para Pb y Cu, donde el impacto sobre el pH de la solución al aplicar lodo es mayor que la que se presenta en el suelo Colina

<i>Colina</i>						
Solución-Suelo	Libre	NO ₃ ⁻	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	
pH= 7,6	Cu	7,00	7,44	6,31	10,97	8,49
	Zn	6,09	6,62	6,68	10,05	7,82
	Pb	6,71	8,30	7,31	9,48	8,14
Solución-Lodo						
pH= 7,6	Cu ppdo	6,92	8,40	6,13 5,86	10,89	8,62
	Zn	5,11	5,64	5,64	9,07	6,90
	Pb	6,72	6,35	7,27	9,49	8,21
<i>Collipulli</i>						
Solución-Suelo	Libre	NO ₃ ⁻	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	
pH= 7,3	Cu	6,94	7,38	6,78	11,00	8,87
	Zn	6,11	8,70	6,98	10,17	8,13
	Pb	7,32	6,94	8,22	10,18	9,04
Solución-Lodo						
pH= 7,6	Cu ppdo	6,76	7,21	6,13 5,71	10,79	8,52
	Zn	5,41	5,94	6,03	9,44	7,27
	Pb	6,67	6,30	7,29	9,49	8,22
ppdo=precipitado						

Tabla 11: -Log C molar de las distintas especies de los metales en la solución luego de realizada la especiación en GEOCHEM, para carga de Lodo_{min}

<i>Colina</i>						
Solución-Suelo	Libre	NO ₃ ⁻	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	
pH= 7,6	Cu	7,14	7,59	6,13	9,09	8,88
	Zn	5,76	6,29	6,19	9,71	7,60
	Pb	6,71	6,33	7,14	9,45	8,24
Solución-Lodo						
pH= 7,8	Cu	7,44	7,89	8,15	11,34	9,20
	ppdo			5,27		
	Zn	4,99	5,53	5,26	8,90	6,85
	Pb	6,95	6,57	8,22	9,64	8,50
	ppdo			6,46		
<i>Collipulli</i>						
Solución-Suelo	Libre	NO ₃ ⁻	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	
pH= 7,9		6,95	7,39	6,37	10,8	8,71
		5,52	6,05	6,17	9,37	7,37
		7,29	6,92	7,96	9,95	8,84
Solución-Lodo						
pH= 8,3	Cu	8,15	8,70	6,15	11,85	9,96
	ppdo			5,22		
	Zn	5,52	6,06	5,41	9,21	7,42
	Pb	7,66	7,40	7,92	10,32	9,21
	ppdo			7,12		
ppdo=precipitado						

Tabla 12: -Log C molar de las distintas especies de los metales en la solución luego de realizada la especiación en GEOCHEM, para carga de Lodo_{max}.

Análisis Global

En el sistema sólido/solución de KNO_3 tanto suelos y lodo liberan metales pesados a la solución, siendo la liberación de metales desde el sólido a la solución más rápida que la difusión de las soluciones entre celdas. A mayor cantidad de lodo aplicado mayor concentración de los metales.

La liberación de metales correspondiente a la carga mínima de Lodo (5 g) es equivalente a la de 10 g de suelo. De acuerdo al diseño experimental se produce un equilibrio del tipo



de modo que no necesariamente la liberación de metales se pueda asociar a las formas *Intercambiables* y *Sorbidas* de cada elemento, determinadas a través de la extracción secuencial.

En los sistemas sólido/solución-metales, al igual que en el ensayo con KNO_3 , la velocidad de adsorción de los metales al sólido es mayor que la difusión de las soluciones entre las celdas. Si bien los suelos liberan metales pesados, mantienen una alta capacidad de adsorción de éstos al enfrentar un medio de alta concentración. Así, la concentración de metales pesados aportados al medio se reduce sustancialmente. El lodo, por su parte mantiene una capacidad de adsorción (caso del Zn), pero el pH que alcanza el sistema provoca la reducción de concentración por precipitación.

En sistemas suelo-lodo no se alcanza el equilibrio en las 120 horas de agitación. Los metales liberados por el lodo pueden ser adsorbidos por el suelo, pero también se puede producir la precipitación de los metales dado que la

presencia de lodo modifica sustancialmente el pH del medio. En consecuencia se produce una acumulación por adsorción y precipitación.

Las especies adsorbidas pueden ser desplazadas del suelo en función de la concentración de las especies en solución (Ecuación [2]). La incorporación de cationes a través de agua de riego (principalmente Ca^{+2} , Na^{+}) o fertilizantes (K^{+} , NH_4^{+}) puede provocar el paso de los metales a la solución de suelos y su fácil disponibilidad para las plantas. Los metales pesados precipitados constituirán una fuente continua de liberación lenta. Esta situación puede ser potencialmente peligrosa en suelos ácidos como el suelo Collipulli; en el tiempo el suelo recuperará su pH normal, cambiando de $\text{pH}=7,5-8,3$ (por adición de lodo) a $\text{pH}=4,5$ (original del suelo) provocando una mayor *disolución-liberación* de metales acumulados como óxidos o hidróxidos.

- En la caracterización de los suelos Colina y Collipulli y lodo, se encontró que este último difiere bastante de los suelos especialmente en Conductividad Eléctrica y Carbono Orgánico.
- Las concentraciones de los metales pesados Cu, Pb, Zn y Cd encontradas tanto en el Lodo, como en los suelos, a través del fraccionamiento secuencial están por debajo de lo que establece el reglamento. Sin embargo, el Ni en el suelo Collipulli sobrepasa la Norma. Por lo tanto, el lodo puede ser aplicado al suelo Colina.
- En los equilibrios de sólido/ KNO_3 0,5 M, se observa que tanto los suelos como el Lodo tienden a liberar metales a la solución, aunque la concentración de metales pesados en los ensayos realizados con lodo, supera a los ensayos realizados con los suelos.

- Los suelos tienden a adsorber metal en gran magnitud cuando son sometidos a una carga de metales. Por lo tanto podrían tener un efecto dual, liberador y fijador de metales.
- Al aplicar lodo a los suelos Colina y Collipulli, los metales tenderían a quedar inmovilizados, ya sea por mecanismos de adsorción y/o de precipitación. Por lo tanto el impacto que ejerce la aplicación de lodos residuales de origen doméstico a los suelos estudiados, es la acumulación de Cu, Pb y Zn en los suelos colina y Collipulli.

BIBLIOGRAFÍA

1. Anteproyecto de Reglamento para el Manejo de Lodos no Peligrosos Generados en Plantas de Tratamiento de Aguas. 2000.
2. Besoain, E., González, S. y Saéz, C. 1984. Mineralogía de las arcillas de algunos suelos de la zona central de Chile con exclusión de los suelos de cenizas volcánicas: origen, alteración, distribución. Soc. Chilena de la Ciencia del Suelo, 4:31-65.
3. Candelaria, L. and Chang, A. 1997. Cadmium activities, solution speciation and solid phase distribution of Cd in Cd(NO₃)₂ and sewage sludge-treated soil systems. Soil Science 62, 10:722-732.
4. Chang, A. and Asano, T. 1993. Developing Human Health-Related Chemical Guidelines for Reclaimed Wastewater and Sludge Applications in Agricultura. World Health Organization.
5. CONAMA. 1994. Perfil Ambiental de Chile.
6. Elzinga, E. J., Van Grinsven, J. J. M. and Swartjes, F. A. 1999. General purpose freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. European Journal of Soil Science. 50:139-149.
7. Flores, P., Yañez, C., Vera, W., Arata, P. y Garcés, J. 2000. Usos del Lodo, proveniente de plantas de tratamiento de aguas servidas, en recuperación de suelos; Simposio Proyecto Ley Protección de Suelo, Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo, Valdivia, Chile, 14:201-203.

8. Mangada, E. y Morón, J. 1999. Cuadernos Divulgativos en Materia de Residuos: Los Lodos. Edición del Centro de Información y Documentación, Consejería de Ordenación del Territorio, Medio Ambiente y Vivienda, España.
9. Mella, A. y Kühne, G. 1985. Sistemática y Descripción de la Familias, Asociaciones y Series de suelos Derivados de Materiales Piroclásticos de la Zona Central-Sur de Chile. En, Suelos Volcánicos de Chile. J. Tosso, (Editor). Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA).
10. MOP. Ministerio de Obras Públicas, NCh 1333. Decreto N°867, de 1978. Requisitos de Calidad del Agua para Diferentes Usos.
11. Obrador, A., Rico, M. I., Alvarez, J. M. and Mingot, J. 1998. Mobility and extractability of heavy metals in contaminated sewage sludge-soil incubated mixtures. *Environmental Technology*, 19:307-314.
12. Oliveira, C., Marquez, V., Mazur, N., Velloso, A. y Amaral, N. 1998. Efecto de la aplicación de lodo de desagüe urbano enriquecido con Cd, Pb, Zn en el cultivo de arroz. XI Congreso Mundial de Suelos, Montpellier, Francia.
13. Parker, D., Norvell, W. and Ghaney, R. 1996. GEOCHEM-PC. A Chemical Speciation Program for IBM and Compatible Personal Computers. In, *Chemical Equilibrium and Reaction Models*. R. Loeppert, R., Schwab, P. And Goldberg, S. Editors. Soil Science Society of America, Inc, American Society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin, Usa.
14. Sadzawka, A. 1990. Métodos de Análisis de Suelos. Serie La Platina N° 16, INIA.
15. Seoáñez, M. 1998. Contaminación del Suelo: Estudios, Tratamiento y Gestión. Ediciones Mundi-Prensa.
16. Sposito, G., Lund, L. J. and Chang, A. C. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*. 46:260-264.

17. Sposito, G. and Mattigod, S.V. 1980. GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solution and other natural water systems. Kearney Found. Soil Sci., Univ. Of California, Riverside.
18. Ure, A., Quevauviller, PH., Muntau, H., and Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the comission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analitical Chemistry*. 51:135-151.
19. Walter, I. and Cuevas, G. 1999. Chemical fractionation of heavy metals in a soil amendes with repeated sewage sludge aplication. *The Science of the Total Environmet*. 226:113-119.
20. Zagal, M. A. 2000. Determinación de Nutrientes en Suelos Agrícolas y Aguas de Riego de la Comuna de Colina. Memoria de Técnico Universitario en Análisis Químico y Físico. Universidad de Santiago de Chile.

Espectrofotometría de Emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

La Espectrofotometría de Emisión Atómica es una herramienta muy útil para determinar la concentración de metales en diversas matrices. La técnica consiste en excitar los componentes de la muestra en átomos o iones elementales gaseosos; para ello se utilizan diversas fuentes de excitación como llama, chispa eléctrica o plasma. Luego de la excitación los atómicos o iónicos vuelven a su estado elemental y de esta manera liberan energía, emitiendo una señal a una longitud de onda característica. Cuando se utiliza plasma como fuente de excitación, la técnica es denominada como Espectrofotometría de Emisión Atómica con plasma acoplado inductivamente

N° de réplicas	2	
Flujo de Gases	Flujo Ar Plasma	15 (L/min)
	Flujo gas auxiliar (N ₂)	0.2 (L/min)
	Flujo de Ar Nebulizador	0.85 (L/min)
Potencia Radio Frecuencia	1300 (Watts)	
Visión del Plasma	Axial	
Tipo de aerosol del Plasma	Húmedo	
Bomba Peristáltica	Velocidad del Flujo de muestra	1.50 (mL/min)
	Tiempo de Succión rápida	15 (seg)
Lavado con HNO ₃ 2%	Después de cada muestra + tpo. extra si se exceden concentraciones límites.	
	Tiempo normal	25 seg
	Tiempo extra	10 seg
Procesamiento del Peak	Determinación de intensidad de la línea espectral	Area del peak
	Puntos por peak	7
Calibración	Blanco	HNO ₃ 2%
	Estándares	3 o 4
	Ecuación	Lineal, cálculo interno

Tabla A1: Condiciones de medición generales

La ventaja de utilizar plasma como fuente de excitación es que se logra una disociación eficiente gracias a que el plasma funciona a Temperaturas tan altas como hasta 10000 °C. Esto repercute en que se puedan lograr límites de detección del orden de 1-10 ppb. Además la configuración entre la posición de la llama y el detector (Axial o Radial) permite mejorar la obtención de espectros sin interferencia o mejores límites de detección para un elemento dado.

Para el análisis de Cu, Pb, Zn, Ni, y SO_4^{-2} (como S) se utilizó un ICP Perkin Elmer, modelo Optima 2000 DV, con autosampler modelo AS-93 plus. Las condiciones generales del equipo para la medición se resumen en la Tabla A1

Para la cuantificación se prepararon soluciones multiestándar a partir de sales de nitrato de cada elemento, mientras que el sulfato fue a partir de la sal de Li_2SO_4 . En la cuantificación de las muestras obtenidas en el fraccionamiento secuencial se prepararon 4 estándares de 0,1, 1,0, 10,0 y 100,0 mg/L. Por otra parte la concentración de los estándar preparados para la medida de las soluciones de equilibrio se resumen en la Tabla A2.

Posterior a la medición, fue necesario reprocesar los datos obtenidos, lo cual se pudo realizar gracias a que el equipo cuenta con un software que permite reprocesar las muestras luego de obtenidos los resultados, sin necesidad de una nueva medición.

En las muestras de fraccionamiento el reproceso consistió en eliminar uno de los estándar extremos (0,1 o 100 mg/L, según sea el caso), cuando la concentración de las muestras estaban muy alejadas del estándar.

Además, al igual que en las muestras de los equilibrios, es necesario hacer una corrección de la *Línea Base*, ya que en algunos casos, ésta estaba alejada del cero y por lo tanto se está sobrestimando el valor. Para la corrección de la línea base, se definen dos *Puntos de Corrección de la Base* (PCB), los que se posicionan según el elemento y el tipo de muestra; es decir, si es estándar o muestra. En el caso del estándar, la señal es ancha en la base y por lo tanto los PCB debían estar alejados del punto medio de la banda. Por otra parte las muestras en general, presentaban alguna señal de interferencia y por lo tanto los PCB deben posicionarse cerca de la longitud de onda de la señal. Es importante recalcar que sin el tratamiento de los datos, los resultados presentados en este trabajo estarían sobrestimados y por lo tanto las conclusiones aquí expuestas no tendrían sustentabilidad.

	Pb	Zn	Cu	SO ₄ ⁻²
STD 1	5,0	2,5	1,0	1200
STD 2	2,5	1,25	0,5	600
STD 3	1,25	0,75	0,25	300

Tabla A2: Concentración estándar para las muestras de equilibrio.

Elemento	Longitud de Onda (nm)	Corrección Espectral		
		Corrección de Fondo	1° punto de Corrección	2° punto de Corrección
Pb	220.353	2 puntos	-0.046	0.092
Cu	324.753	2 puntos	-0.081	0.047
Zn	213.650	2 puntos	-0.045	0.045
Ni	231.650	2 puntos	-0.007	0.000
S	181.975	2 puntos	-0.039	0.039

Tabla A3: Ejemplos de PCB para los distintos elementos.

Analito	Límite de Detección (ppb)
Pb	5
Cu	0,7
Zn	1,9
Ni	1,9
Cd	2
S	700

Tabla A4: Límites de Detección de los elementos estudiados por ICP-OES.