

UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



***ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE
LOS METALES Cu, Mn, Pb Y Zn EN LA CUENCA DEL RÍO MAIPO***

**Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado
de Magíster en Química y Memoria para optar al Título de
Químico por:**

LIDIA NATALIA MAURO NAVARRO

Director de Tesis: M. Cs. Sylvia V. Copaja

Santiago-CHILE

Junio 2014

*Dedicado a mis padres Jorge y Lidia, a mis hermanos, a mi
compañero Felipe Neira y a mis grandes amigos por el apoyo y
caríño dedicado en el transcurso de esta etapa.*

*“Hay hombres que luchan un día y son buenos
hay hombre que luchan un año y son mejores
Pero hay quienes luchan toda la vida
esos son los imprescindibles”*

(Bertolt Brecht)



Mi nombre es Lidia Natalia Mauro Navarro, nacida un 4 de Noviembre del 86 por accidente, mi familia la conforman mi padre Jorge Mauro, mi madre Lidia Navarro y mis hermanos Jorge, Tania y Mayra, además de mi esposo Felipe Neira.

Estudie toda mi enseñanza básica en un colegio municipal de la comuna la Granja (D-540), luego mi educación media la realicé en el colegio Alberto Blest Gana de la comuna de San Ramón, Ingrese a la Universidad de Chile Facultad de ciencias a la carrera de Licenciatura en ciencias con mención en Química el año 2006, egresando el año 2010, por mejores expectativas laborales decidí terminar la carrera impartida por la Facultad de ciencias Química y Farmacéutica para optar al título de Químico, ingresando el año 2011 y terminando este proceso en el año 2012, luego por inquietud ingresé al programa de Magíster en Química impartido por la misma facultad y universidad a fines 2012.

AGRADECIMIENTOS

Desearía agradecer, en primer lugar a la profesora Sylvia Copaja y al profesor Hector Bravo por recibirme en su laboratorio y poner a mi disposición con cariño las herramientas necesarias para la elaboración de este trabajo.

Agradezco también a David Véliz por su disposición y colaboración en este trabajo.

En segundo lugar a mis amigas Gigliola y Vesna (mis tramoyas) que estuvieron en todos los momentos incondicionalmente a mi lado y lo seguirán estando en otros procesos de mi vida, las quiero.

En tercer lugar desearía honrar los esfuerzos realizados por Jorge y Lidia mis padres, pilares fundamentales en mi vida, a mi padre por plantar la semilla de la química al explicar el concepto de volumen con una mitad de limón y un vaso con agua, a mi madre por ser la más seca al enseñarme a los doce años utilizando una “olla presión” y una taza de lentejas, el lado más acogedor de la química, agradecer a ellos por ser grandes contenedores y por darme su apoyo incondicionalmente, les agradezco inmensamente el cariño y la fe que han depositado en mí, los adoro.

De manera especial agradezco a mis hermanas por sus energías, sus risas, llantos y cariños, por su confianza y por ser mis guaguas y mis partner a la vez, las amo.

Amo y agradezco al hombre que ha caminado junto conmigo durante siete años de mi vida, Felipe, un compañero incondicional, mi arcoíris después de la tormenta, mi protector, mi apoyo, mi un millón de cosas buenas. Te todo.

Por ultimo agradecer al proyecto Fondecyt 1100341 y al proyecto U-apoya por el financiamiento de este trabajo.

Simplemente Gracias.....

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS	i
ÍNDICE DE TABLAS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
RESUMEN	Xiii
ABSTRACT	XV
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Aspectos Generales.....	1
1.2 Parámetros de la calidad del agua.....	5
1.3 Sales Solubles.....	7
1.4 Metales Pesados.....	7
1.4.1 Metales pesados en estudio.....	12
1.5 Sedimento.....	13
1.6 Estudios de Adsorción-Desorción.....	15
1.7 Procesos de Adsorción.....	18
1.8 Modelos de Adsorción	20
1.9 Hipótesis.....	21
1.9.1 Objetivo general.....	21
1.9.2 Objetivos Específicos.....	21
II. MATERIALES Y MÉTODOS	23
2.1 Preparación del Material.....	23
2.2 Muestreo de sedimentos.....	23
2.3 Tratamiento de muestra.....	24
2.4 pH y Conductividad (en el laboratorio).....	25

2.5 Textura de los sedimentos.....	25
2.6 Determinación de fósforo disponible o soluble.....	26
2.7 Determinación de carbono orgánico fácilmente oxidable.....	26
2.8 Medición del contenido de Carbono orgánico (total).....	27
2.9 Digestión de sedimentos para determinar metales pseudototales en un microondas de alta resolución.....	27
2.10 Sales solubles (extracto por saturación).....	28
2.11 Determinación de cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	28
2.12 Determinación de aniones CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	29
2.13 Determinación del tiempo de Equilibrio.....	30
2.14 Curvas de Adsorción	30
2.15 Desorción.....	31
2.16 Competencia entre metales.....	32
2.17 Estudio del efecto de la concentración de CO_3^{2-} y PO_4^{3-} sobre la adsorción de los cuatro metales en los sedimentos de dos sitios seleccionados de la cuenca del río Maipo.....	33
2.18 Análisis estadísticos.....	33
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
3.1 Caracterización Físico-Química de los sedimentos.....	35
3.2 Sales solubles.....	38
3.3 Concentración de metales pesados (fracción pseudototal) en los sedimentos de la cuenca del río Maipo.....	45

3.4 Determinación de los tiempos de equilibrio	46
3.5 Determinación de las isothermas de adsorción.....	54
3.6 Determinación del parámetro Kd.....	58
3.7 Desorción.....	59
3.8 Aplicación de los modelos de adsorción.....	60
▪ Modelo de Langmuir.....	60
▪ Modelo de Freundlich.....	62
3.9 Efecto de la concentración del CO_3^{2-} y PO_4^{3-} sobre la adsorción de los cuatro metales en los sedimentos de dos sitios seleccionados.....	71
▪ Efecto de la concentración de carbonato.....	71
▪ Efecto de la concentración del fosfato.....	73
3.10 Competencia entre metales.....	75
3.11 Análisis Estadísticos.....	83
▪ Cluster.....	83
▪ Pearson.....	84
▪ Análisis de componentes principales (ACP).....	86
IV. CONCLUSIONES.....	89
V. REFERENCIAS.....	92
ANEXOS	
Anexo 1.....	101
Anexo 2.....	105
Anexo 3.....	107

Anexo 4.....	109
Anexo 5.....	118
Anexo 6.....	124
Anexo 7.....	125
Anexo 8.....	130
Anexo 9.....	134

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Cuenca del río Maipo: Estaciones en estudio (afluentes)	4
Tabla 2: Selección y rango de los parámetros de calidad en la cuenca del río Maipo.....	6
Tabla 3: Niveles de referencia de calidad de sedimentos ($\mu\text{g g}^{-1}$) en Canadá (NWQMS, 2000).....	15
Tabla 4: pH, Conductividad eléctrica (mS m^{-1}) y fosforo disponible (mg kg^{-1}), porcentaje de carbono organico disponible y porcentaje de carbono total.....	35
Tabla 5: Textura.....	38
Tabla 6: Balance de masa para cationes.....	42
Tabla 7: Balance de masa para aniones.....	43
Tabla 8: Estudios de las cuencas realizados por la DGA.....	44
Tabla 9: Valores de ARE (error relativo), R^2 (coeficiente de correlación) y ecuación logarítmica para el metal Cu^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo.....	49
Tabla 10: Valores de ARE (error relativo), R^2 (coeficiente de correlación) y ecuación logarítmica para el metal Mn^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo.....	50

Tabla 11: Valores de ARE (error relativo), R^2 (coeficiente de correlación) y ecuación logarítmica para el metal Pb^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo.....	51
Tabla 12: Valores de ARE (error relativo), R^2 (coeficiente de correlación) y ecuación logarítmica para el metal Cu^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo.....	52
Tabla 13: Valores promedio calculados para el coeficiente de distribución (K_d) en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo.....	58
Tabla 14: Valores de K, b y R^2 para Cu^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo.....	60
Tabla 15: Valores de K, b y R^2 para Mn^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo.....	61
Tabla 16: Valores de K, b y R^2 para Pb^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo.....	61
Tabla 17: Valores de K, b y R^2 para Zn^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo.....	62
Tabla 18: nf y kf (pendiente e intercepto de Freundlich) para Cu^{2+}	64
Tabla 19: nf y kf (pendiente e intercepto de Freundlich) para Mn^{2+}	66
Tabla 20: nf y kf (pendiente e intercepto de Freundlich) para Pb^{2+}	68
Tabla 21: nf y kf (pendiente e intercepto de Freundlich) para Zn^{2+}	70

Tabla 22: Tabla de coeficientes de distribución (Kd) para los 6 sitios en la competencia entre Mn^{2+} - Pb^{2+}	77
Tabla 23: Isoterma de Freundlich para la competencia de metales entre Mn^{2+} - Pb^{2+}	78
Tabla 24: Tabla de coeficientes de distribución (Kd) para los 6 sitios en la competencia entre Cu^{2+} - Zn^{2+}	80
Tabla 25: Isoterma de Freundlich para la competencia de metales entre Cu^{2+} - Zn^{2+}	82
Tabla 26: Matriz de correlación de Pearson para la concentración total de los 4 metales y todos los factores de estudio en los 6 sitios de la cuenca.....	85

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Perfil químico en una columna de agua.....	2
Figura 2: Mapa geográfico de la cuenca del río Maipo.....	3
Figura 3: Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados.....	8
Figura 4: Influencia del pH sobre la adsorción de algunos metales sobre hidróxido de Fe.....	10
Figura 5: Regiones de estabilidad de las formas del Mn en función del Eh/pH.....	11
Figura 6: Diagrama de transferencias hidrodinámicas.....	14
Figura 7: Representación de los tipos generales de isothermas de adsorción	18
Figura 8: Representación de los 4 tipos fundamentales de las isothermas de adsorción	18
Figura 9: Clasificación de Brunauer de las isothermas de adsorción de gases sobre sólidos.....	19
Figura 10: Sitios de muestreo de sedimentos en la cuenca del río Maipo.....	24
Figura 11: Velocidad de sedimentación (método de la pipeta).....	26
Figura 12: Extracto de saturación.....	28

Figura 13: Metodología experimental para la obtención de las curvas de adsorción	31
Figura 14: Metodología experimental del procedimiento de la competencia entre metales.....	32
Figura 15: Esquema experimental para el estudio del efecto de adsorción de los cuatro metales seleccionados en presencia de carbonato y fosfato en dos sitios de la cuenca del río Maipo.....	33
Figura 16: Concentración de los cationes K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Na^+ en mgL^{-1} en los seis sitios	39
Figura 17: Cromatograma del estándar de $10 mgL^{-1}$ para los aniones CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}	40
Figura 18: Cromatograma del río Clarillo para los aniones CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} en mgL^{-1}	40
Figura 19: Concentración de CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} (mgL^{-1}) en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo.....	41
Figura 20: Concentración de metales (fracción pseudototal), Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} (μgg^{-1}) en los sedimentos de la cuenca del río Maipo.....	45
Figura 21: Tiempos de equilibrio: curvas de concentración del metal adsorbido Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} (mgg^{-1}) v/s tiempo de agitación (h) para los seis sitios de la cuenca del río Maipo.....	47
Figura 22: Curva teórica de Elovich de Cu^{2+} en el sitio <i>IM</i>	49

Figura 22: Curva teórica de Elovich de Mn^{2+} en el sitio <i>SFM</i>	50
Figura 24: Curva teórica de Elovich de Pb^{2+} en el sitio <i>IM</i>	51
Figura 25: Curva teórica de Elovich de Zn^{2+} en el sitio <i>Pñ</i>	53
Figura 26: Isotermas de adsorción de Cu^{2+} en los sitios <i>Cla</i> , <i>Mel</i> y <i>Pñ</i>	54
Figura 27: Isoterma de adsorción de Mn^{2+} en el sitio <i>Cla</i>	55
Figura 28: Isotermas de adsorción de Pb^{2+} en los sitios <i>Cla</i> , <i>SFM</i> y <i>Pñ</i>	56
Figura 29: Isotermas de adsorción de Zn^{2+} en los sitios <i>Cla</i> , <i>IM</i> , <i>Pñ</i> y <i>Pu</i>	57
Figura 30: Porcentajes de desorción de los metales Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en los sitios de la cuenca del río Maipo.....	59
Figura 31: Isotermas de Cu^{2+} , datos experimentales y curva ajustada de Freundlich en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo.....	63
Figura 32: Isotermas de Mn^{2+} , datos experimentales y curva ajustada de Freundlich en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo.....	65
Figura 33: Isotermas de Pb^{2+} , datos experimentales y curva ajustada de Freundlich en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo.....	67
Figura 34: Isotermas de Zn^{2+} , datos experimentales y curva ajustada de Freundlich en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo.....	69
Figura 35: Gráficas del efecto de concentración del carbonato en los sedimentos de <i>Cla</i> y <i>Mel</i>	71

Figura 36: Gráficas del efecto de concentración del fosfato en los sedimentos de <i>Cla</i> y <i>Mel</i>	73
Figura 37: Isotermas de adsorción de la competencia entre los metales Mn^{2+} - Pb^{2+} en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo.....	76
Figura 38: Isotermas de adsorción de la competencia entre los metales Cu^{2+} - Zn^{2+} en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo.....	79
Figura 39: Análisis de jerarquía (Cluster).....	83
Figura 40: Análisis de componentes principales (ACP): (a) ACP correlaciones entre concentración de metales y factores fisicoquímicos del entorno (pH, CE, P y %C); (b) se incluyen los sitios.....	87

RESUMEN

Actualmente el recurso hídrico se ve afectado por numerosos contaminantes tanto compuestos orgánicos como inorgánicos entre ellos destacan los metales pesados, sus fuentes son: minería, agricultura, industrias, entre otros.

El río Maipo ubicado en la Región Metropolitana, Chile, es la cuenca hidrográfica utilizada en mayor porcentaje para riego y agua potable, entre otros usos. Muchas de las industrias aledañas a esta cuenca vierten sus riles, contaminándolas y aumentando las concentraciones de los límites máximos permitidos para algunas especies, es por ello la importancia de determinar la calidad de estas aguas a partir de los sedimentos, que actualmente están siendo utilizados como indicadores medioambientales para evaluar la magnitud de contaminación en un sistema acuático.

Los sedimentos están determinados por el tamaño de sus partículas ya que, la concentración de los metales asociados con la fase sólida se incrementa rápidamente con la disminución del tamaño de ellas.

La importancia del estudio de los metales pesados en sedimentos es que pueden producir efectos nocivos, graves, crónicos e inclusive letales a altas concentraciones, debido a que no son biodegradables y se acumulan en la cadena trófica. El grado de disponibilidad y toxicidad de un metal pesado en un sistema acuático depende de factores físicos y químicos en los sedimentos como: pH, Eh, CE, carbono orgánico, etc.

El estudio de adsorción-desorción de metales pesados es crucial en la propuesta de estrategias efectivas de mitigación, reducción o eliminación de estos en los sistemas naturales.

Es por esto que en este trabajo se propuso estudiar el proceso de adsorción-desorción de los metales pesados Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en sedimentos de seis afluentes del río Maipo (río clarillo (*Cl*), Isla de Maipo (*IM*), San Francisco de Mostazal (*SFM*), Peñaflo (*Pñ*), Melipilla (*Me*) y Puangue (*Pu*)).

Los resultados obtenidos indicaron que en los seis sitios los sedimentos presentan valores de pH levemente alcalinos, se determinó una salinidad en el sitio *Mel* moderadamente salino, un rango de porcentaje de carbono total de 1,4% (*Cla*) a 10% (*Mel*), además la concentración de los cuatro metales de la fracción pseudototal y la cuantificación de cationes por espectroscopía de absorción atómica (EAA) para los seis sitios indicó que Mn^{2+} y Ca^{2+} se encuentra en mayor concentración ($43,2-1.600 \mu g g^{-1}$) y ($2,9-154 mg L^{-1}$) respectivamente, los aniones cuantificados por cromatografía líquida de alta resolución de intercambio iónico (IE-HPLC) se encontró en mayor concentración SO_4^{2-} ($78,0-2.000 mg L^{-1}$).

El tiempo de equilibrio se obtuvo a las 48 h confirmándose al aplicar el modelo cinético de Elovich.

El estudio de los procesos de adsorción para los cuatro metales en general indicó que son procesos favorables, con el coeficiente de distribución (K_d) se determinó que los metales tienden a estar adsorbido y que Mn^{2+} presenta menor afinidad por los sedimentos de los seis sitios, siendo confirmado con los porcentajes de desorción (Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} menor al 1%, Mn^{2+} 15%). En cuanto a los modelos de adsorción aplicados, se obtuvo una mejor correlación para los cuatro metales y los seis sitios con el modelo de Freundlich.

El efecto de la concentración del CO_3^{2-} y PO_4^{3-} sobre la adsorción de los cuatro metales en sedimentos de dos sitios seleccionados *Mel* y *Cla*, indicó que a medida que aumenta la concentración de estos aniones aumenta el porcentaje de adsorción. El estudio de la competencia entre metales Cu^{2+} - Zn^{2+} y Mn^{2+} - Pb^{2+} indicó que los sedimentos muestran mayor preferencia en la adsorción por Cu^{2+} y Pb^{2+} .

Este comportamiento está relacionado con las propiedades de los metales como de las características físico-químicas del entorno, comprobados con los análisis estadísticos de Cluster, Pearson y análisis de componentes principales (ACP)

ABSTRACT

Currently the water resource is affected by numerous pollutants among them the herbicides, pesticides and heavy metals, their sources are: mining, agriculture, fossil, forest fuels, etc.

The Maipo River located in the Metropolitan Region, Chile, the watershed is used in higher percentage for irrigation and drinking water, among other uses. Many of the industries surrounding this basin discharge their liquid waste, contaminating and increasing concentrations of the maximum allowable limits for some species, it is therefore important to determine the quality of these waters from sediments, which are currently being used as environmental indicators to assess the extent of contamination in an aquatic system.

The pellets are determined by the size of its particles, the concentration of metals associated with the solid phase increases rapidly with decreasing size of them.

The importance of the study of heavy metals in sediments is that they can produce harmful, serious, chronic and even lethal effects at high concentrations, because they are not biodegradable and accumulate in the food chain. The degree of availability and toxicity of a heavy metal in an aquatic system depends on physical and chemical factors in the sediments, such as pH, Eh, EC, organic carbon, etc.

The study of adsorption-desorption of heavy metals is crucial in the proposed effective mitigation strategies, reduction or elimination of these natural systems.

That is why in this work was to examine the process of adsorption-desorption of heavy metals Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in sediments six tributaries of the Maipo River (river Clarillo (*Cl*), Isla de Maipo (*IM*), San Francisco de Mostazal (*SFM*), Peñaflores (*Pñ*), Melipilla (*Me*) and Puangue (*Pu*)).

The results showed that in the six sediment sites have values slightly alkaline pH, salinity in the range of drinking water except *MeI* site (moderately saline), a range of percentage of total carbon of 1,4% was determined (*Cl**a*) to 10 % (*MeI*) plus the concentration of the four metals pseudototal fraction and quantification of cations by atomic absorption spectroscopy (EAA) for the six sites indicated that Mn^{2+} and Ca^{2+} is found in higher concentration ($43,2-1.600 \mu g g^{-1}$) and ($2,9$ to $154 mg L^{-1}$) respectively, anions quantified by liquid chromatography high resolution ion exchange (IE- HPLC) was found in higher concentration SO_4^{2-} ($78,0-2.000 mg L^{-1}$).

The equilibration time was obtained at 48 h was confirmed by applying Elovich kinetic model.

The study of adsorption processes for the four metals in general indicated that are favorable processes, the distribution coefficient (K_d) was determined that metals tend to be adsorbed and Mn^{2+} has a lower affinity for the six sediments, confirming the desorption percentage (Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} less than 1%, Mn^{2+} 15 %). Models applied Freundlich and Langmuir adsorption, a better correlation for the four metals and six sites in Freundlich was obtained.

The effect of the concentration of the CO_3^{2-} and PO_4^{3-} adsorption on metals four two sediments (sites) selected *MeI* and *Cl**a* indicated that with increasing concentration of these ions increases the rate of adsorption. The study of competition between metals $Mn^{2+}-Pb^{2+}$ and $Cu^{2+}-Zn^{2+}$ sediment have indicated that most preferred in the adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} .

This behavior is related to the properties of metals and on the physical - chemical characteristics of the environment, checked with statistical analysis Cluster, Pearson and principal component analysis (PCA).

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Aspectos generales

El planeta tierra contiene 1,4 millones de kilómetros cúbicos de agua, de las cuales cerca del 97,4 % es agua de mar, aproximadamente un 2,5% de esta agua permanece congelada en casquetes polares y glaciares, y solo un 0,01% es utilizado para el consumo humano, por lo mismo es que los economistas del siglo XVIII han considerado el agua como un recurso ilimitado, por ello, hoy existe la preocupación por una administración de los recursos hídricos de manera equitativa, sostenible y ética. Así la discusión sobre el agua ha cambiado el concepto de “recurso” al de “sistema hídrico”. El agua significa hoy en día vida, trabajo, energía y salud.

Los sistemas fluviales son muy importantes como fuentes de recursos naturales y representan una riqueza considerable para diversas actividades, por lo que el conocimiento de las características físicas y químicas del sistema hídrico: agua-sedimento, es relevante para determinar su comportamiento (Figura 1). En la zona de la interfase agua-sedimento se llevan a cabo reacciones de liberación de diversas especies químicas mediante diferentes reacciones como: ácido-base, oxidación-reducción, precipitación (pp↓), complejación, desorción, entre otras. El conocer los procesos que se efectúan en esta zona, permitirá determinar la existencia de diversas especies químicas en las formas oxidadas o reducidas, precipitadas o complejadas, lo que determinará su movilidad hacia la columna de agua. (Ramírez-Elias y col, 2005)

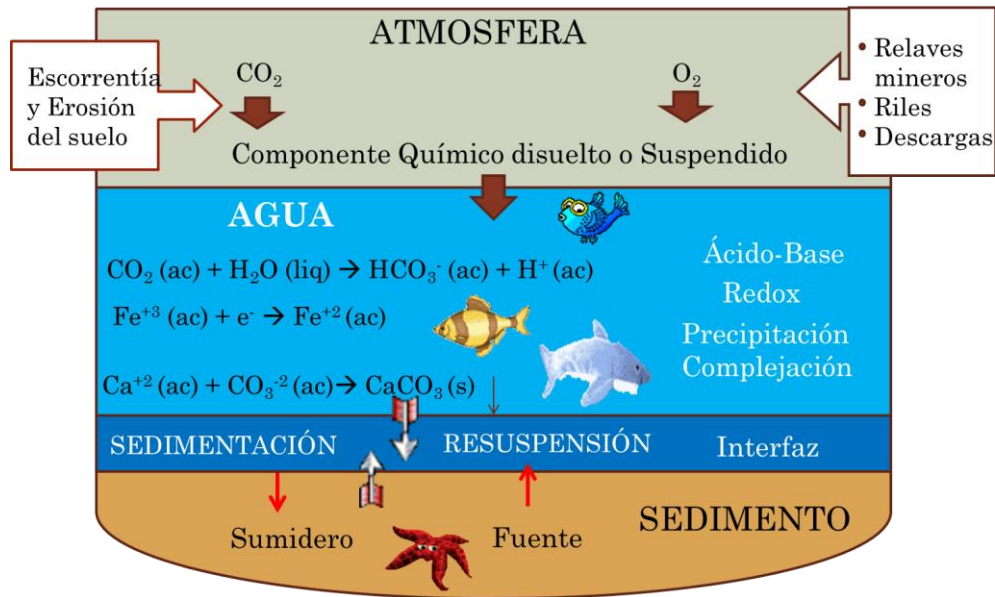


Figura 1: Perfil químico en una columna de agua

El crecimiento demográfico, la industrialización y la concentración urbana, contribuyen al deterioro del medio ambiente donde la calidad de este ha ido empeorando progresivamente. Analizar o conocer el estado de la calidad del agua es un tema de gran interés debido a que el uso de los sistemas hídricos se ha ido masificando, donde las mayores demandas siguen siendo sus usos en agua potable, riego, así como en la generación de electricidad.

La calidad del agua superficial está condicionada en Chile por algunas características de los sistemas hidrográficos, como son:

- ✓ La distribución heterogénea espacial de la población y actividad industrial, concentrada principalmente en la Región Metropolitana, Valparaíso-Viña del Mar y Concepción.
- ✓ El aumento de actividades mineras, agrícolas e industriales.

El Río Maipo es la principal hoya hidrográfica de la Región Metropolitana, sus aguas provienen tanto de precipitaciones invernales como de deshielos cordilleranos. Esta cuenca hidrográfica abarca prácticamente la totalidad del territorio de la Región Metropolitana y parte de la V y VI Regiones, drenando una

superficie de 15.304 Km² y con una longitud de 250 Km (Figura 2), siendo la principal fuente de agua de la Región Metropolitana, atendiendo alrededor del 70% de la demanda actual de agua potable y cerca de un 90% de las demandas de regadío, además de otros usos de la cuenca como utilización de los caudales de estas aguas para centrales hidroeléctricas.



Figura 2: Mapa Geográfico de la cuenca del río Maipo (línea roja)

Esta cuenca, posee una alta concentración de habitantes e industrias, pasando por doce de las localidades más pobladas, en donde la gran mayoría de estas y por las condiciones del terreno, son utilizadas para cultivos, viñas, ganadería, etc. De estas localidades aledañas a la cuenca del río Maipo, seis afluentes serán utilizados para el estudio de metales pesados en sedimentos (Tabla 1) correspondientes a: Clarillo (*Cla*), Isla de Maipo (*IM*), San Francisco de Mostazal (*SFM*), Peñaflores (*Pñ*), Melipilla (*MeI*) y Puangue (*Pu*). (Gobierno de Chile, Diagnostico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivo de calidad, 2004)

Tabla 1: Cuenca del río Maipo: Estaciones en estudio (afluentes)

Sitios	*Coordenadas	observaciones
Rio Clarillo (Cla)	33°36`21"S; 70°54`33"O	Reserva natural, Turismo, abastece el riego de los agricultores del valle de Pirque.
Isla de Maipo (IM)	33°44`58" S; 70°53`26"O	Se sustenta de actividades agrícolas y ganaderas.
San Francisco de Mostazal (SFM)	33°58'19"S; 70°42'56"O	Se sustenta de actividades vinícolas y agrícolas.
Peñaflor (Pñ)	33°35`51"S; 70°53`37"O	Se sustenta de industrias papeleras, calzado y la exportación de productos frutícolas.
Melipilla (Mel)	33°42`49"S; 71°12`39"O	Se sustenta de Industrias, ganadería y agricultura.
Puangué (Pu)	33°15'25"S; 71°8'27"O	Se sustenta de la agricultura y de los criaderos de cerdo.

Las *Coordenadas son registradas por GPS y corresponden a la toma de muestra del sedimento

1.2 Parámetros de calidad de las aguas

La contaminación puntual a causa de los residuos industriales líquidos (riles) de los establecimientos industriales en la cuenca del río Maipo, han generado un significativo deterioro de la calidad de las aguas de los cursos superficiales, en un principio, estos caudales eran capaces de soportar las cargas contaminantes que a los ríos se vertían, pero dado el aumento de asentamientos urbanos a sus riberas, es que se incrementó notablemente los vertidos a estos cauces y en consecuencia los cursos fluviales perdieron su capacidad de autodepurarse, estos cursos sin un tratamiento adecuado no logran disminuir la concentración de parámetros tan importantes e influyentes en la calidad del agua como son los sólidos disueltos, suspendidos y sedimentables.

Los sedimentos constituyen un material fundamental para conocer el grado de contaminación de una determinada zona, sin embargo en Chile, no existe una normativa frente a la calidad de los sedimentos, pero si se establecen valores máximos permitidos en las aguas superficiales de los sistemas fluviales.

Estudios de la cuenca del río Maipo realizados por la dirección general de aguas (DGA), establecen valores máximos y mínimos de todos los parámetros definidos para un análisis de calidad de agua, estos datos han sido organizados en la siguiente tabla.

Tabla 2: Selección y rango de los parámetros de calidad en la cuenca del Río Maipo.

Parámetros	Unidad	Fuente	Mínimo	Máximo	Selección obligatorio
Fisicoquímicos					
CE	μS/cm	DGA	13,1	2478	Sí
pH		DGA	6,2	9,4	Sí
Oxígeno Disuelto	mg/L	DGA	6,1	17,1	Sí
DBO₅	mg/L	MOP-CADE	1,1	265	No/sí *
METALES ESENCIALES					
Boro (B)	mg/L	DGA	0,01	<1	No
Cobre (Cu)	μg/L	DGA	<10	3830	Sí
Cromo (Cr)	μg/L	DGA	<10	720	Sí
Hierro (Fe)	mg/L	DGA	<0,01	90,6	Sí
Manganeso (Mn)	mg/L	DGA	<0,01	10,5	Sí
Molibdeno (Mo)	mg/L	DGA	<0,01	0,07	Sí
Níquel (Ni)	μg/L	DGA	<10	40	No
Selenio (Se)	μg/L	DGA	<1	<1	No
Cinc (Zn)	mg/L	DGA	<0,01	1,5	Sí
METALES NO ESENCIALES					
Aluminio (Al)	mg/L	DGA	<0,01	87	Sí
Arsénico (As)	mg/L	DGA	<0,001	0,19	Sí
Estaño (Sn)	μg/L				No
Mercurio (Hg)	μg/L	DGA	<1	<1	No No
Plomo (Pb)	mg/L	DGA	<0,01	0,24	Sí

Si : Es obligatorio el medir este parámetro fisicoquímico o el metal.

No: No es obligatorio medir este parámetro fisicoquímico o el metal.

*Dependiendo de la necesidad de considerarlo en algún estudio.

1.3 Sales solubles

Tal como se observa en la Tabla 2, existe un parámetro importante y obligatorio para determinar la calidad de las aguas superficiales en los cursos de un sistema fluvial, y este es, la conductividad eléctrica (CE), que es directamente proporcional a la concentración de sales solubles.

En un sistema acuático se disuelven numerosas sales y sustancias de acuerdo a sus solubilidades, la presencia de diferentes estructuras geológicas y factores antropogénicos, son hoy en día, una fuente de iones disueltos, algunos de estos se encuentran de manera mayoritaria con respecto algunos elementos que se encuentran a niveles trazas (como metales pesados), estos son: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . (Medrano W., 2001)

El estudio de las sales solubles es importante debido a que son fácilmente movilizables desde el sedimento y es más probable (fácil) que pasen a la columna de agua, además estos iones afectan directamente en la fuerza iónica del sistema, fenómeno que influye en la adsorción, por lo demás existe la posibilidad de que iones como Na^+ , K^+ y Ca^{2+} u otros, entren a competir por los sitios de adsorción del sedimento, es por ello que es necesario tener presente la concentración inicial de estas sales, y así tener un registro del fenómeno completo en un ambiente natural.

1.4 Metales pesados

No existe una definición universal sobre los metales pesados, sin embargo se considera que son aquellos que presentan una densidad ≥ 5 g/mL, tienen la particularidad que presentan un número atómico mayor a 20 en la tabla periódica, excluyendo a los metales alcalino y alcalino-térreos, cuya abundancia además en la corteza terrestre no supera el 0,01 %, estos metales pueden provenir de origen litogénico o antropogénico, donde las vías principales (Figura 3) de entrada al medio acuático son: la atmosférica (quema de combustibles fósiles), vía terrestre

(lixiviación de residuos sólidos) y la directa (aguas residuales industriales y domésticas), estos metales pueden clasificarse como esenciales y no esenciales, entre ellos destacan los oligoelementos como: As, Co, Cr, Cu, Fe, Se y Zn, y sin función biológica, como: Al, Cd, Hg, Pb, Sb. Aun cuando el As no es considerado un metal pesado, sino un metaloide, se incluye en esta clasificación.

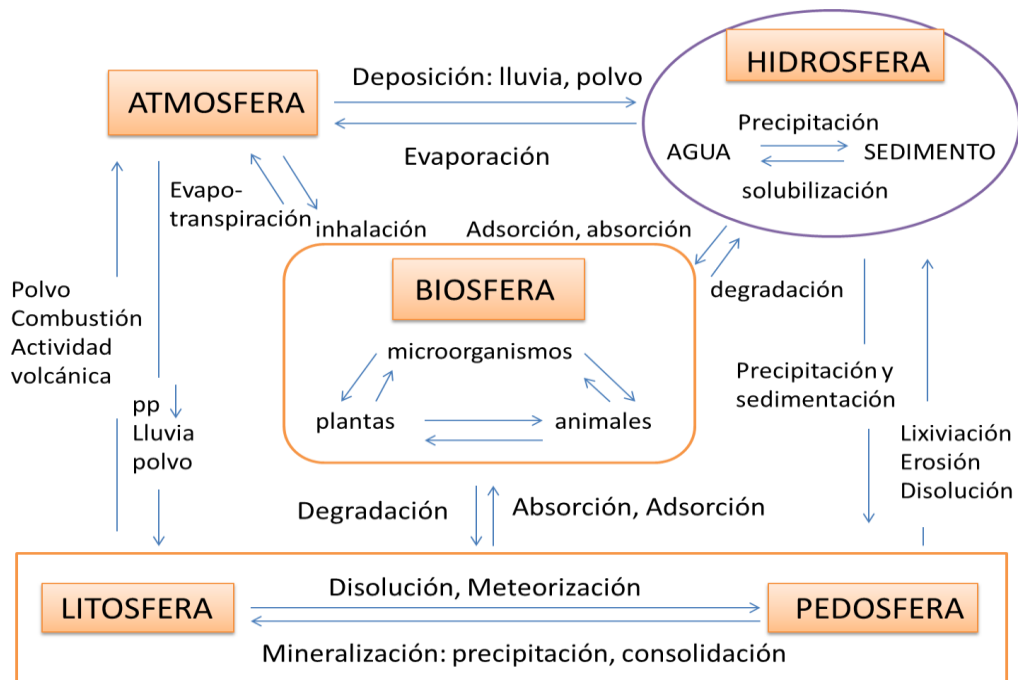


Figura 3: Ciclo biogeoquímico general de los metales pesados

La importancia que tiene el estudio de los metales pesados en aguas y sedimentos, es por su elevada toxicidad (dependiendo de la concentración), alta persistencia y rápida acumulación en los seres vivos, estos elementos no son fácilmente eliminados en los ecosistemas acuáticos, puesto a que no son biodegradables, además, los metales pesados se acumulan en los tejidos a través de la cadena alimentaria, la cual tiene a los seres humanos como último destino (Gamze Turan N. y col, 2011). El grado de toxicidad y disponibilidad de los metales pesados en el ambiente acuático depende de variados procesos físicos (difusión molecular, advección y turbulencia) y químicos (adsorción-desorción,

precipitación, entre otros) además de procesos biológicos como la bioacumulación o bioconcentración (Edeltrauda H y col, 2012).

Numerosos investigadores coinciden en que más del 90% de la carga metálica de una corriente fluvial se halla en las partículas en suspensión del agua y en los sedimentos (Chira J, 2011), estos estudios además revelan que los metales en los sedimentos se pueden encontrar en diferentes fracciones del sedimento fluvial, sin embargo una característica particular de los metales es que se encuentran asociados a la fracción más fina del sedimento correspondiente a un tamaño menor a 63 μm (Yinxian S y col, 2011), esta afinidad de los metales por esta fracción se explica por la gran superficie de contacto y por la adsorción que se produce facilitando el transporte del contaminante hacia la columna de agua (A. Ghaeey col, 2012).

En los sedimentos se puede realizar dos tipos de determinaciones para los metales pesados, la primera consta en cuantificar la concentración total y la otra es la especiación o estudio de las diferentes formas química en la que se encuentra el metal (M. J. Sola, 2011), pueden estar como: iones intercambiables, unidos a la fase residual, ligados a carbonatos, asociados a óxidos de hierro, manganeso y Aluminio, o también, adherido a la materia orgánica (Turner A y col, 2004, Copaja y col 2014). La fracción del metal más móvil (como ión intercambiables y ligada a carbonato), representa un riesgo en la contaminación debido a la liberación de estos a las aguas bajo condiciones naturales (G. Bartoli y col, 2012).

Las diferentes especies de metales tienen un comportamiento distinto con respecto a la removilización y a la disponibilidad, los factores físico-químicos que afectan una posible acumulación de estos son el pH, conductividad eléctrica (CE), potencial Redox (Eh) y el contenido de carbono orgánico (Zhang Z y col, 2011).

pH: Controla los procesos químicos y biológicos en un sistema natural al determinar el grado de acidez, la mayoría de los metales tiende a estar más disponibles en medio ácido (Figura 4), generándose además una degradación de

la materia orgánica y consecuente solubilización de los metales afectando a la especiación química y movilidad química (Zhang Z y col, 2011; Galán E y col, 2008).

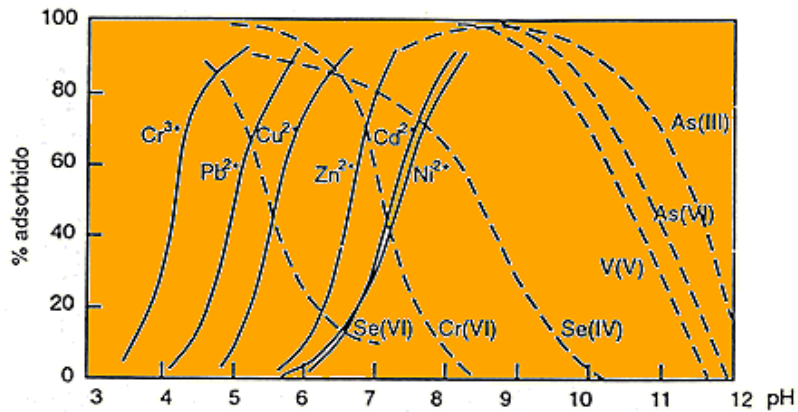


Figura 4: Influencia del pH sobre la adsorción de algunos metales sobre hidróxido de Fe

CE: Es directamente proporcional a la concentración de sales disueltas, una elevada concentración de metales genera la liberación de estos hacia la columna de agua. Una de las sales más importantes que contribuyen a la conductividad son Na^+ y Ca^{2+} que pueden reemplazar a metales pesados en lugares de intercambio catiónico y el Cl^- y SO_4^{2-} pueden formar compuestos más estables con metales tales como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Hg^{2+} , conformando sales y contribuyendo a un pH alcalino (Galán E y col, 2008).

Eh: El potencial de oxidación-reducción de un ambiente dado, influye sobre los fenómenos de especiación metálica (Figura 5), midiendo la tendencia de los metales a estar oxidados o reducidos. A altos valores de potenciales genera condiciones oxidantes y por lo contrario si los valores son pequeños, se generan ambientes reductores. Los metales ligados a hidróxidos se movilizan a bajos potenciales, encontrándose más disponibles y con eso podría influir en el proceso de adsorción del metal (Förstner U, 1990).

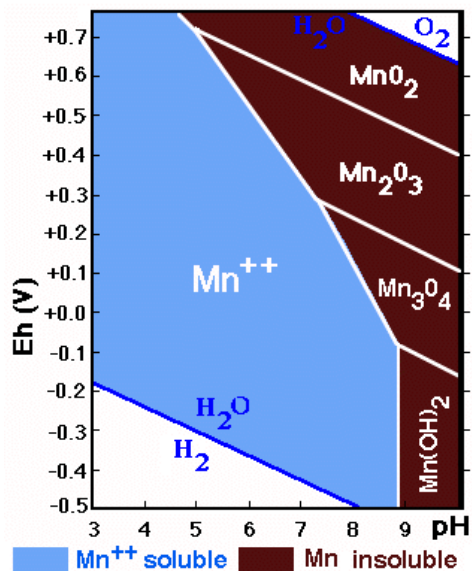


Figura 5: Regiones de estabilidad de las formas del Mn en función del Eh/pH

Carbono Orgánico: Las reservas de materia orgánica dentro de los sistemas acuáticos incluyen la materia orgánica disuelta (MOD) y la materia orgánica particulada (MOP), así como la del carbono orgánico en los sedimentos (Goñi M y col, 2003). La adsorción y desorción son procesos fundamentales que controlan el destino y transporte de los contaminantes orgánicos no polares o poco polares en los sedimentos, sobre todo si éstos tienen altos contenidos de carbono. La velocidad y equilibrio de tales procesos están en función de los tipos y proporciones del carbono orgánico en los sedimentos en las fracciones de arena, limo y arcilla (Turner A y col, 2004).

Las sustancias húmicas inducen la formación de complejos interactuando con la arcilla, iones metálicos, óxidos e hidróxidos, conformando coloides con los metales reteniéndolos de forma temporal, estando susceptibles a su solubilidad, disponibilidad y dispersión. (Ying Li y col, 2010)

1.4.1 Metales pesados en estudio

Principalmente las características de los cuatro metales en estudio son:

Cu: Como fuente natural se encuentra como: sulfuro de Cobre (CuS_2), Calcopirita (CuFeS_2) y drenaje de minas. En su fuente antropogénica se encuentra en la minería, industrias, tratamiento de la madera, pirometalúrgica, plaguicidas, residuos, etc. Cu y sus derivados disueltos en el agua son extremadamente tóxicos a altas concentraciones, sobre todo a pH bajo y déficit de carbonatos (Y. Prasanna y col, 2010; N. Gamze y col, 2011).

Mn: Manganeso es un metal duro, refractario y bastante reactivo de color blanco, en muchos de sus estados tiende a formar compuestos muy coloridos. Es el duodécimo elemento más abundante en la corteza terrestre, se presenta en minerales de la forma de pirolusita (MnO_2), psilomelana ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), braunita ($3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$), rodonita (MnSiO_3), rodocrosita (MnCO_3) etc. (lenntech 2012).

Pb: Plomo es quizás uno de los elementos metálicos más estudiados, debido a que es tóxico por ingestión y por inhalación. En sedimentos, los minerales silicatos, feldespatos y magnetitas son sumideros de cinc. Es un metal poco móvil y tiende a adsorberse en la zona no saturada de los ríos, en las arcillas y la materia orgánica. Las fuentes esenciales de incorporación a los cuerpos de agua son las fundiciones, tuberías, plásticos y pinturas (Edeltrauda H y col, 2012; Muñoz G, 2012).

Zn: Es un elemento esencial y beneficioso a bajas concentraciones para el crecimiento humano, puro es de color blanco azulado, lustroso y moderadamente duro, es dúctil y maleable, pudiéndose enrollar y tensar. Es uno de los elementos menos comunes y forma parte de la corteza terrestre en un 0,012 %. Su principal mineral es la blenda (ZnS), marmatita ($(\text{ZnFe})\text{S}$).

1.5 Sedimento

La sedimentación corresponde al proceso por el cual el sólido en movimiento se deposita por gravedad, el material es transportado por una corriente de agua, que se deposita en el fondo de un río, canal artificial, o dispositivo construido especialmente para tal fin. Los vientos, las precipitaciones y cambios de temperatura son algunos de los factores vinculados al desarrollo de sedimentos (Informe DGA, 2008).

El proceso de sedimentación puede ser benéfico, cuando se piensa en el tratamiento del agua (potabilización), o perjudicial, cuando se piensa en la reducción del volumen útil de los embalses, o en la reducción de la capacidad de un canal de riego o drenaje.

El sedimento proviene de origen natural o antropogénico, por lo que su composición dependerá de los materiales que lo originan, lo fundamental es que este puede ser un parámetro para la calidad de las aguas, debido a que presenta una propiedad de adsorber componentes disueltos, inmovilizando por ejemplo metales pesados, pesticidas, herbicidas, entre otros contaminantes (González G, 2011).

La movilidad de los metales pesados dependerá de los procesos físicos, químicos, biológicos e hidrodinámicos (Figura 6) lo cual estará influenciado por el intercambio de masa de la interfaz sedimento-agua. La transferencia de masa entre los sedimentos del lecho y la columna de agua y su posterior mezcla en el campo de flujo, es cuantificada a través de dos parámetros característicos, el primero correspondiente al coeficiente de transferencia de masa y el otro al tiempo de mezcla vertical.

El movimiento de los sedimentos en los ríos provoca que estos se depositen en el fondo o se encuentren en suspensión, la carga en suspensión transportada de un río depende de: 1) del relieve, de la extensión y de la geología de la cuenca de drenaje. 2) del caudal, clima y de la vegetación. 3) de la presencia de lagos a lo largo de su curso (A. Palanques, 2010). Los sedimentos en suspensión están

constituidos por las partículas más finas mantenidas en suspensión por los remolinos de la corriente y sólo se asientan cuando la velocidad de la corriente disminuye, o cuando el lecho se hace más liso o la corriente descarga en un pozo o lago. Existe un tipo intermedio de movimiento en el que las partículas se mueven aguas abajo dando rebotes o saltos, a veces tocando el fondo y a veces avanzando en suspensión hasta que vuelven a caer al fondo (Informe DGA, 2008).

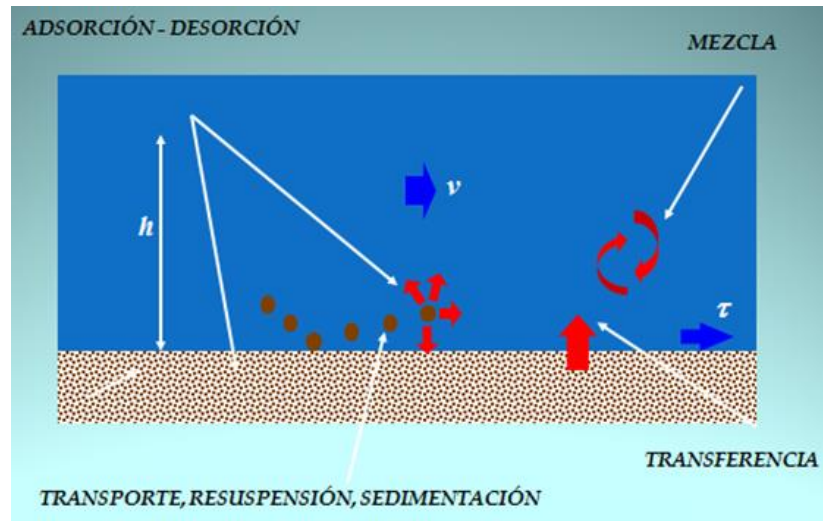


Figura 6: Diagrama de transferencias hidrodinámicas

Los sedimentos pueden actuar como portadores de especies químicas a la columna de agua y es importante evidenciar el grado de contaminación provocado al paso del tiempo y los impactos que generan al medio, cualquier tipo de elemento o contenido en los sedimentos (E. Jho y col, 2011).

Existen variadas agrupaciones que están encargadas en generar normas de calidad para aguas y sedimentos, incluyendo la Agencia Medioambiental del Reino Unido y los EE.UU. Agencia de Protección Ambiental (EPA), entre otras, sin embargo, en la actualidad Chile no cuenta con una normativa específica de los sedimentos fluviales sobre los niveles permitidos de metales pesados, como Holanda, estados Unidos y Canadá, que disponen de una legislación, debido a esto es que se utilizará la norma de Canadá, que establece puntos de referencia

de acuerdo al efecto biológico que generan los metales pesados en los sistemas acuáticos, estos niveles se relacionan con los límites de toxicidad de los cuales los organismos bentónicos y la biota en general se ven afectadas hasta llegar a los umbrales nocivos, los que generan efectos graves y letales. Para resumir los niveles de concentración para el contenido de metales en sedimentos se indicarán en la siguiente tabla (González G, 2011).

Tabla 3: Niveles de Referencia de calidad de sedimentos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en Canadá (NWQMS, 2000)

METAL	EFFECTO LEVE $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	EFFECTO GRAVE $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Arsénico	6	33
Cromo	26	110
Hierro	2	4
Manganeso	460	1100
Níquel	16	75
Cadmio	0,6	10
Cobre	16	110
Plomo	31	250
Mercurio	0,2	2
Zinc	120	820

1.6 Estudios de adsorción-desorción

El estudio de los procesos de adsorción-desorción de metales pesados es crucial en la propuesta de estrategias efectivas de mitigación, reducción o eliminación de estos tóxicos en los sistemas naturales (N. Dali-youcef y col, 2006). La adsorción reduce la cantidad de metal de la columna de agua y lo almacena en

el substrato, la desorción lo devuelve a la columna de agua, donde pueden ocurrir la recirculación y la bioasimilación.

Los metales se pueden desorber del sedimento si el agua experimenta variaciones en la salinidad, potencial redox o pH (Couceiro F y col, 2007). Por esto, las características físicas y químicas controlan los procesos de adsorción y desorción de metales al y desde el sedimento.

El fenómeno de adsorción se da de forma natural en sistemas físicos, biológicos y químicos. Mediante el proceso de adsorción física las especies pueden adsorberse en varias capas consecutivas de una forma rápida y reversible, dependiendo básicamente de la naturaleza química de la especie adsorbida (Wanga X, Yu li, 2011).

La retención de metales pesados en sedimentos está determinada por dos procesos dominantes:

- 1.- El metal se adsorbe a la matriz del sedimento como ión fácilmente intercambiable.
- 2.- El metal se adsorbe con una alta afinidad a sitios específicos en la matriz del sedimento.

La adsorción específica, correspondiente al segundo punto, hace que el metal este fuertemente enlazado a la fase sólida del sedimento. Este tipo de reacción incluye la formación de complejos tanto de esfera interna como de esfera externa, precipitación superficial e incorporación de iones del metal pesado en la estructura mineral del sedimento (Seuntjens y col, 2001). Por otro lado, no todos los contaminantes adsorbidos pueden ser desorbidos, es decir la reacción no es totalmente reversible, esto comúnmente se refiere como histéresis de adsorción-desorción, la cual es gobernada por la estabilidad de los complejos superficiales y por el tipo de adsorción ocurrida.

En la ecuación (1), $\equiv\text{SOH}$ representa la cantidad de sitios de adsorción de la superficie del sólido no ocupados; R es la cantidad en la solución del ión que es

sorbido; y $\equiv\text{SOHR}$ es la cantidad de sitios ocupados por el ión sorbido en la superficie del sólido.



Generalmente, la adsorción y movilidad de los metales pesados en sedimento se relaciona a través de un coeficiente de distribución (K_d) que se define por la distribución de las concentraciones del adsorbato:

$$K_d = C_s/C_e \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde C_s es la concentración analítica del ión sorbido en la fase sólida y C_e es la concentración analítica del adsorbato en la solución, por tanto K_d indica la capacidad de un sedimento por retener un contaminante (metales pesados) y que puede llegar a ser removilizado a la fase líquida (Alumaa y col, 2001).

Dicho coeficiente (ecuación 2) resulta de gran utilidad para comparar la capacidad de adsorción de diferentes materiales adsorbentes para un elemento en particular (Piwoni y Keeley, 1990; Alloway, 1995).

El fenómeno de adsorción generalmente se describe mediante curvas denominadas isotermas de adsorción que representan la cantidad de metal adsorbido por gramo de sedimento en función de la concentración en el equilibrio del adsorbato a una temperatura constante (Chantawong y col, 2003).

Los adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad. Los parámetros que afectan al sistema adsorbato-adsorbente para la adsorción de metales pesados en sedimentos son: *Tiempo de equilibrio*: (Fiol N, 2001). *Efecto del pH*: (Pagnanelli F, 2003). (Leiva S., 2011). *Efecto del medio iónico y Efecto de la concentración inicial de soluto*: (Xing W y col, 2012).

1.7 Procesos de adsorción

El proceso de adsorción de los solutos puede ser favorable o no descrito de manera general mediante la Figura 7, estas isothermas se describen mediante 4 tipos o clases fundamentales, descritas en 1984 por Sposito (Figura 8) y que fue adaptado en 1994 por McBride que se dividen en subgrupos, donde estos últimos se basan en las posibles formas de la zona superior de la curva (meseta) que describe la isoterma de cada soluto. (Rodríguez R y col, 2009)

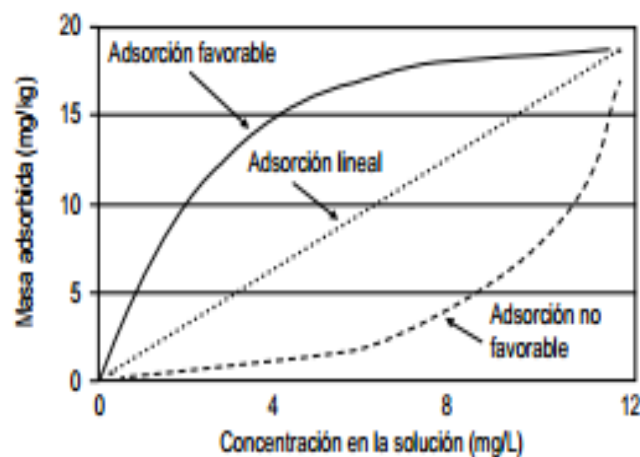


Figura 7: Representación de los tipos generales de isothermas de adsorción

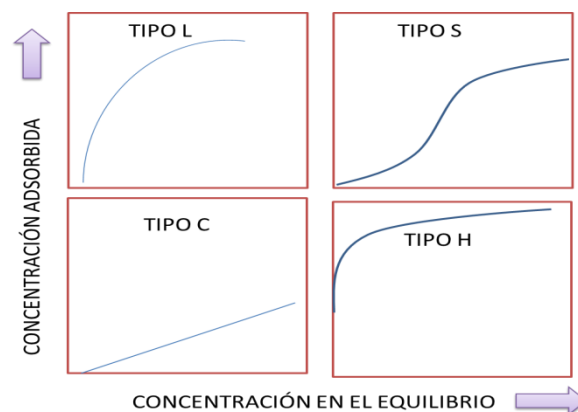


Figura 8: Representación de los 4 tipos fundamentales de las isothermas de adsorción

La curva tipo L describe una alta afinidad de adsorción entre adsorbato y adsorbente, y usualmente indica quimioadsorción. La curva tipo S describe una adsorción cooperativa, indicando que las interacciones adsorbato-adsorbato son más fuertes que las interacciones adsorbato-adsorbente, lo que favorece un agrupamiento de las moléculas de adsorbato sobre la superficie, es decir que hay una adsorción continua a pesar de alcanzar la saturación. La curva tipo C sugiere una afinidad relativa de las moléculas de adsorbato con el adsorbente, y es observada solo en el rango bajo de adsorción. La curva tipo H describe una muy fuerte quimiadsorción adsorbato-adsorbente, y principalmente se refiere a casos más extremos de la curva tipo L.

Estas clasificaciones se basan en la observación de las curvas, pero no se fundamentan sobre ecuaciones matemáticas, muchas veces estas curvas suelen ajustarse con modelos matemáticos de adsorción que permiten en forma cualitativa comparar las adsorciones de distintas especies, cuando son realizadas bajo las mismas condiciones de pH, concentración y temperatura.

Cuando estas isothermas suelen ajustarse a modelos matemáticos es que su clasificación pasan a ser de 5 tipos, catalogadas con números romanos. (Figura 9) (Zhdonov V.P y col, 2001; Siderius W. y col, 2009)

Sin embargo, su interpretación sigue siendo la misma que las isothermas fundamentales.

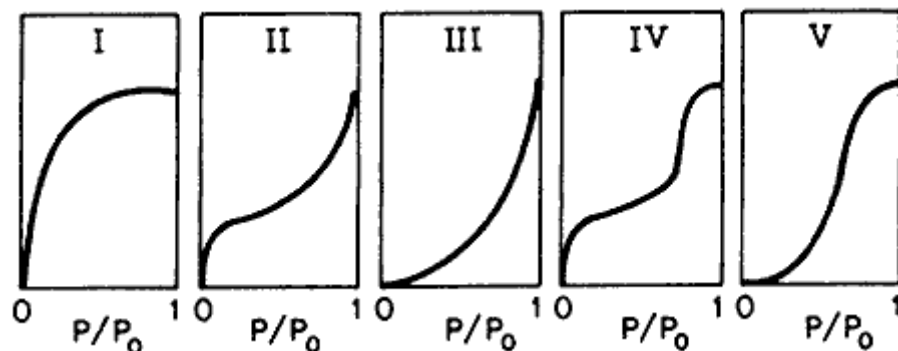


Figura 9: Clasificación de Brunauer de las isothermas de adsorción de gases sobre sólidos

1.8 Modelos de Adsorción

Los dos modelos de isothermas de adsorción más extensamente utilizados para la recuperación de un único componente son los correspondientes a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich (Parra J y Espinosa L, 2009), los modelos de Langmuir y Freundlich son comúnmente utilizados para describir la adsorción y determinar su capacidad máxima.

El modelo de Langmuir se basa en consideraciones fundamentales de una superficie homogénea y una adsorción limitada a una monocapa y está dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{1}{bxm} + \frac{C_e}{xm} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde C_s es la cantidad de metal adsorbida por unidad de masa de adsorbente, C_e es la concentración en solución en equilibrio, X_m es la capacidad de adsorción y b es una constante relacionada con la energía de enlace entre el adsorbente y el adsorbato (Y. Prasanna y col, 2010).

La isoterma de adsorción de Freundlich es considerada como una ecuación de adsorción empírica y puede demostrarse gráficamente para un número limitado de superficies. Se expresa por la ecuación siguiente:

$$\text{Log}(C_s) = \frac{1}{n} \text{Log}(C_e) + \text{Log}(k) \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde C_s es el cociente entre la masa de adsorbato/masa de adsorbente, C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato en disolución, k es un factor de capacidad que se relaciona con la capacidad de adsorción y n es un parámetro de linealidad de la isoterma, un indicador de heterogeneidad de los sitios activos (Chantawong y col, 2003).

1.9 Hipótesis

La capacidad de los sedimentos del río Maipo para adsorber metales como: Cu, Mn, Pb y Zn dependerán tanto del contenido base de estos metales y sus propiedades como de las características físicas y químicas del sedimento mismo.

1.9.1 Objetivo General

Estudiar el proceso de adsorción-desorción de metales pesados en sedimentos del río Maipo.

1.9.2 Objetivos Específicos

- ❖ Colectar muestras de sedimentos fluviales en diversos lugares de la cuenca del río Maipo. Caracterizar física y químicamente los sedimentos en condiciones de laboratorio (pH, CE, Contenido de carbono Orgánico, textura, fósforo disponible).
- ❖ Determinar el contenido de metales Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en la fracción pseudototal del sedimento.
- ❖ Determinar el contenido de sales solubles en los sedimentos: cationes como Ca^{2+} , K^+ , Na^+ y Mg^{2+} y analizarlos por EAA y aniones como: CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} y NO_3^- por IE-HPLC.

- ❖ Determinar el tiempo de equilibrio de adsorción para los metales Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , evaluar un modelo cinético (Elovich) al resultado y analizar por EAA.
- ❖ Estudiar el proceso de adsorción y desorción de los metales Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , para los distintos sitios de la cuenca del río Maipo.
- ❖ Estudiar el proceso de competencia por pares de elementos según sus características y propiedades, sobre los sitios de adsorción del sedimento.
- ❖ Estudiar el efecto del anión CO_3^{2-} y PO_4^{3-} sobre la adsorción de los 4 metales en dos sitios, el más y el menos contaminado.
- ❖ Evaluar los resultados implementando los modelos de adsorción de Freundlich y Langmuir.
- ❖ Analizar estadísticamente mediante correlaciones de Pearson u otros, la correlación entre las características físicas-químicas del sedimento y la capacidad de adsorción de los sedimentos de la cuenca del río Maipo.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación del material

El material usado para el muestreo y análisis de las muestras fue pre-tratado, para evitar y descartar posible contaminación, este se hizo tanto para materiales plásticos de polietileno como para el material de vidrio. Se lavó con agua potable y luego con agua destilada, con detergente Extran[®] Merck y con agua destilada, se agregó una solución al 10% de ácido nítrico (HNO₃) grado analítico Merck, dejándolo reposar durante 48 horas, se enjuagó con agua desionizada grado Milli-Q, se dejó secar hasta su uso.

Para las curvas de calibración se preparó una serie de soluciones estándares a partir de Titrisoles de 1000 mgL⁻¹ Merck de Cu²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ (con contra ion de nitrato), Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ y CO₃²⁻. Las soluciones para las curvas de los análisis de metales por EAA son con HNO₃ al 2% Suprapur[®], en cambio para los cationes, son con agua desionizada grado Milli-Q al igual que en IE-HPLC para los aniones.

2.2 Muestreo de sedimentos

La campaña de muestreo se hizo en época de bajo caudal, en el mes de noviembre del 2012. Los sitios seleccionados para el análisis se escogieron basándose en la presencia de especies Pejerrey (*basilichthysmicrolepidotus*) y acceso del lugar. Los sedimentos correspondientes a los sitios *Cla*, *IM*, *SFM*, *Pñ*, *Mel* y *Pu* se registraron mediante coordenadas geográficas por sistema GPS (Tabla 1) (Figura 10), la toma de muestra se realizó sumergiendo frascos plástico de 1 L de capacidad. Una vez tomadas las muestras, se almacenaron en neveras equipadas con ice pack (4°C), hasta su llegada al laboratorio.

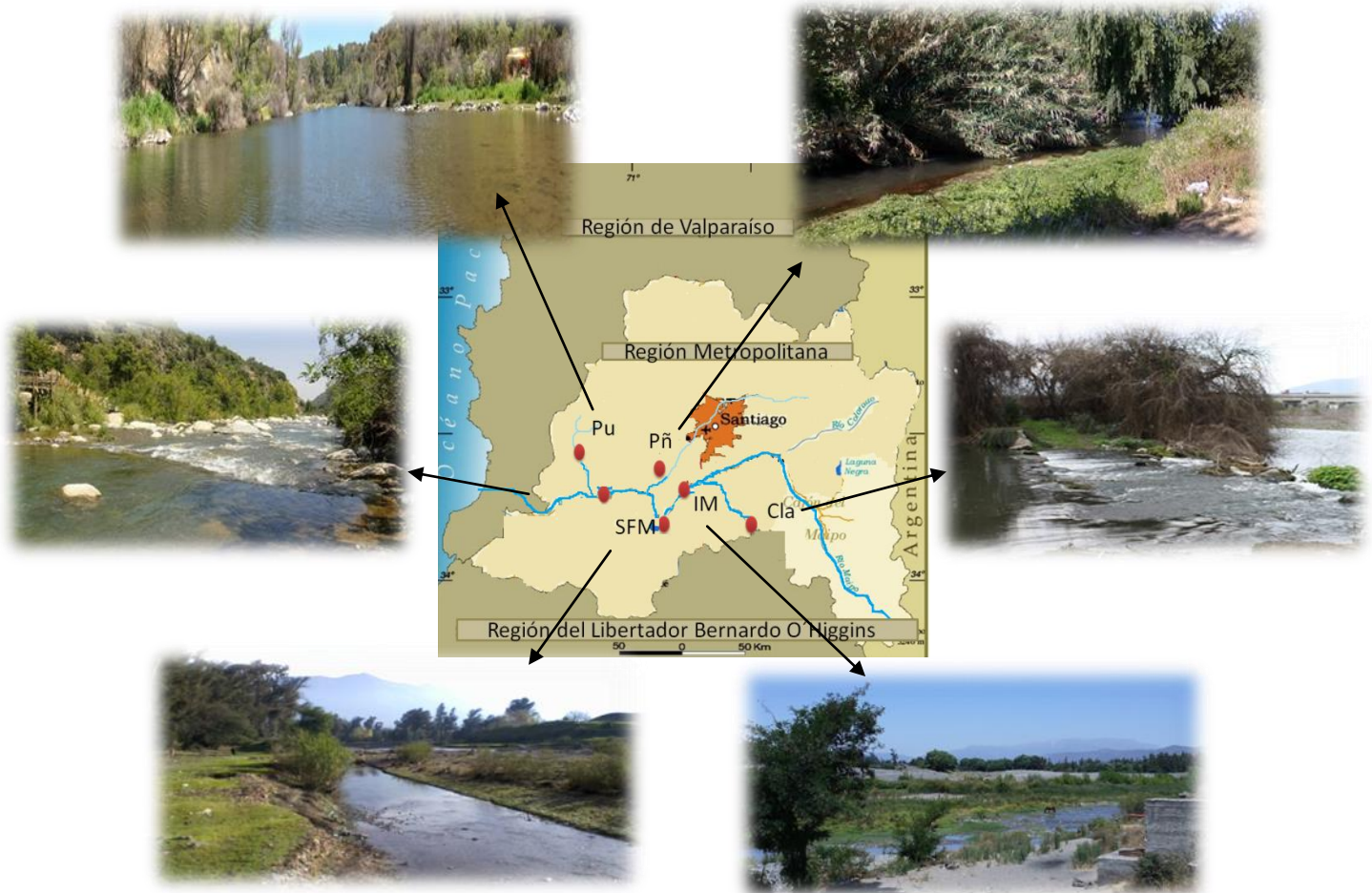


Figura 10: Sitios de muestreo de sedimentos en la cuenca del Río Maipo

2.3 Tratamiento de muestra

Los sedimentos fueron secados en bandejas de polietileno a temperatura ambiente, una vez secos se realizaron los compósitos correspondientes y se tamizaron, obteniendo dos fracciones de este procedimiento, el cual corresponderá a la fracción gruesa y la fracción fina, de un tamaño de partícula menor a 2 mm y 63 μm respectivamente.

En la fracción gruesa se determinará las características químicas del sedimento y en la fracción fina se determinaran los metales pesados.

2.4 pH y Conductividad Eléctrica (en el laboratorio)

Se masó 10 g de sedimento en una balanza analítica con una exactitud de $\pm 0,01$ g, este fue depositado en un frasco plástico de polietileno, se adiciono al recipiente 25 mL de agua desionizada, luego se agitó durante dos horas con un agitador orbital a 120 r.p.m. una vez trascurrido el tiempo de agitación se procedió a medir el pH y CE con el Kit multiparamétrico, introduciendo el electrodo en la zona superior de la suspensión hasta que se estabilizo la lectura, se realiza el ensayo por duplicado.

2.5 Textura de los sedimentos

Se masó 100 g del sedimento de la fracción mayor 2 mm y se trasvasijó en un frasco de polietileno, se agregó 100 mL de agua destilada y se agitó hasta formar una suspensión, posterior a esto se agregó 30 mL de oxalato de sodio saturado, se agitó manualmente y se depositó en una probeta graduada de $1000 \pm 5,0$ mL, luego se afora con agua destilada (Figura 11). Se midió la temperatura de la suspensión y se determinó la constante K , la velocidad de sedimentación. se procedió a extraer la muestra a un tiempo t_1 dependiendo del cálculo de cada sedimento (aproximadamente entre 40-50 segundos) a una profundidad de 10 cm, tomando una alícuota de 25 mL que fue depositada en un vaso precipitado previamente masado y llevado a sequedad en una estufa a 110°C durante 24 horas. Para determinar la cantidad de arcilla se extrae la muestra en un tiempo t_2 dependiendo del cálculo de cada sedimento (aproximadamente entre 3-4 horas) a una profundidad de 3 cm, tomando una alícuota de 25 mL que fue depositada en un vaso precipitado previamente masado y llevado a sequedad en una estufa a 110°C durante 24 horas.

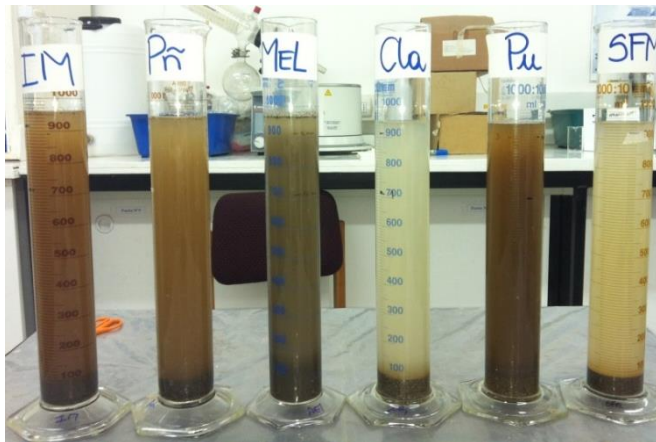


Figura 11: Velocidad de sedimentación (método de la pipeta)

2.6 Determinación de fósforo disponible o soluble, método de Olsen

La determinación del fósforo se puede realizar a través del método de Olsen, este consiste en una extracción con NaHCO_3 0,5 M a pH 8,5, para ello se masó 2,5 g de sedimento en frascos de polietileno de 100 mL se incluye un blanco y un duplicado, se agregó 50 mL de una solución de bicarbonato de sodio 0,5 M a pH 8,5 agitando por 30 minutos en un agitador orbital a 100 r.p.m, se filtró a través de un filtro de PDFV $0,45 \mu\text{m}$ de poro, posterior a ello se agregaron 3 mL de un reactivo mesclado, se agitó y se dejó reposar una hora para que se desarrolle el color azul, se midió la absorbancia a 880 nm en el equipo espectrofotómetro de UV- visible.

2.7 Determinación de carbono orgánico fácilmente oxidable, método de Walkey y Black

Se masó 0,5 g de sedimento en una balanza analítica, se traspasó a un matraz erlenmeyer, a continuación se agregó 10 mL de solución de dicromato de potasio 0,1667 M, 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, se dejó reposar por 30 minutos bajo campana. Posterior a ello se añadió 10 mL de ácido fosfórico concentrado y 180 mL de agua desionizada de grado Milli-Q. Se tituló la solución preparada con sulfato de hierro (II) a una concentración 1 M y se determinó su potencial eléctrico

con un electrodo de platino (Hanna HI 111) a medida que se realizaba la titulación (A. Sadzawka, 2006)

2.8 Medición del contenido de carbono Orgánico (total), método de Calcinación

Al crisol seco se agregaron 3 g de sedimento, se dejó en la estufa 105°C por 24 horas, luego se masó hasta obtener masa constante, finalmente el crisol se calienta en una mufla Barnstead international FB 1300 a 550°C durante 24 h hasta una masa constante.

2.9 Digestión de sedimentos para determinar metales en la fracción seudototales en un microondas de alta resolución

La digestión ácida en Microondas está basado en el método EPA 3051, utilizando ácido nítrico 65% Suprapur, la determinación de los metales en la fracción seudototal, se llevó a cabo en vasos recubiertos de teflón PFA de 55 mL, cada tubo contiene 250 mg del sedimento con 10 mL del HNO₃. Una vez sellados los tubos y dispuestos en el plato giratorio se inició el proceso de digestión de acuerdo a las condiciones siguientes:

- | | | | |
|-------------------|-------------|---------------|-------------|
| ❖ Máxima Potencia | : 800 W | ❖ Rampa | : 11:00 min |
| ❖ Potencia | : 100 % | ❖ Temperatura | : 175°C |
| ❖ Enfriamiento | : 15:00 min | | |

Una vez digeridas las muestras son diluidas 10 veces con agua Milli.-Q y almacenadas en frascos de polietileno hasta su posterior análisis por espectroscopia de absorción atómica con llama (Equipo AA-6800, Shimadzu). La calidad de los resultados fue validada empleando un material de referencia certificado BCR-320R.

2.10 Sales solubles (extracto por saturación)

Se masó entre 20 a 30 g del sedimento con exactitud de $\pm 0,01$ g en un frasco de polietileno, luego se agregó gradualmente aproximadamente 10 mL de agua desionizada grado milli-Q para cada frasco y se revolvió manualmente con ayuda de una espátula hasta alcanzar el punto de saturación (Figura 12). Una vez obtenido el extracto, se adicionó cristales de timol para reducir el desarrollo microbiano.



Figura 12: Extracto de saturación

Para medir los iones (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) y cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) presentes en el extracto de saturación se debió seguir la siguiente metodología:

- ✓ Se vertió el extracto de saturación a tubos de centrifuga
- ✓ Se centrifugó durante 30 minutos a 3500 r.p.m
- ✓ Se descartó el sólido y se utilizó el sobrenadante, que se filtró con PVDF 0,45 μm .
- ✓ Se determinó los cationes por EAA y iones por IE-HPLC

2.11 Determinación de cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}

Los cationes sodio y potasio fueron cuantificados por la técnica EAA con llama usando en modalidad emisión y los cationes calcio y magnesio en normal. Se utilizó el equipo de absorción atómica, equipado con auto sampler ASC-6100 y software wizAArd.

La curva de calibración para Na^+ fue de 0,0-30,0 mgL^{-1} y para K^+ en un rango de 0,0-10,0 mgL^{-1} , se eliminó los interferentes a la muestra tomando una alícuota de 5 mL de esta con 5 mL de una solución supresora de Cesio al 0,2%.

Para Ca^{2+} y Mg^{2+} se preparó la curva de calibración entre 0,0-30,0 mgL^{-1} y 0,0-3,0 mgL^{-1} respectivamente, donde en este caso, para eliminar los interferentes a la muestra se tomó 5 mL del supresor Lantano al 1%.

2.12 Determinación de aniones CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}

Para llevar a cabo el análisis en el equipo de IE-HPLC se debió preparar con anterioridad la fase móvil, que consistió en 55 mL del concentrado para el análisis de aniones, con 120 mL de acetonitrilo grado HPLC Merck, se aforó a 1L con agua desionizada de grado milli-Q. Una vez preparada la fase móvil y las soluciones estándar, se programó el equipo utilizando el software Empower Pro, para la cuantificación simultánea de los iones teniendo en cuenta las siguientes condiciones del equipo:

- ❖ Conductividad de la Fase móvil : 650-685 μScm^{-1}
- ❖ Temperatura de la columna : 35°C
- ❖ Rango de sensibilidad : 0,001
- ❖ Volumen de inyección : 50 μL
- ❖ Flujo de la fase móvil : 1,2 mLmin^{-1}
- ❖ Columna : Resina de Aniones IC-Pck Anion HC
- ❖ Detector : Conductividad (Waters 1515)
- ❖ Bomba : Isocrática (Waters 1515)
- ❖ Desgasificador : Waters in-line Degasser AF.

Las señales se identificaron por comparación de tiempos de retención (t_R), con las soluciones estándar.

2.13 Determinación del tiempo de Equilibrio

Se masó 1 g del sedimento en frascos de polietileno previamente lavados, se adicionó al frasco 10 mL del estándar por separado de: Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} a una concentración de 100 mgL^{-1} , posterior a ello los frascos fueron dejados en un agitador orbital a una velocidad menor a 100 r.p.m, por un tiempo de 3, 6, 12, 24, 48 y 72 horas, se tomaron los frascos y se vertieron a un tubo de centrifuga de 15 mL, se centrifugó durante 30 minutos a 3500 r.p.m, se descartó el material sedimentado y se tomó el sobrenadante, el cual se filtró con filtros PVDF $0,45 \mu\text{m}$ de poro, para su posterior análisis por EAA con llama.

2.14 Curvas de Adsorción

Se masó 1 g de sedimento en frasco de polietileno de los sitios *Cla*, *IM*, *SFM*, *Pñ*, *Mel*, y *Pu*, para los cuatro metales por duplicado.

Se preparó una solución equilibrante de nitrato de potasio (KNO_3) 0,1 M el cual se adicionó desde 10 mL al frasco 1 hasta 0 mL de KNO_3 al frasco 11, en el caso del metal se preparó un estándar de 100 mgL^{-1} a partir de los estándares de Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , estos se adicionaron a los mismos frascos desde el frasco 1 hasta el 11 de 0 a 10 mL tal como se observa en la Figura 13. Estos fueron agitados durante 48 horas, se centrifugaron por 30 minutos a 3500 r.p.m, se filtró el sobrenadante con membrana de PVDF $0,45 \mu\text{m}$ de poro y se refrigeró hasta su posterior análisis por EAA con llama.

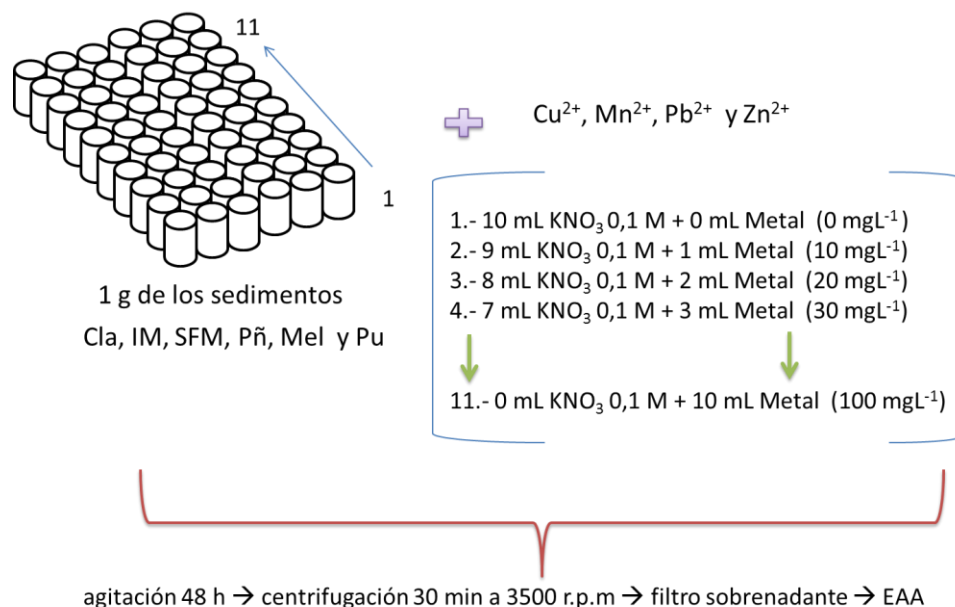


Figura 13: Metodología experimental para la obtención de las curvas de adsorción

2.15 Desorción

La desorción se suele medir después de la adsorción por medio de extracciones consecutivas del sedimento con la solución equilibrante. Se tomó el sedimento húmedo de los seis sitios que contenía la mayor concentración del metal, se secó a temperatura ambiente durante un día, se trasvasió en los mismos frascos utilizados para la adsorción y se agregó 5 mL de la solución de nitrato de potasio (KNO_3) 0,1 M, se dejó agitar durante una hora, posterior a ello se centrifuga durante 15 minutos a 4000 r.p.m, se descarta el sólido sedimentable y se recoge el sobrenadante, el cual se filtró por medio de una membrana de PDVF de $0,45 \mu\text{m}$ de poro, se refrigeró hasta el análisis por EAA con llama.

2.16 Competencia entre Metales

El estudio por competencia entre metales se hizo con Cu-Zn y Pb-Mn ($X = \text{Cu}^{2+}$, Pb^{2+} , $Y = \text{Zn}^{2+}$, Mn^{2+}) a una concentración de 100 mgL^{-1} , este procedimiento (Figura 14) consistió en masar 1 g de sedimento de los seis sitios y en 11 frascos de polietileno para cada par de metal, luego se adicionó desde 0 mL de X metal más Y mL del otro metal hasta completar un volumen total de 10 mL, posterior a ello se agitó durante 48 horas (tiempo en que logra el equilibrio), luego se centrifugó durante 30 minutos a 3500 r.p.m y se filtró el sobrenadante con filtros de PVDF de $0,45 \mu\text{m}$ de poro, se refrigeró la muestra a 4°C hasta su posterior análisis por EAA con llama.

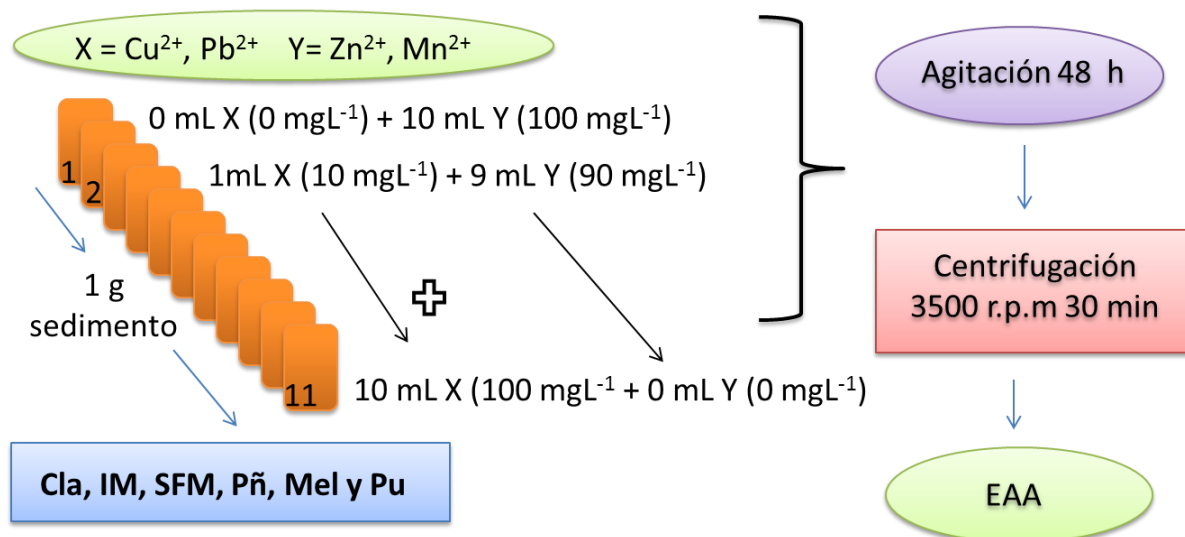


Figura 14: Metodología experimental del procedimiento de la competencia entre metales

2.17 Estudio del efecto de la concentración de CO_3^{2-} y PO_4^{3-} sobre los metales seleccionados en los sedimentos de los seis sitios de la cuenca del río Maipo

Para ambos iones el procedimiento fue el mismo (Figura 15). Los sitios utilizados para el estudio con carbonato y fosfato son dos, el más contaminado y limpio seleccionados según sus características físico-químicas y la concentración pseudototal de metales, correspondientes a *Mel* y *Cla* respectivamente.

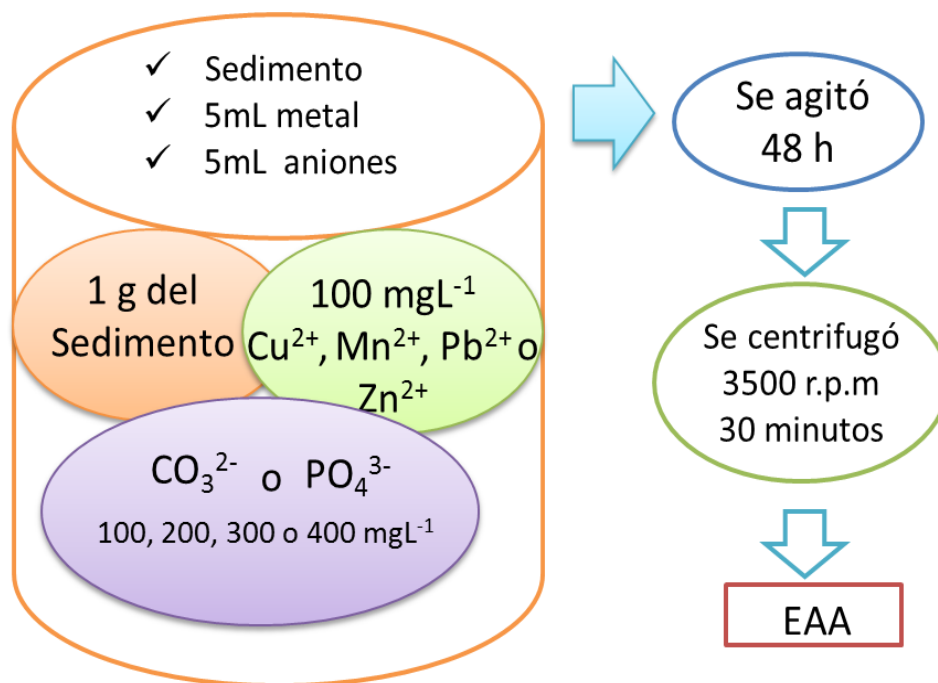


Figura 15: Esquema experimental para el estudio del efecto de adsorción de los cuatro metales seleccionados en presencia de carbonato y fosfato en dos sitios de la cuenca del río Maipo

1.18 Análisis estadísticos

Para realizar los análisis estadísticos hay que considerar que los datos deben tener una distribución normal, lo que permite el uso de análisis del tipo paramétrico, como Pearson, Cluster, ACP (análisis de componentes principales), Anova, entre otros, para un conjunto de datos de distribución no normal, se utilizan análisis no paramétricos (Kendall, entre otros).

Los datos obtenidos en este trabajo, presentan una distribución normal, por lo que se realizarán 3 análisis estadísticos del tipo paramétrico:

■ **Análisis de Cluster**

Este tipo de análisis matemático, pretende la estructuración de un conjunto de unidades en grupos, a partir de una matriz de similitud, permitiendo clasificar cualquier conjunto de observaciones. La matriz de similitud se construye utilizando parámetros que relacionan las unidades, generalmente se utilizan las distancias o los coeficientes de correlación o distancia euclidiana, construyendo un diagrama de jerarquía.

■ **Análisis de Correlación de Pearson**

En términos generales el coeficiente de correlación de Pearson es un índice que mide la relación lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas. Este tipo de análisis matemáticos nos permitirá ver si las variables están fuertemente relacionadas con la adsorción de los metales en los sedimentos fluviales.

■ **Análisis de componentes principales (ACP)**

El ACP suministra un método de construcción de nuevas variables no correlacionadas y mutuamente independientes, es una técnica estadística de síntesis de información, o reducción de la dimensión del número de variables.

El objetivo principal de este cálculo estadístico es resumir y averiguar qué información es más útil de los datos y “agruparlos”, transformando las variables de modo que los ejes lleguen a ser ortogonales, lo que permitirá la definición de nuevas variables independientes. El primer eje es elegido para explicar tanto como sea posible la varianza total de las observaciones, mientras que el segundo eje explicará tanto como sea posible la varianza residual, y así sucesivamente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización Físico-Química de los sedimentos

En las siguientes tablas y figuras, se muestran los resultados obtenidos para los seis sitios seleccionados de la cuenca del río Maipo a partir del método descrito anteriormente para pH, Conductividad eléctrica, fosforo disponible, carbono orgánico fácilmente oxidable, carbono orgánico total y textura (anexo 1).

Tabla 4: pH, Conductividad eléctrica (mScm^{-1}), fosforo disponible (mgkg^{-1}), porcentaje de carbono orgánico disponible (%C org disp) y porcentaje de carbono total (%C total)

Sitios	pH	CE (mScm^{-1})	P (mgkg^{-1})	%C org disp	%C total
Cla	$8,4 \pm 0,2$	$0,03 \pm 0,03$	$0,7 \pm 0,10$	$0,6 \pm 0,0$	$1,0 \pm 0,6$
IM	$7,3 \pm 0,1$	$0,30 \pm 0,02$	$8,4 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,3$
SFM	$7,5 \pm 0,1$	$0,09 \pm 0,03$	$5,4 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,3$
Pñ	$7,9 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,02$	$6,9 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,1$	$6,6 \pm 0,4$
Mel	$7,1 \pm 0,0$	$1,60 \pm 0,01$	$21,9 \pm 1,7$	$2,1 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,1$
Pu	$7,8 \pm 0,1$	$0,20 \pm 0,01$	$12,5 \pm 0,04$	$1,0 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,3$

Al observar la Tabla 4 con respecto al pH se puede inferir que los sitios, *IM*, *Mel* y *SFM* presentan un pH levemente neutro, mientras que *Cla*, *Pu* y *Pñ* presentan valores más bien alcalinos. El pH más bajo corresponde a *Mel* con 7,1, y el más alto es 8,2 en *Cla*.

El pH se relaciona con la disponibilidad de los metales, la mayoría de estos tiende a estar más disponibles en medio ácidos, debido a la ausencia de hidroxicomplejos, los cuales ocasionan la precipitación, incrementa la solubilidad y movilidad a pH básico (Hernández Y, 2008), siendo el As y el Mo la excepción. Por otro lado estudios asociados a metales pesados revelaron que a niveles de pH medianamente básicos, es decir entre 6 a 8 permiten un mayor porcentaje de metales adsorbido en el sedimento (García y col, 2009), lo que en este caso, al tener pH neutro-alcalino mayoritariamente, podría significar según otros autores

que los metales se encuentren menos disponibles en el sistema hídrico y más adsorbido en el sedimento. (Chaing y col, 2012)

Numerosos estudios indican que la conductividad eléctrica es directamente proporcional a las concentraciones de sales disueltas (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) (Medrano W., 2001). En el caso de la CE en los sitios de estudio *Cla* y *SFM* presentan los valores más bajos de 0,03 y 0,09 mScm^{-1} respectivamente, y el mayor valor se determinó para *Mel* (1,6 mScm^{-1}), sitio en el que se podría inferir que existe una mayor concentración de sales disueltas e indicar que se considera por su valor un sitio moderadamente salino, esto se podría deber a la contaminación de los efluentes de las industrias aledañas o sectores urbanos y a condiciones naturales.

El carbono orgánico fácilmente oxidable corresponde al carbono disponible y el carbono orgánico total contiene además del disponible, el biológicamente resistente, ya que se liga a las fracciones minerales más finas (Schumacher B., 2002).

Los sitios que presentan mayor porcentaje de carbono total corresponden a *Mel* e *IM* con 10,4 y 9,7% respectivamente y concuerda con que estos mismos sitios presentan la mayor conductividad, además de una alta concentración de fósforo (Tabla 4), es importante destacar que el carbono orgánico afecta la distribución de metales, ya que estos pueden ser retenidos formando complejos o quelatos, por lo que con mayor porcentaje de carbono podría haber menor concentración de metales disponibles, por estar retenidos en el sedimento y viceversa. Además la degradación del carbono orgánico podría provocar un cambio de pH hacia pH ácidos.

Estudios revelan que un alto porcentaje de arcilla y de carbono orgánico inciden en la capacidad de adsorción en todo tipo de sedimentos, esto radica en la gran superficie de contacto y también a que la arcilla está cargada negativamente, por lo que atraen moléculas para neutralizar la carga (Martorell. J, 2010). De acuerdo a los resultados se puede decir que *Mel* y *Pu* serían los sitios que podrían

presentar mayor capacidad de adsorción por los metales, debido a su alto porcentaje de carbono orgánico.

El contenido de fósforo disponible en el sedimento permite realizar una estimación de la calidad de los cursos de agua, debido a que determina el grado de disponibilidad que este elemento presenta hacia la columna de agua, lo que hace importante su determinación, ya que al ser un nutriente puede generar problemas de eutroficación del sistema si se encuentra en exceso y además puede contribuir a la formación de compuestos poco solubles o complejos con algunos metales pesados (López M, 2009). El contenido de fósforo disponible en los sitios estudiados fue indicado en la Tabla 4, donde el comportamiento es similar a la CE, quienes presentan mayor concentración de fósforo es *Mel* y *Pu* con 21,9 y 12,5 mgkg⁻¹ respectivamente y el menor valor corresponde a *Cla* de 0,7 mgkg⁻¹.

En el caso de *Mel* se observa de los resultados que este presenta el mayor porcentaje de C total, P disponible y alta CE, esto se atribuye debido a que en este sector se concentra una extensa área de cultivo, frutales, paltos, almendros entre otros, y esto conlleva al excesivo uso por parte de los agricultores de pesticidas y fertilizantes, explicando así, la alta concentración de fósforo con respecto a los otros sitios estudiados, de la misma manera se explica la alta CE, por el aumento demográfico e industrial, que en consecuencia lleva al aumento del número de descargas de Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻, entre otros, al curso del río, por otra parte y al contrario de *Mel*, *Cla* es un sector poco poblado por las condiciones de relieve cordillerano y aun no se explota como sector agrícola, dando como resultado valores muy bajos de % C total, P disponible y CE.

Tabla 5: Textura

sitios	% limo	% arcilla	% arena	Textura USDA
Cla	1,0	1,2	97,8	Arena
IM	1,1	5,0	94,0	Arena
SFM	1,0	1,3	97,7	Arena
Pñ	1,0	5,0	94,0	Arena
Mel	1,1	11,3	87,6	Arenoso-franco
Pu	1,0	8,3	90,7	Arenoso-franco

Según los resultados y utilizando la correspondiente figura del triángulo textural para la clasificación de sedimento según el departamento de agricultura de Estados Unidos (USDA), los sedimentos corresponderían a la clasificación de arenoso-franco en el caso de *Mel* y *Pu*, en cuanto a *Cla*, *IM*, *Pñ* y *SFM* su clasificación es arena. (Tabla 4 del anexo 1)

3.2 Sales solubles

- **Cationes**

Los resultados obtenidos en el análisis por espectroscopia de absorción atómica de los cationes en los seis sitios de la cuenca del río Maipo se encuentran en el anexo 2 y se resume en la figura siguiente:

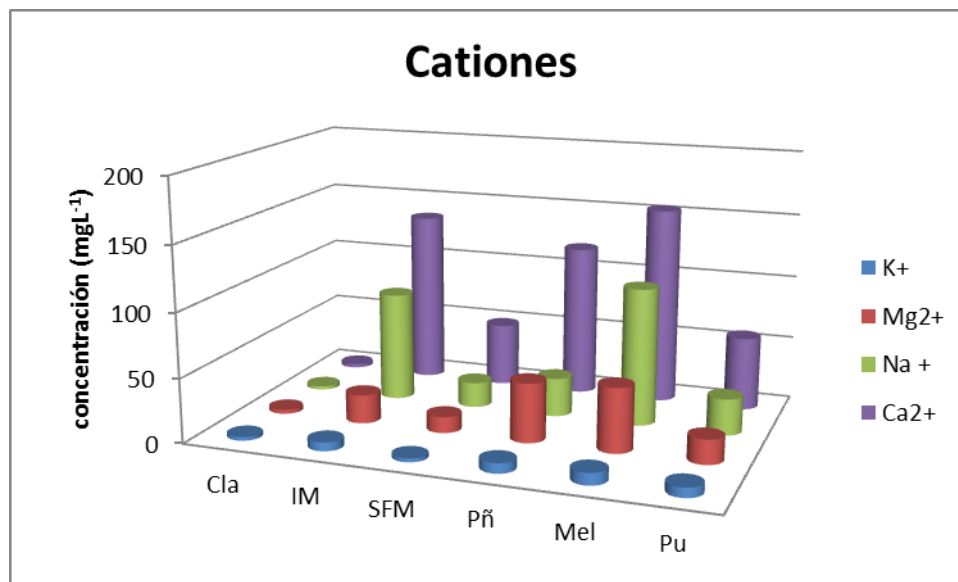


Figura 16: Concentración de los cationes Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ y Na⁺ en mgL⁻¹ en los seis sitios.

De la Figura 16, se observa que el catión presente mayoritariamente en todos los sitios corresponde al calcio (Ca²⁺), sigue el sodio (Na⁺), magnesio (Mg²⁺) y por último el potasio (K⁺), en cuanto a los sitios quien presenta las mayores concentraciones de estos cationes es *Mel* con 154, 107, 49,9 y 9,2 mgL⁻¹ respectivamente, siguen *IM*, *Pñ*, *Pu*, *SFM* (Tabla 6 del anexo 2) en cambio el sitio *Cla*, no sigue el mismo orden, mayoritariamente se encuentra el Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ y Na⁺ con 3,2; 2,9; 2,8 y 2,6 mgL⁻¹ respectivamente.

▪ Aniones

Los iones en las muestras fueron reconocidos por sus tiempos de retención, a través de la metodología de IE- HPLC, la concentración de carbonato (CO₃²⁻) cloruro (Cl⁻), nitrato (NO₃⁻) y sulfato (SO₄²⁻) fue calculada por medio de una curva de calibración (Tabla 7 del anexo 2)

Los tiempos aproximados de retención para los estándares de CO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻ fueron de: 3,5; 5,8; 8,3 y 13,6 minutos respectivamente.

Aplicando la metodología 2.10 y 2.12 (pág. 28 y 29) se obtuvieron los respectivos cromatogramas para los sitios y los estándares, el cual como ejemplo se presenta el estándar de 10 mgL^{-1} y el sitio *C/a* para los cuatro aniones:

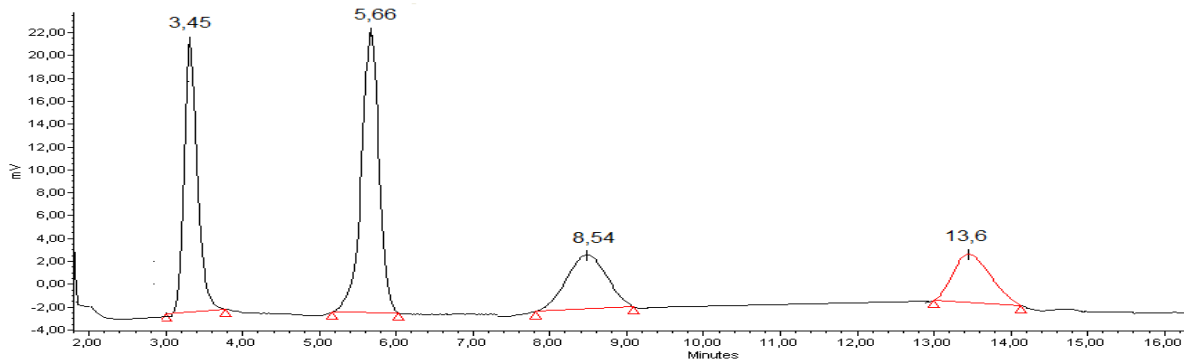


Figura 17: Cromatograma del estándar de 10 mgL^{-1} para los aniones CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-}

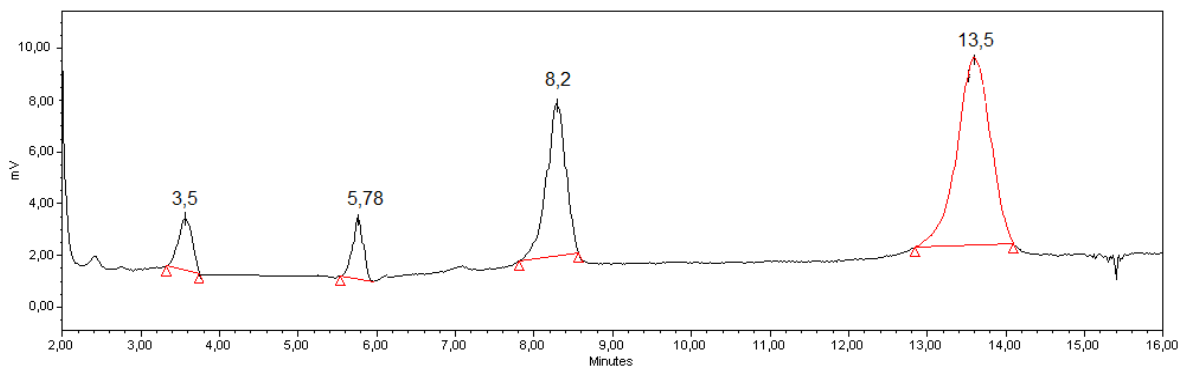


Figura 18: Cromatograma del sitio *C/a* para los aniones CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} en mgL^{-1}

En todas las muestras fue posible identificar los cuatro aniones por sus tiempos de retención, coincidentes con los obtenidos por curvas de calibración, en base a ello fue posible calcular la concentración presente en cada sitio. El método para aniones en IE-HPLC fue validado en estudios anteriores, pero para comprobar la calidad de los análisis se decidió calcular el porcentaje de recuperación y la varianza, además del límite de detección y la repetitividad del análisis, obteniendo resultados de calidad analítica.

Los valores de concentración obtenidos para cada ión en los sitios estudiados se muestran en la siguiente figura (Tabla 8 del anexo 2):

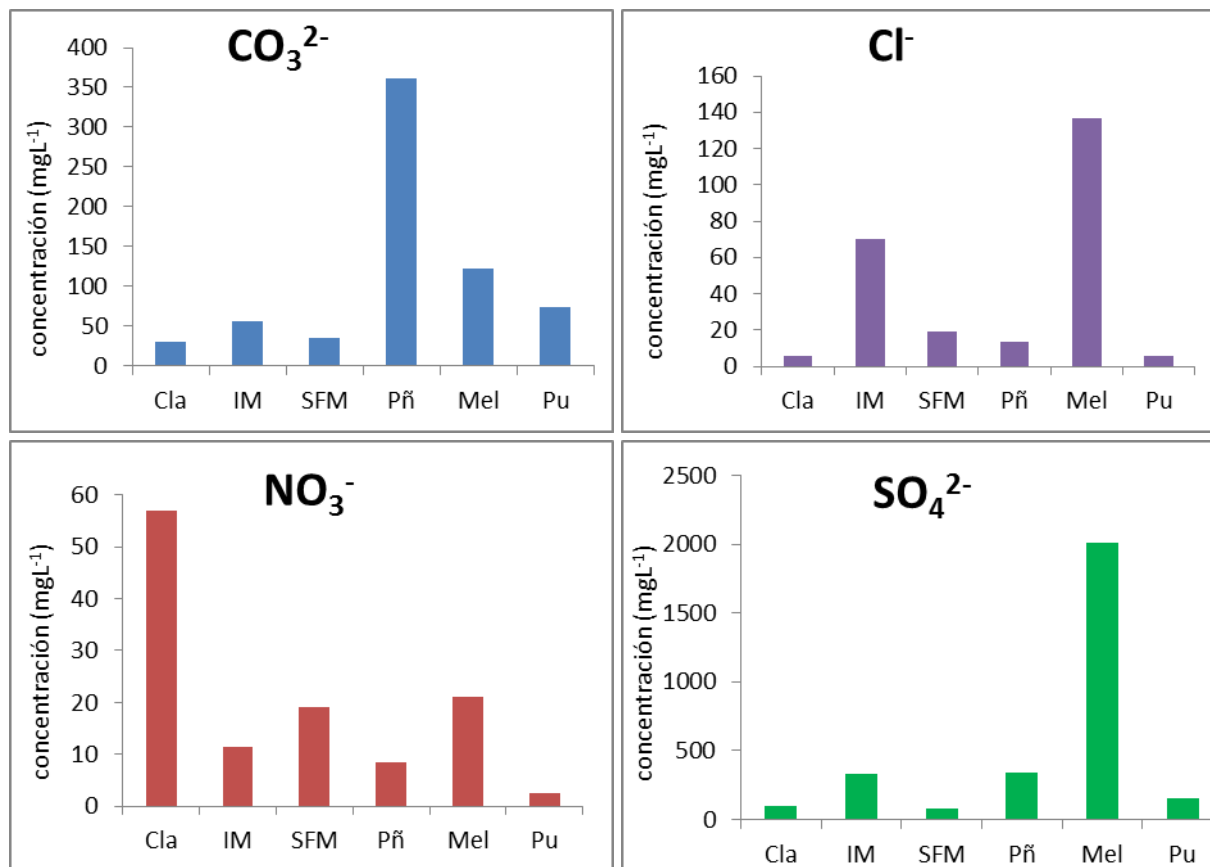


Figura 19: Concentración de CO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻ (mgL⁻¹) en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo.

Analizando cada ión por separado se puede observar que el NO₃⁻ se encuentra en mayor concentración en *Cla*, situación anómala en comparación a los otros análisis que se han hecho, donde *Cla* y *SFM* siempre presenta la menor concentración, en este caso el valor es 57,0 y 19,0 mgL⁻¹ respectivamente y el sitio de menor valor es *Pu* con 3,0 mgL⁻¹, la explicación de los altos valores se debe posiblemente a que en este sector hay una abundante vegetación o también podría ser que los niveles elevados de nitrato se deben al derretimiento de nieve, o la infiltración de drenaje humano proveniente de las fosas sépticas, sin embargo

y a pesar de su elevada concentración sigue estando en bajas concentraciones cercano a los límites máximos permitido (60 mgL^{-1} NCh 1333).

En el caso del CO_3^{2-} el sitio *Pñ* presenta la mayor concentración de 360 mgL^{-1} , siguen *Mel*, *Pu*, *IM* y *SFM*, donde el menor valor se halló en el sitio *Cla* de $30,0 \text{ mgL}^{-1}$, que coincidentemente sigue el mismo orden de alcalinidad (pH) de los sitios.

En el caso del Cl^- y SO_4^{2-} la tendencia es similar a los análisis anteriores, *Mel* presenta los valores más alto de 137 y 2.000 mgL^{-1} respectivamente, luego sigue *IM* con $70,0$ y 327 mgL^{-1} , en el caso del Cl^- existe una pequeña diferencia, donde *SFM* pasa a tener el tercer sitio con mayor concentración y en análisis anteriores este ocupaba el último lugar junto con *Cla* que mantiene el valor más bajo de $5,0$ y 102 mgL^{-1} respectivamente.

En todas las aguas y en toda solución existe un equilibrio entre cationes y aniones, correspondiente al balance de masa que se expresa en miliequivalente (meq), esto garantiza la electroneutralidad, que es un requisito indispensable en toda solución que contiene partículas cargadas, el orden de abundancias de estas especies iónicas para los seis sitios de la cuenca del río Maipo se muestran en las Tablas 6 y 7, las cuales están organizadas en un balance de masa de cationes y aniones por sitio.

Tabla 6: Balance de masa para cationes

sitios	Na^+ (meq/L)	K^+ (meq/L)	Ca^{2+} (meq/L)	Mg^{2+} (meq/L)	$\Sigma [n^{+m}]$ (meq/L)
Cla	0,1	0,07	0,1	0,2	0,6
IM	3,7	0,1	6,7	1,8	12,5
SFM	0,8	0,07	2,4	1,1	4,4
Pñ	1,3	0,2	5,9	3,8	11,3
Mel	4,6	0,2	7,7	4,1	16,8
Pu	1,2	0,1	2,8	1,5	5,8

Tabla 7: Balance de masa para aniones

sitios	CO ₃ ²⁻ (mEq/L)	Cl ⁻ (mEq/L)	NO ₃ ⁻ (mEq/L)	SO ₄ ²⁻ (mEq/L)	Σ [n ^{-m}] (meq/L)
Cla	0,94	0,1	4,1	2,1	7,3
IM	1,8	1,9	0,8	6,8	11,4
SFM	1,2	0,6	1,3	1,6	4,7
Pñ	11,8	0,37	0,5	7,1	19,9
Mel	3,9	3,8	1,5	41,9	51,2
Pu	2,4	0,1	0,2	3,1	5,9

Se observa que el principio de la electroneutralidad de una solución se cumple en algunos sitios de la cuenca, como en *IM*, *Pñ*, *Pu* y *SFM* que son valores similares, exceptuando *Cla* y *Mel* que no es igual la concentración de cationes versus la de aniones, desde luego, el sedimento también debe contener otras especies que podrían estar haciendo la diferencia. En general al hacer la suma total de los iones en meq el contenido de aniones excede la concentración de los cationes, la diferencia de estos valores indicaría que algunos de estos aniones podría estar formando sales solubles con otra especie metálica, por ejemplo Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, etc. (Tessada R, 2010).

Otros estudios de sedimentos correspondientes a otras cuencas realizados por la DGA (río Aconcagua, río Cachapoal y río Choapa) fueron recopilados y organizados en la Tabla 8, con el fin de comparar los sedimentos en base a pH similares para observar si se asemejan los valores de CE, P disponible, entre otros.

Tabla 8: Estudios de las cuencas realizados por la DGA

Cuenca		pH	CE	P	Σm^{+n}	Σm^{-n}
	sitios		dSm^{-1}	$\mu g g^{-1}$	$mEqL^{-1}$	$mEqL^{-1}$
Río Aconcagua	Chacabuquito	8,3	0,2	21,1	2,0	2,0
-	Romeral	7,4	2,4	36,2	3,6	4,1
Río Cachapoal	Cortaderal	8,3	0,1	2,7	0,5	1,0
-	Codao	7,5	0,7	53,9	4,9	5,0
Río Choapa	Choapa en cuncumén	8,1	0,3	3,7	3,2	3,8
-	Puente peral	7,1	2,3	17,3	2,5	2,4

Los sitios de estas cuencas presentan pH cercanos a los obtenidos en los seis sitios de la cuenca del río Maipo (Tabla 4), al observar los valores de pH se observa que el valor más cercano a *Cla* corresponde al río Cachapoal, sitio cortaderal, luego coincide en que a ese pH se presenta el menor valor de CE y P disponible, así mismo al ir disminuyendo el pH, o, a valores más neutros, va aumentando tanto la CE como el P disponible, tal como se observa en el río Choapa, Puente Peral que es comparable con *Mel*. Al comparar valores en general, la concentración de fosforo es mayor en las cuencas estudiadas por la DGA, esto se puede explicar debido a que en estos ríos se descarga contaminación provenientes de la minería e industrias, ricas en fosforo y otros elementos que contribuyen al aumento de iones, que conllevan a valores más altos de conductividad eléctrica, en cuanto a la sumatoria de los aniones y cationes, se observa que los valores son menores con respecto a los sitios del río Maipo, esto se puede deber a que la concentración de iones este unida al sedimento, y no como ion libre.

3.3 Concentración de metales pesados (fracción pseudototal), en los sedimentos de la cuenca del río Maipo

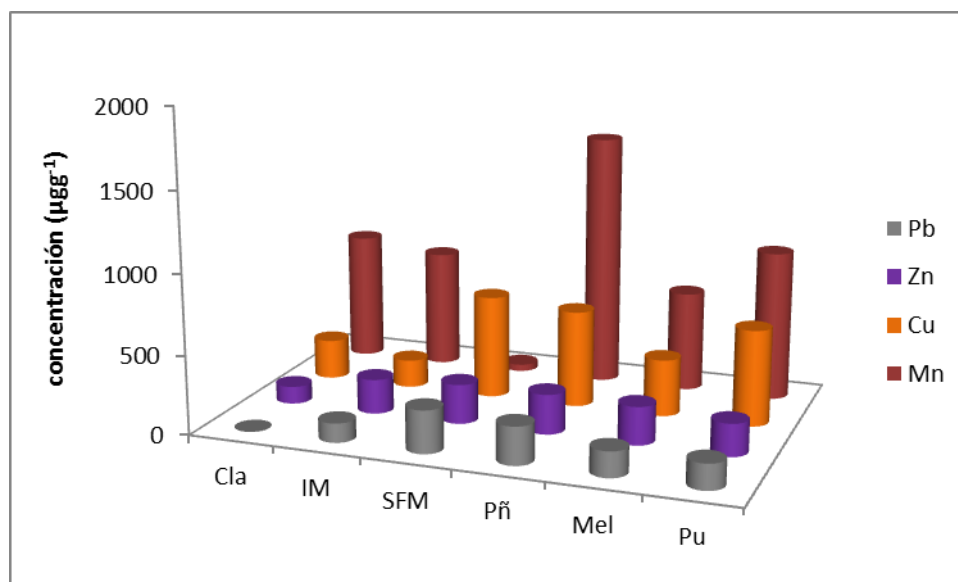


Figura 20: Concentración de metales (fracción pseudototal) Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} (μgg^{-1}) en los sedimentos de la cuenca del río Maipo

En general se encontró la presencia de los cuatro metales en los seis sitios de la cuenca del río Maipo, exceptuando Pb para *Cla* que está bajo el límite de detección ($< \text{LD}$) (Tabla 10 del anexo 3). Es importante mencionar que estos valores se encuentran dentro de los parámetros establecidos para la calidad de sedimentos según los niveles de referencia en Canadá. (Tabla 3, pág 15)

De la Figura 20 se observa que se encuentra en mayor concentración en todos los sitios el metal Mn^{2+} , exceptuando en el sitio *SFM* que es Cu^{2+} y en menor concentración Pb^{2+} .

Estudios a sedimentos de otras cuencas revelan que existe un alto contenido de dióxido de Mn, la cual confiere diversas superficies de adsorción en la fracción más fina (Tessada. R., 2010 y Martorell. J., 2010), dando una posible explicación al hecho de que en cinco sitios de la cuenca del río Maipo sea este metal el que presenta mayor concentración.

Los valores para Cu^{2+} se encuentran entre 176-652 $\mu\text{g g}^{-1}$ para los sitios *IM* y *SFM* respectivamente, para el metal Mn^{2+} su rango fue de 43,2-1.600 $\mu\text{g g}^{-1}$ correspondientes a los sitios *SFM* y *Pñ* respectivamente, luego para Pb^{2+} los valores van desde 121-239 $\mu\text{g g}^{-1}$ que corresponden a los sitios *IM* y *Pñ* respectivamente, por último en el caso del Zn^{2+} los valores se asemejan a los encontrados por Pb^{2+} y estos van desde 110-205 $\mu\text{g g}^{-1}$ correspondientes a los sitios *Cla* y *Pu* respectivamente. (Tabla 11 del anexo 3)

3.4 Determinación de los tiempos de Equilibrio

Para iniciar estudios de adsorción es importante establecer los tiempos de equilibrio, porque este dará cuenta en cuantos minutos u horas el adsorbente tendrá su capacidad máxima (asíntota) para adsorber el adsorbato en su superficie. Para ello y utilizando la metodología 2.13 de la página 30 se graficaron las siguientes curvas (cada valor corresponde al promedio de dos mediciones y se encuentran organizados en las tablas 12, 13, 14 y 15 del anexo 4):

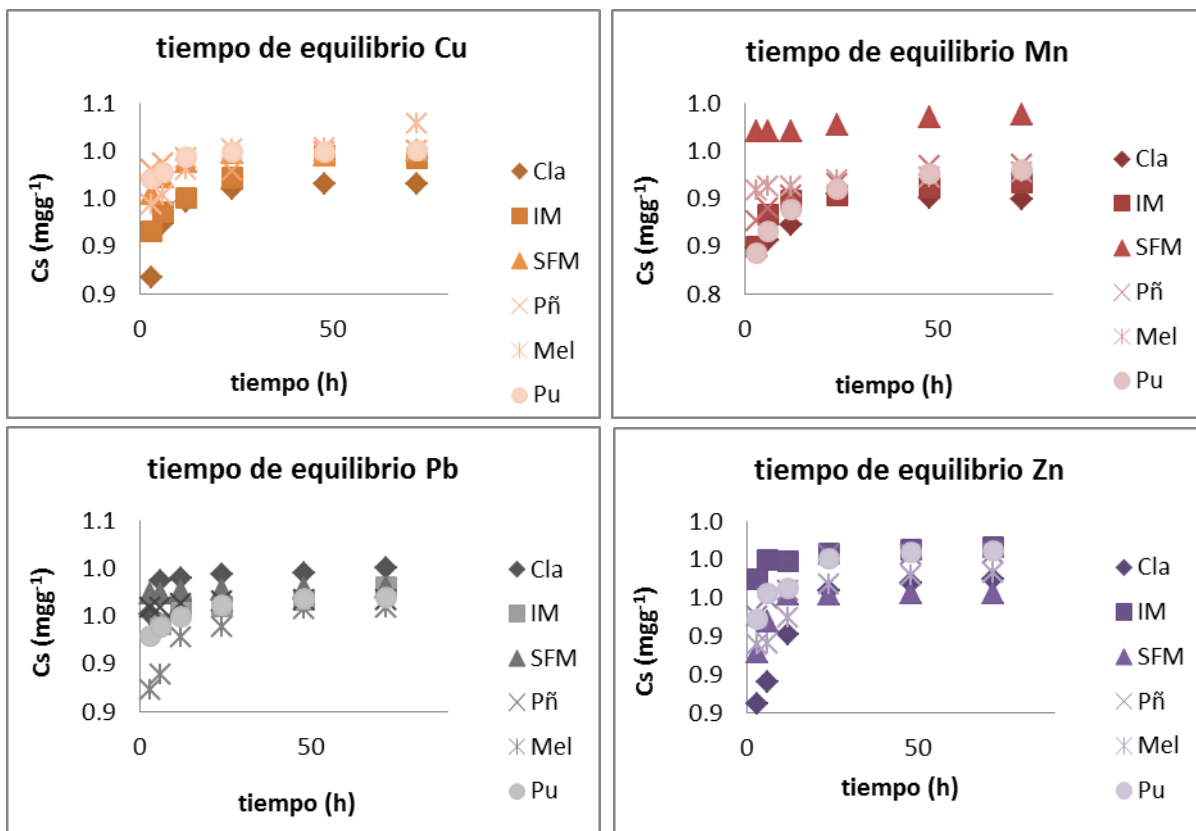


Figura 21: Tiempo de equilibrio: curvas de concentración del metal adsorbido Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} (mgg^{-1}) v/s tiempo de agitación (h) para los seis sitios de la cuenca del río Maipo

Como se puede observar de la Figura 21 correspondiente a los cuatro metales y a los seis sitios por metal de la cuenca del río Maipo, el tiempo de equilibrio fue de 48 horas, este corresponde al punto máximo de adsorción (asíntota).

Para confirmar matemáticamente que el tiempo de equilibrio corresponde al de 48 horas es que es posible aplicar modelos cinéticos de Elovich, primer o segundo orden, entre otros.

Al aplicar estos modelos cinéticos se encontró que Elovich es el que más ajusta para los cuatro metales en los seis sitios.

El modelo de Elovich fue inicialmente diseñado para describir la cinética de quimiosorción de fases sobre superficies sólidas, la cinética del proceso de adsorción permite determinar la cantidad de adsorbato que se recupera en un tiempo establecido (Mancheno P, 2009), este modelo se explica matemáticamente a través de la ecuación siguiente:

$$r = \frac{dC_s}{dt} = a e^{-bC_s} \quad \text{Ecuación (5)}$$

Donde r es la velocidad de adsorción, a es la constante de velocidad inicial de adsorción, b está relacionada con la superficie cubierta y la energía de activación, t corresponde al tiempo de agitación, si a la ecuación 7 se aplican las condiciones de frontera para $t = 0$ cuando $C_s = 0$ y $t = t$ cuando $C_s = C_s$ experimental integrando la ecuación se obtiene la forma simplificada:

$$C_s = \frac{1}{b} \ln(t) + \frac{1}{b} \ln(ab) \quad \text{Ecuación (6)}$$

Esta última ecuación es muy utilizada en procesos de retención de metales en suelo o en sedimento. Una curva de C_s v/s $\ln(t)$ correspondiente a la concentración adsorbida y al logaritmo natural del tiempo en horas, será el ajuste matemático que se dará a los datos experimentales del tiempo de equilibrio y con ello la representación logarítmica, donde, si se cumple que $R > 0,8$ indicará un buen ajuste, además se calcula un ARE (ecuación 6 del anexo 4.), correspondiente al error relativo, que diferencia entre los valores experimentales y los obtenidos a partir del modelo, si este valor es menor a 0,1 se considera aceptable el ajuste y la cinética de adsorción estaría de acuerdo con el modelo de Elovich, también se calcula a partir de la ecuación logarítmica obtenida las incógnitas a y b (Elovich del anexo 4).

Los resultados obtenidos a partir de la ecuación 6 se presentan a continuación:

Tabla 9: Valores de ARE (error relativo), R^2 (coeficiente de correlación) y ecuación logarítmica para el metal Cu^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo

sitio	Ecuación logarítmica	ARE	R^2
Cla	$6,6 \ln(x) + 908$	0,02	0,88
IM	$44,6 \ln(x) + 929$	0,04	0,97
SFM	$1,1 \ln(x) + 989$	0,00	0,98
Pñ	$4,5 \ln(x) + 993$	0,06	0,88
Mel	$12,4 \ln(x) + 983$	0,06	0,88
Pu	$2,6 \ln(x) + 995$	0,06	0,95

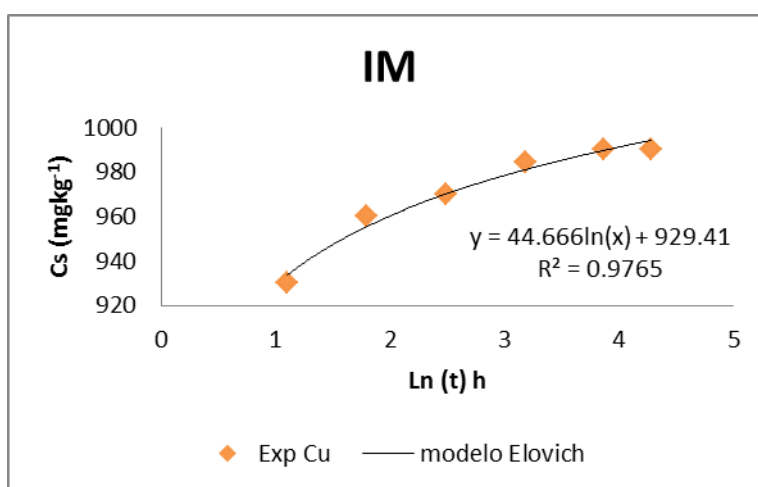


Figura 22: Curva teórica de Elovich de Cu^{2+} en el sitio *IM*

Al aplicar el modelo de Elovich para Cu^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo se observa de la Tabla 9 que sí ajusta el modelo cinético, debido a que el coeficiente de correlación es mayor a 0,8 y el ARE es menor 0,1 en todos los sitios, presentando curvas semejantes a la Figura 22.

Cuando se aplica la ecuación 6, se encuentran los coeficientes **a** y **b** detallado en el anexo 4 para cada sitio. El coeficiente **a** indica una constante de velocidad

inicial de adsorción y en estos casos su valor es muy alto, en un rango de $2,3 \times 10^6$ a $1,2 \times 10^{33}$, en el caso de **b** los valores van desde 0,003 hasta 0,08.

Tabla 10: Valores de ARE (error relativo), R^2 (coeficiente de correlación) y ecuación logarítmica para el metal Mn^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo

sitio	Ecuación logarítmica	ARE	R^2
Cla	$3,5 \ln(x) + 914$	0,05	0,89
IM	$12,2 \ln(x) + 918$	0,15	0,61
SFM	$3,0 \ln(x) + 978$	0,02	0,98
Pñ	$0,05 \ln(x) + 990$	0,01	0,94
Mel	$7,0 \ln(x) + 910$	0,00	0,87
Pu	$15,2 \ln(x) + 908$	0,01	0,84

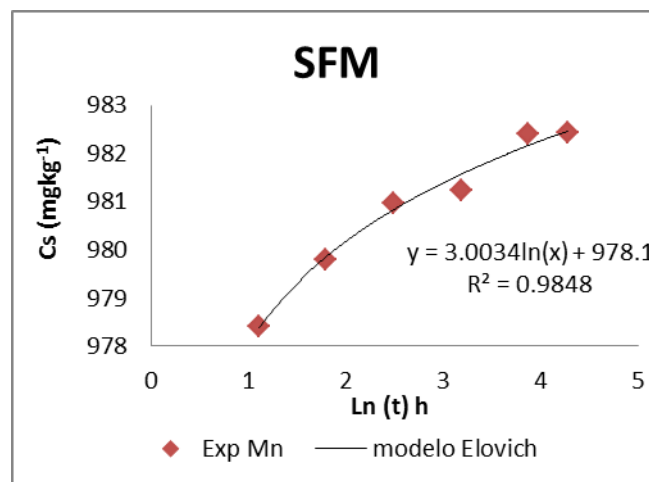


Figura 23: Curva teórica de Elovich de Mn^{2+} en el sitio SFM

En este caso al aplicar el modelo de Elovich se obtuvo que para los sitios *Cla*, *Mel*, *Pñ*, *Pu* y *SFM* se ajusta el modelo cinético por presentar curvas semejantes a las descritas en la Figura 23, en las cuales sus correlaciones son mayor a 0,8 y su ARE es menor a 0,1 (Tabla 10), sin embargo para *IM* su R^2 es menor (0,6) y su error relativo es mayor al 10%, por lo tanto no ajusta y correspondería a otro tipo de ley cinética.

Los valores de **a** se encuentran en un rango de $4,4 \times 10^4$ a $2,5 \times 10^{19}$ correspondiente a los sitios *Cla* y *Mel* respectivamente, estos valores son menores a la constante de velocidad inicial de adsorción para Cu^{2+} y esto se explica al ver las ecuaciones de las curvas en que para Cu^{2+} el modelo se ajusta mejor (valores de R^2 mayores a 0,9), En el caso del coeficiente **b** los valores van desde 0,01 hasta 0,06.

Tabla 11: Valores de ARE (error relativo), R^2 (coeficiente de correlación) y ecuación logarítmica para el metal Pb^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo

sitio	Ecuación logarítmica	ARE	R^2
Cla	$59,1 \ln(x) + 911$	0,02	0,90
IM	$2,8 \ln(x) + 985$	0,08	0,91
SFM	$3,8 \ln(x) + 970$	0,04	0,89
Pñ	$2,0 \ln(x) + 978$	0,03	0,88
Mel	$1,4 \ln(x) + 974$	0,03	0,83
Pu	$2,4 \ln(x) + 908$	0,01	0,89

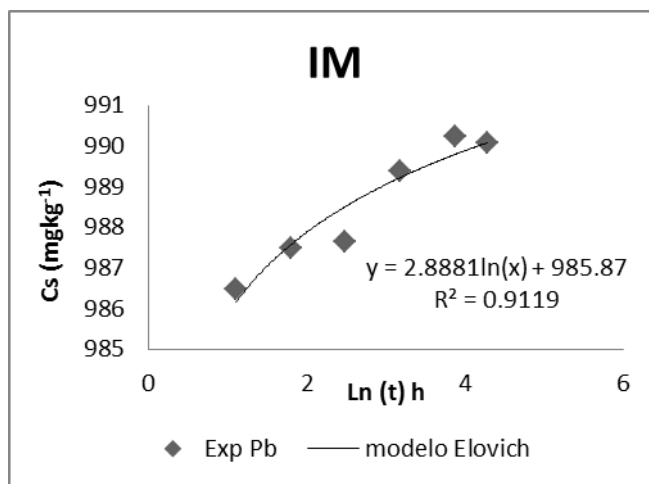


Figura 24: Curva teórica de Elovich de Pb^{2+} en el sitio *IM*

Para Pb^{2+} al aplicar el modelo de Elovich se obtienen coeficientes de correlaciones mayores a 0,8, además el segundo criterio correspondiente al error relativo según los valores obtenidos y resumidos en la Tabla 11 para todos los

sitios es menor al 10 %, lo que indicaría que el modelo cinético ajusta y se observan curvas semejantes a la obtenida para Pb^{2+} en el sitio *IM* (Figura 24).

En cuanto a los coeficientes de **a** y **b**, se tiene que los valores van desde $9,1 \times 10^3$ hasta $3,2 \times 10^{13}$ y de 0,004 hasta 0,043 respectivamente, en comparación a los otros dos metales Pb^{2+} presenta un rango parecido a la constante de velocidad inicial de adsorción del Mn^{2+} y un **b** relacionado con la superficie cubierta, semejante a lo obtenido para Cu^{2+} .

Tabla 12: Valores de ARE (error relativo), R^2 (coeficiente de correlación) y ecuación logarítmica para el metal Zn^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo

sitio	Ecuación logarítmica	ARE	R^2
Cla	$0,3 \ln(x) + 977$	0,06	0,84
IM	$4,2 \ln(x) + 990$	0,09	0,80
SFM	$5,3 \ln(x) + 939$	0,14	0,59
Pñ	$4,3 \ln(x) + 994$	0,03	0,92
Mel	$31,9 \ln(x) + 935$	0,02	0,87
Pu	$6,1 \ln(x) + 989$	0,01	0,93

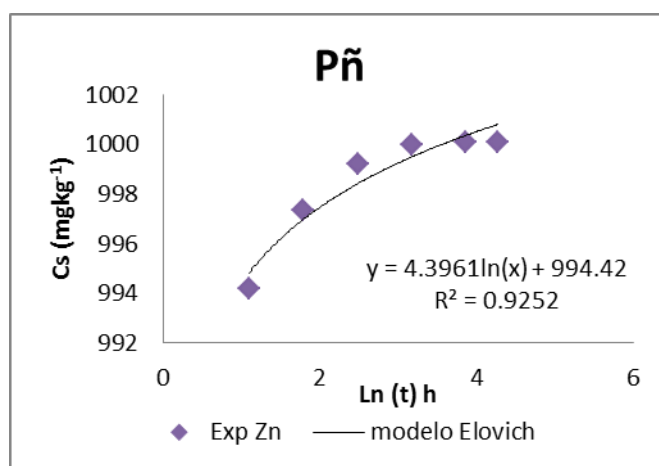


Figura 25: Curva teórica de Elovich de Zn^{2+} en el sitio *Pñ*

Para Zn^{2+} , *Cla*, *Mel*, *Pñ* y *Pu* presentan un coeficiente de correlación mayor a 0,8 y ARE menor a 0,1 (Tabla 12) lo que significa que ajusta el modelo de Elovich aplicado y por tanto se asemeja a la curva descrita para Pb^{2+} en el sitio *Pñ* (Figura 25), en el caso de *IM* su R^2 es igual a 0,8 por tanto para ver si ajusta este modelo cinético se debe analizar el ARE que es cercano a 0,1, lo que podría indicar que es necesario ajustar otro tipo de modelo cinético, en cuanto al sitio *SFM* no ajusta el modelo por no cumplir ambas condiciones

En el caso de los coeficientes, **a** se encuentra en un rango de $9,8 \times 10^9$ hasta $9,2 \times 10^{16}$, correspondiente a los sitios *Cla* y *IM*, este rango es parecido a lo que sucede con Mn^{2+} y Pb^{2+} , es decir que se puede inferir que estos tres metales Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} se comportan similarmente al momento de adsorberse inicialmente, o, presentan similares velocidades inicial de adsorción.

En el caso del coeficiente **b** los rangos se encuentran entre 0,002 hasta 0,09, correspondientes a los sitios *Cla* y *SFM* respectivamente.

3.5 Determinación de las isotermas de adsorción

Los valores obtenidos se presentan en el anexo 5 para los cuatro metales y los seis sitios en estudio, las curvas experimentales obtenidas se presentan a continuación:

❖ Cu

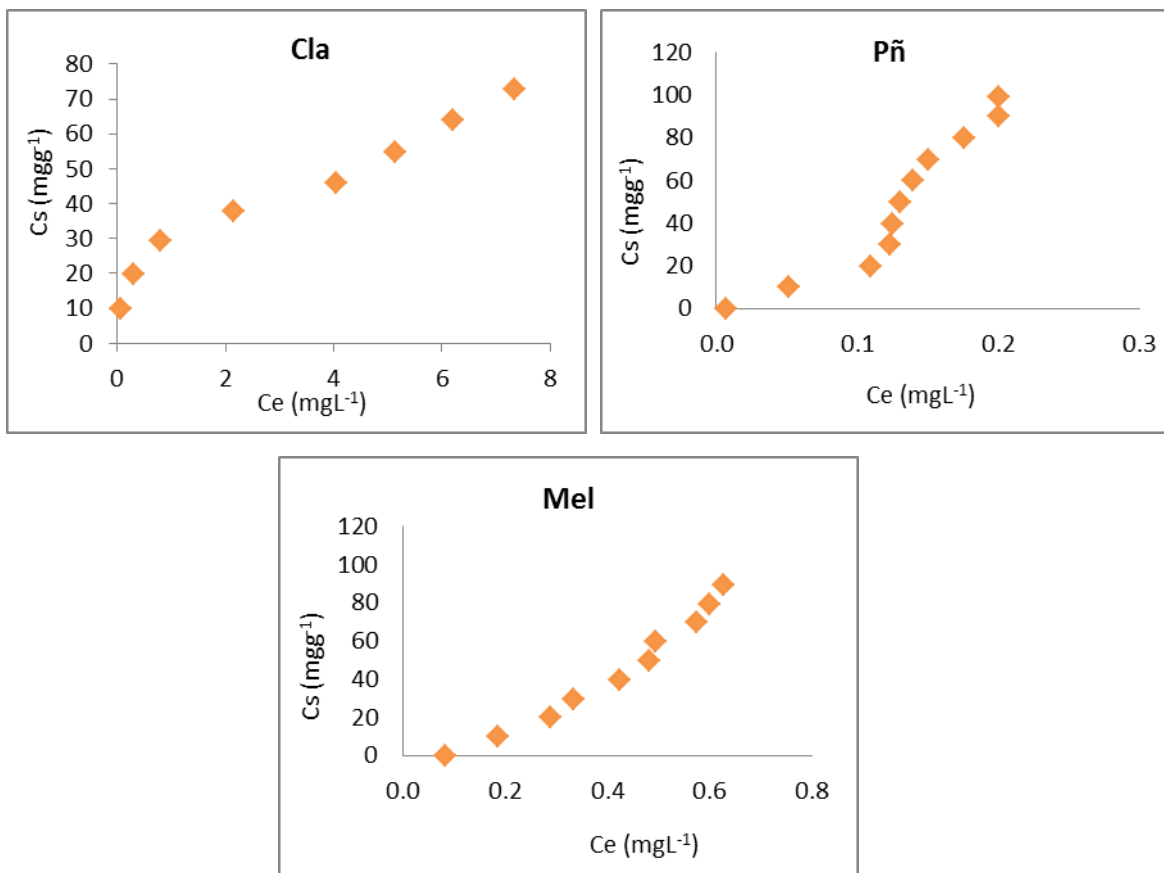


Figura 26: Isothermas de adsorción de Cu²⁺ en los sitios *Cla*, *Mel* y *Pñ* (cada punto corresponde al promedio de dos mediciones)

Los sitios *Pu* y *SFM* presentan curvas semejantes a la descrita en la Figura 26 para *Cla* clasificadas como curvas de adsorción favorables, es decir presentan formas del tipo L, para el sitio *Pñ* el comportamiento de adsorción se representa con una curva tipo S, luego Cu²⁺ en el sitio *IM* se adsorbe relativamente lineal (representación del tipo C) como se observa en la Figura 26 descrita para el sitio *Mel*. (los valores de las curvas se encuentran en las tablas 28, 29 y 30 del anexo 5)

❖ Mn

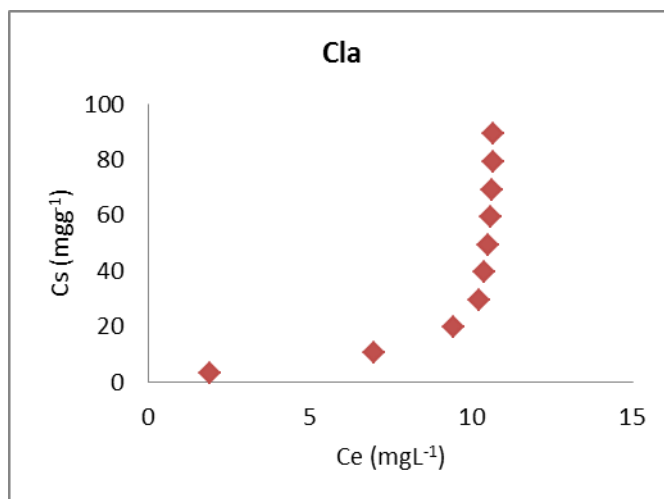


Figura 27: Isotherma de adsorción de Mn²⁺ en el sitio *Cla* (cada punto corresponde al promedio de dos mediciones)

Para el metal Mn²⁺ en todos los sitios se presenta una adsorción desfavorable, tal como se muestra en la Figura 27 en el sitio *Cla*, el cual no concuerda con una representación fundamental que explique el tipo de interacción que se produce. (los valores de las curvas se encuentran en las tablas 31, 32 y 33 del anexo 5)

❖ Pb

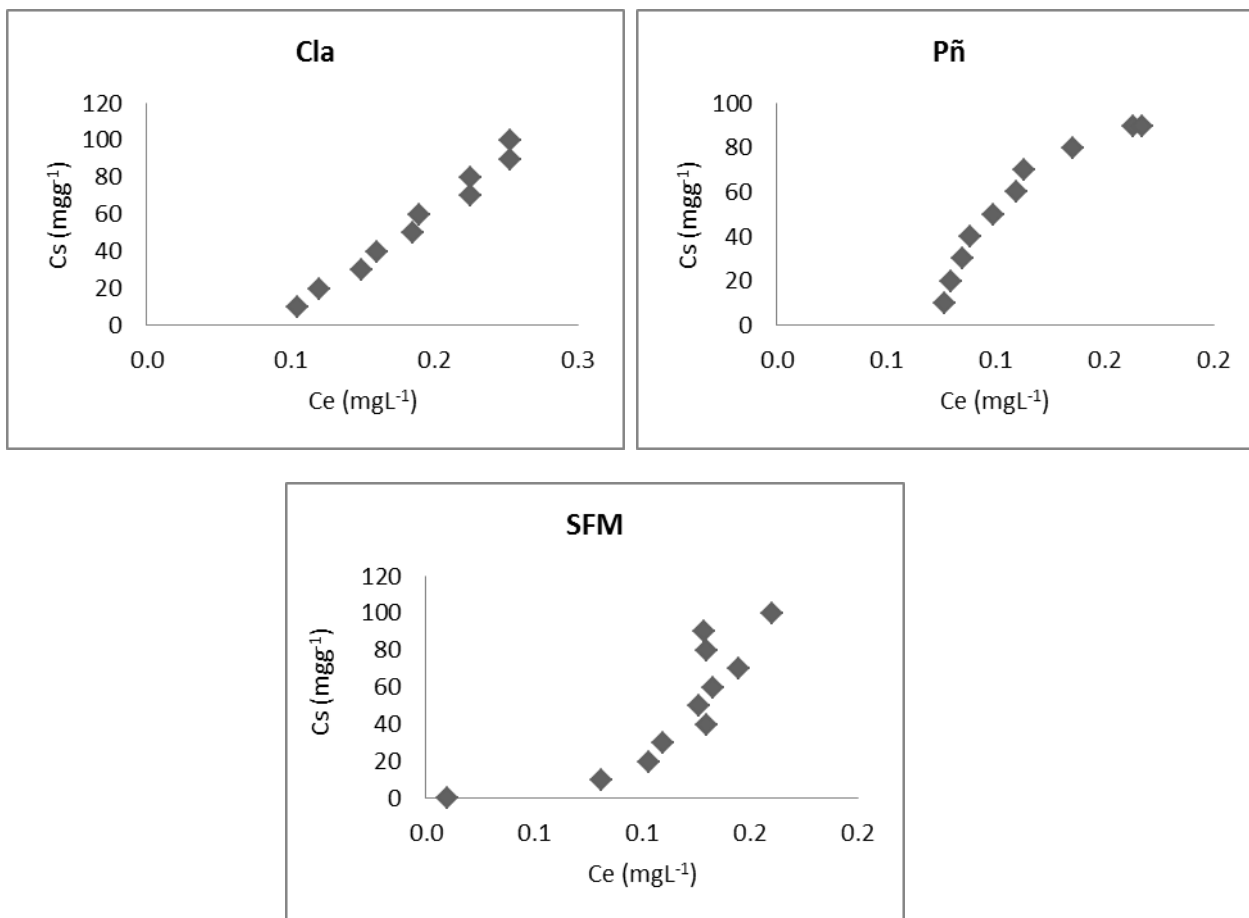


Figura 28: Isothermas de adsorción de Pb²⁺ en los sitios *Cla*, *SFM* y *Pñ* (cada punto corresponde al promedio de dos mediciones)

La adsorción del Pb²⁺ en el sitio *IM* es de manera relativamente lineal (tipo C) tal como se observa en la Figura 28 para el sitio *Cla*, los sitios *Pñ* y *Pu* presentan una adsorción favorecida (tipo L), en cambio *MeI* y *SFM* desfavorecida. (Los valores de las curvas se encuentran en las tablas 34, 35 y 36 del anexo 5)

❖ Zn

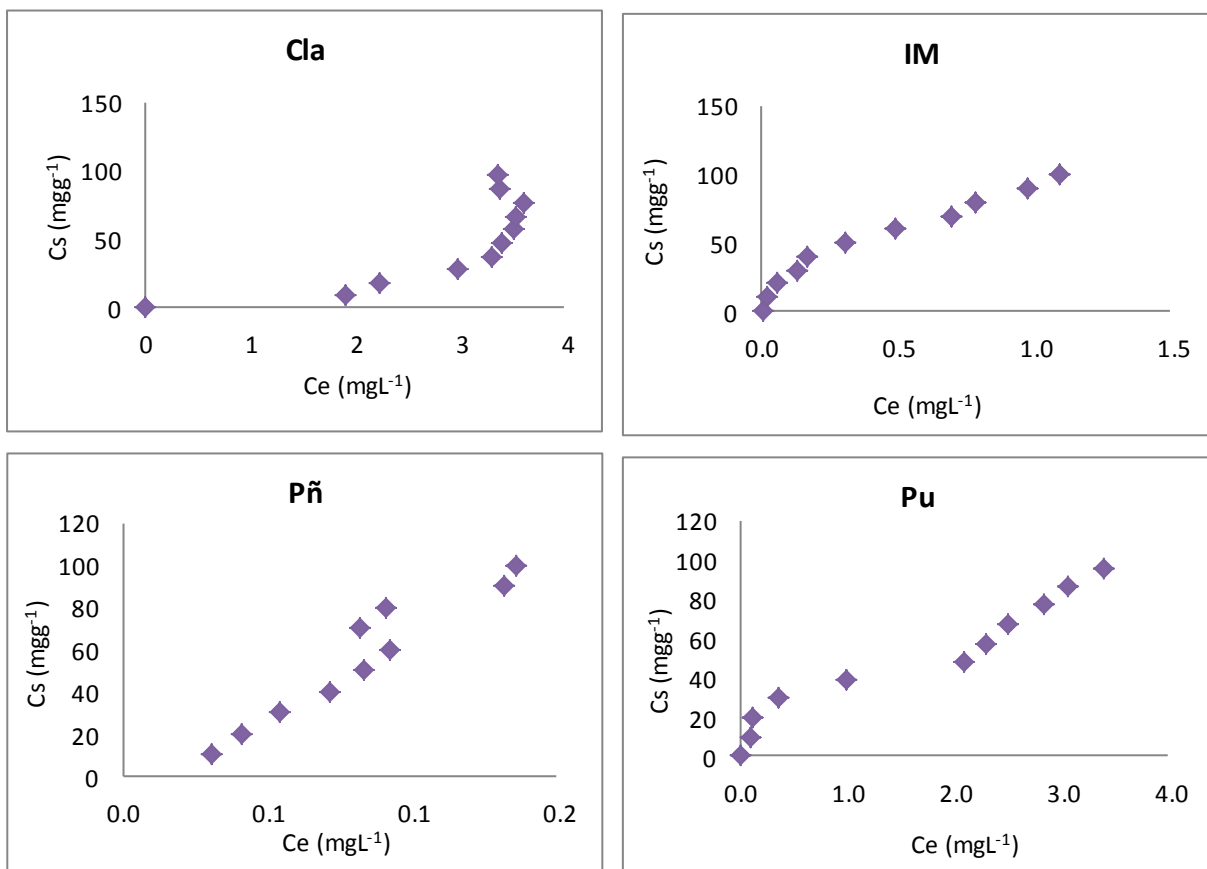


Figura 29: Isothermas de adsorción de Zn^{2+} en los sitios *Cla*, *IM*, *Pñ* y *Pu* (cada punto corresponde al promedio de dos mediciones)

La adsorción del Zn^{2+} en el sitio *SFM* no es favorecida, tal como se observa en la Figura 29 para la curva descrita en el sitio *Cla*, por lo contrario de *IM* y *Mel* que es una adsorción favorecida o del tipo L, el Zn^{2+} en *Pñ* se adsorbe de manera relativamente lineal o tipo C y en el sitio *Pu* se describe una adsorción del tipo S. (Los valores de las curvas se encuentran en las tablas 37, 38 y 39 del anexo 5)

3.6 Determinación del parámetro Kd

El coeficiente de distribución Kd, describe de manera general el proceso de adsorción de una fase sólida por el metal. En este estudio se calculó el Kd por medio de la ecuación 2 (pág 17), los valores de concentración adsorbida en el sedimento (Cs) y la concentración en el equilibrio (Ce) para efecto de cálculo se presentan en el anexo 5.

Los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 13: Valores promedio calculados para el coeficiente de distribución (Kd) en los 6 sitios de la cuenca

sitios	Kd			
	Cu	Mn	Pb	Zn
Cla	20,6 ± 1,1	3,8 ± 1,9	271 ± 3,9	18,3 ± 0,7
IM	573 ± 4,0	7,2 ± 2,0	363 ± 4,9	539 ± 2,9
Mel	104 ± 3,8	5,6 ± 1,0	326 ± 3,0	96,9 ± 1,8
Pñ	472 ± 3,7	6,3 ± 0,9	456 ± 1,0	447 ± 2,3
Pu	275 ± 2,0	5,5 ± 0,9	440 ± 2,6	71,7 ± 1,0
SFM	187 ± 0,9	5,1 ± 1,2	415 ± 1,3	21,7 ± 0,8

Los valores de Kd (Tabla 13) indican que en general en todos los sitios la concentración del metal adsorbido es mayor que en el equilibrio, debido a los altos valores de Kd, siendo mayores para Pb²⁺ y Cu²⁺. De estos resultados se podría inferir que al hacer competir los cuatro metales Pb²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺ tenderían adsorberse antes que Mn²⁺, puesto a que valores altos de Kd implican que existe una mayor afinidad por los sitios de unión en el adsorbente (sedimento), además se observó que para el sitio *Cla* se obtuvieron los menores valores de Kd, donde se podría inferir que por sus diferencias físico-químicas (como ejemplo, menor porcentaje de carbono total, que confiere propiedades de superficie para la adsorción) en relación a los otros sitios en estudio, se obtienen valores muy inferiores con respecto a los otros tres metales.

3.7 Desorción

De una solución inicial de 100 mgL^{-1} utilizadas en el proceso de adsorción, se aplicó la metodología 2.15 de la página 31, obteniendo el siguiente gráfico correspondiente al porcentaje desorbido de los metales Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} (anexo 6)

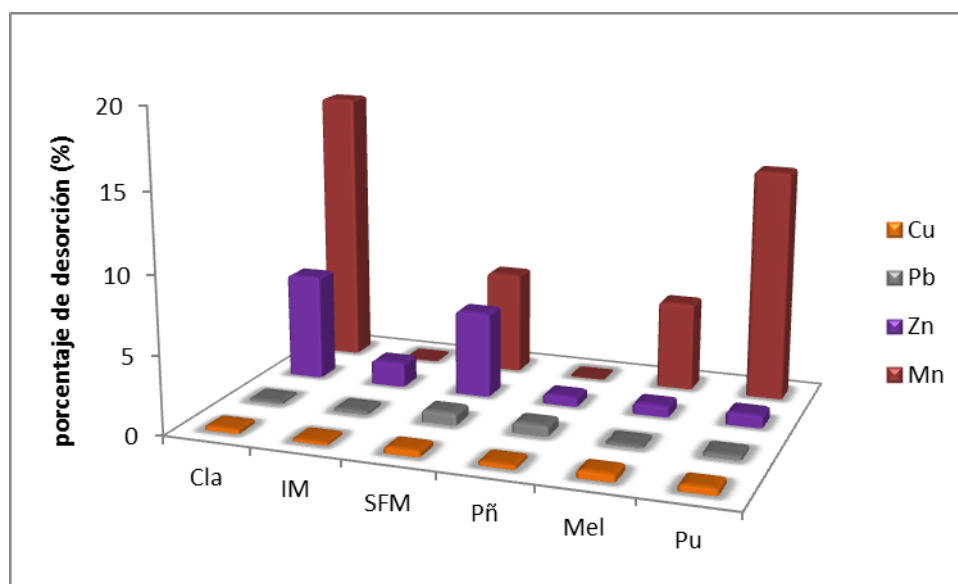


Figura 30: Porcentajes de desorción de los metales Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en los sitios de la cuenca del río Maipo

De manera general al observar el gráfico de la Figura 30 y al comparar la desorción por sitios, en cuatro sitios (*Cla*, *Mel*, *Pñ* y *SFM*) de los seis el Mn^{2+} es quien presenta mayor porcentaje de desorción (18 %).

En el caso del Zn^{2+} , *Cla*, *IM* y *SFM* presentan un porcentaje de desorción mayor al uno por ciento (2 al 7 %), en cuanto al metal Pb^{2+} y Cu^{2+} el porcentaje de desorción no supera el 1 %.

Además se observa que en el caso de *Cla* y *SFM* la distribución de desorción de los cuatro metales es Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} y por último Cu^{2+} , esta semejanza se puede deber a las características fisicoquímicas como CE, % C, entre otras estudiadas anteriormente, que permiten definir a estos sitios con respecto a los otros como limpios.

De manera general en la Figura 30 se observa que los valores de desorción de los cuatro metales en los seis sitios son muy bajos numéricamente, exceptuando a Mn^{2+} en los sitios *Cla* y *Pu* que llega cercano al 18 %. Estos resultados dan una idea de lo que ocurre en un sistema real, por tanto se puede inferir que estos metales tienen mayor preferencia a estar adsorbido en el sedimento que en la columna de agua, y con esto se puede concluir que los sedimentos actúan como un sistema colector de especies químicas.

3.8 Aplicación de los modelos de adsorción

▪ Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir se aplicó a los cuatro metales y a los seis sitios de la cuenca del río Maipo, este corresponde a un modelo no lineal el cual se presenta como una curva de $\frac{C_s}{C_e}$ v/s C_e (cuociente entre la concentración adsorbida y concentración en equilibrio versus concentración en equilibrio).

Los resultados obtenidos para los coeficientes de Langmuir K (afinidad de adsorción), b (cantidad máxima de adsorción) se presentan a continuación en las siguientes tablas

Tabla 14: Valores de K , b y R^2 para Cu^{2+} en los seis sitios de la cuenca del río Maipo

sitio	k	b	R^2
Cla	0,01	0,001	0,8
IM	2,5	1,0	0,6
SFM	0,002	0,003	0,01
Pñ	4,0	0,4	0,4
Mel	0,01	0,01	0,8
Pu	0,006	0,002	0,7

Tabla 15: Valores de K, b y R² para Mn²⁺ en los seis sitios de la cuenca del río Maipo

sitio	k	b	R ²
Cla	0,9	3,9	0,5
IM	1,0	0,6	0,9
SFM	0,3	2,0	0,07
Pñ	0,8	0,04	0,8
Mel	0,8	0,8	0,8
Pu	0,6	0,3	0,7

Tabla 16: Valores de K, b y R² para Pb²⁺ en los seis sitios de la cuenca del río Maipo

sitio	k	b	R ²
Cla	2,6	0,5	0,3
IM	0,05	0,01	0,7
SFM	6,2	0,7	0,7
Pñ	5,8	0,7	0,6
Mel	0,5	0,08	0,7
Pu	2,3	0,4	0,2

Tabla 17: Valores de K, b y R² para Zn²⁺ en los seis sitios de la cuenca del río Maipo

sitio	k	b	R ²
Cla	0,2	0,8	0,8
IM	0,009	0,001	0,07
SFM	0,02	0,08	0,1
Pñ	4,4	0,6	0,3
Mel	0,08	0,06	0,6
Pu	0,03	0,04	0,1

Al observar los valores de los coeficientes de correlación de las Tablas 14, 15, 16 y 17 se puede concluir que este modelo matemático no ajusta a los valores experimentales obtenidos en el proceso de adsorción, por ello es necesario aplicar el modelo de Freundlich y analizar si explica mejor el comportamiento y la capacidad que tienen estos seis sitios por adsorber los cuatro metales en estudio.

- **Modelo de Freundlich**

Se presenta como curvas de log Cs v/s log Ce (correspondiente al logaritmo de la concentración adsorbida y la concentración en equilibrio respectivamente), se aplicó este modelo a los cuatro metales en los seis sitios de la cuenca del río Maipo. (anexo 7)

Los resultados obtenidos se presentan a continuación

❖ Cu

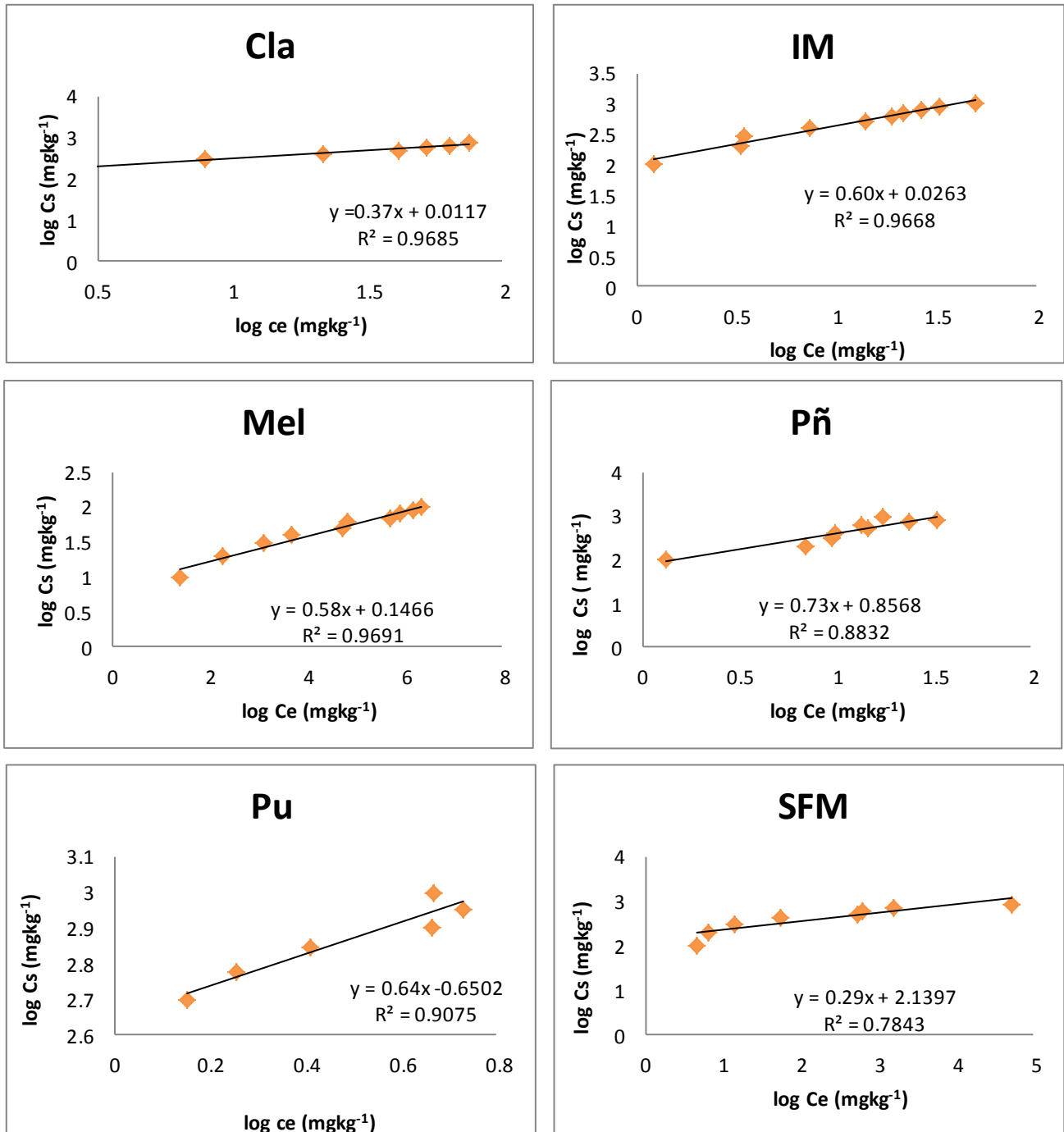


Figura 31: Isotermas de Cu^{2+} datos experimentales y curva ajustada de Freundlich en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo (cada punto corresponde al promedio de dos mediciones experimental, la línea continua corresponde a la línea de tendencia de Freundlich)

Para analizar el modelo de Freundlich, se debe calcular los parámetros de Freundlich que corresponden en la ecuación de la recta a la pendiente y al intercepto (n_f y K_f), y estos explican la linealidad del modelo, que va en un rango de 0-1 y el otro da cuenta de que tan adsorbido está el componente al sedimento.

Para obtener los parámetros n_f y K_f , se debe utilizar las ecuaciones obtenidas de las curvas para cada metal y por sitio, los datos obtenidos se resumen en tablas para cada metal.

Tabla 18: n_f y K_f (pendiente e intercepto de Freundlich) para Cu^{2+}

Sitios	$1/n_f$	K_f	R^2
Cla	0,3	0,01	0,9
IM	0,6	0,02	0,9
SFM	0,2	2,1	0,7
Pñ	0,7	0,8	0,8
Mel	0,5	0,1	0,9
Pu	0,6	0,6	0,9

En la Tabla 18 se observa que existe una buena correlación, para el metal Cu^{2+} en los sitios: *Cla*, *IM*, *Mel* y *Pu* (en menor medida), al contrario de los sitios *Pñ* y *SFM* que no es aplicable el modelo de Freundlich (R^2 menor 0,9).

Considerando solo aquellos sitios que correlacionan, se observa que n_f es cercano a la unidad para los sitios *IM*, *Mel* y *Pu*, no así *Cla* (menor 0,5). El intercepto es cercano a cero en el caso de *Cla*, *IM* y *Mel*, de estos valores se desprende que el sedimento que presenta mayor capacidad de adsorción para Cu^{2+} corresponde al sitio de *IM*. (Los valores de las curvas se encuentran en las tablas 41 y 42 del anexo 7)

❖ Mn

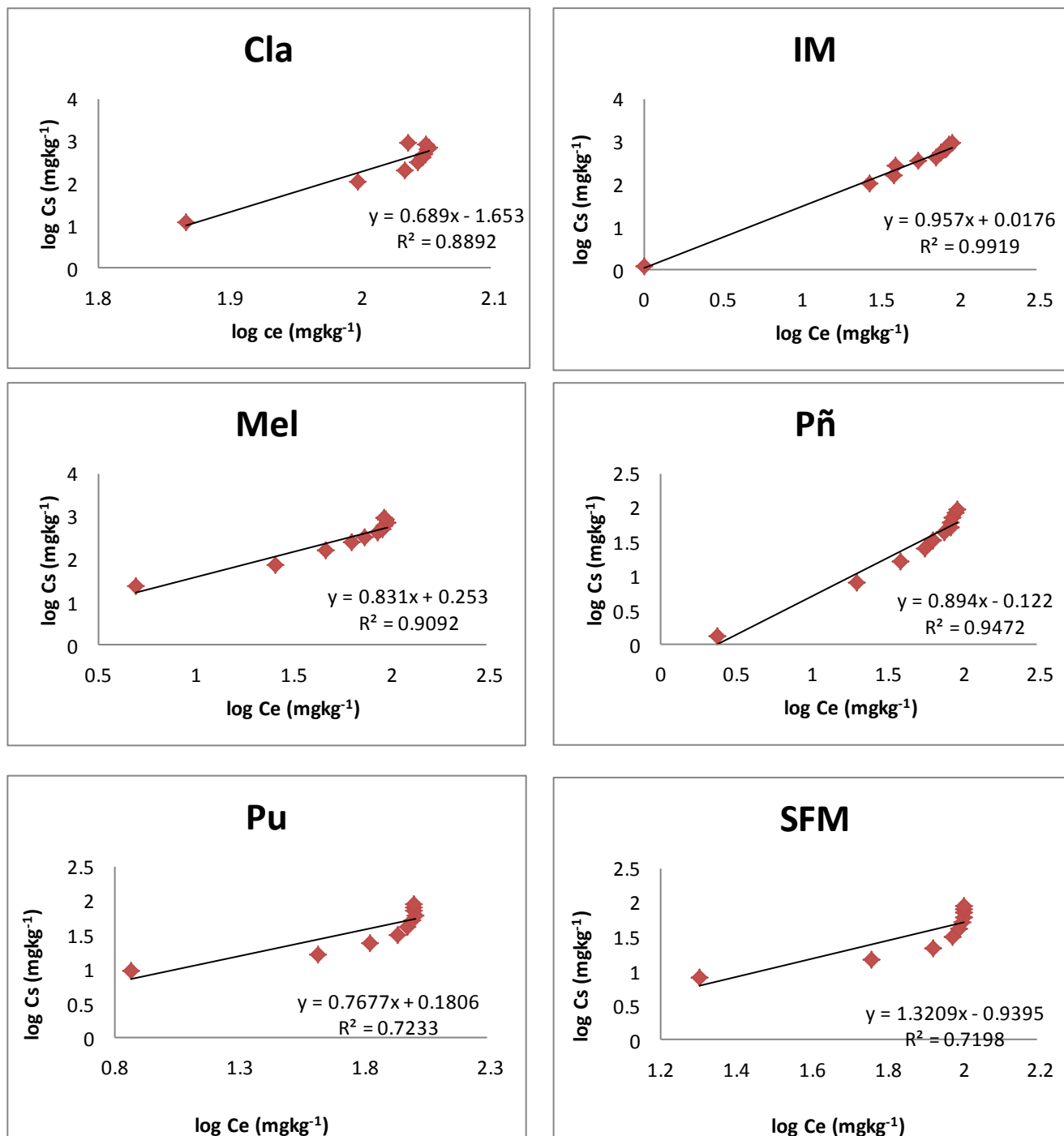


Figura 32: Isotermas de Mn^{2+} , datos experimentales y curva ajustada de Freundlich en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo (cada punto corresponde al promedio de dos mediciones, la línea continua corresponde a la línea de tendencia de Freundlich)

Tabla 19: n_f y K_f (pendiente e intercepto de Freundlich) para Mn^{2+}

Sitios	$1/n_f$	K_f	R^2
Cl	0,6	1,6	0,9
IM	0,9	0,0	0,9
SFM	1,3	0,9	0,7
Pñ	0,8	0,1	0,9
Mel	0,8	0,2	0,9
Pu	0,7	0,1	0,7

En la Tabla 19 se observa que los sitios que no correlacionan con el modelo de Freundlich por presentar un R^2 menor a 0,9 son *Pu* y *SFM*.

Los sitios *IM*, *Mel* y *Pñ* presentan un n_f cercano a uno, sin embargo sus interceptos se alejan de cero, exceptuando para *IM*, que por ende, es el sitio con mayor R^2 (0,99). Al comparar los valores de K_f y n_f de estos tres sitios se observa que el sitio que presenta mayor capacidad de adsorción corresponde a *IM* sigue *Pñ* y *Mel*. (Los valores de las curvas se encuentran en las tablas 43 y 44 del anexo 7)

❖ Pb

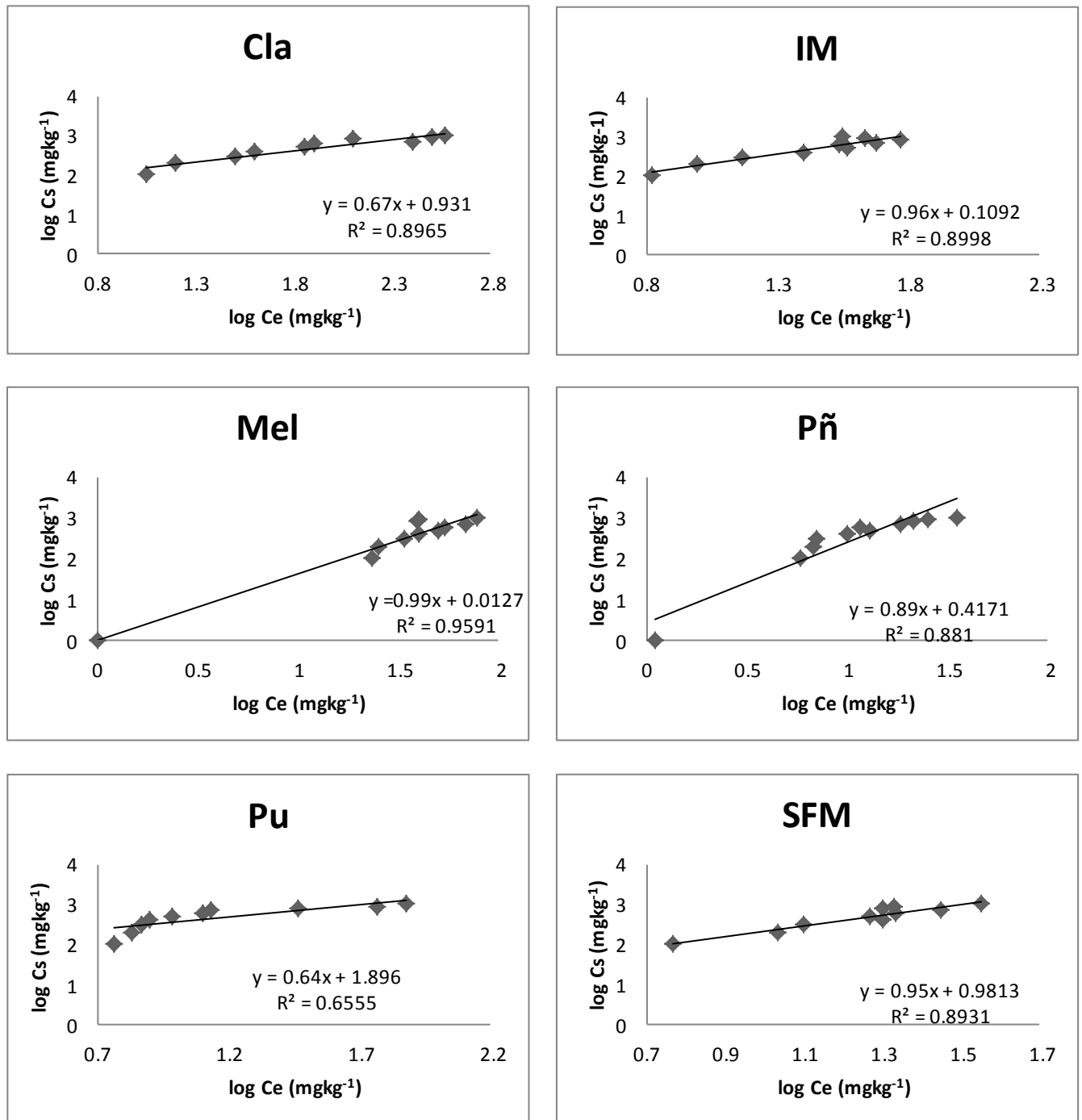


Figura 33: Isotermas de Pb^{2+} , datos experimentales y curva ajustada de Freundlich en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo (cada punto corresponde al promedio de dos mediciones, la línea continua corresponde a la línea de tendencia de Freundlich)

Tabla 20: n_f y K_f (pendiente e intercepto de Freundlich) para Pb^{2+}

Sitios	$1/n_f$	K_f	R^2
Cla	0,6	0,9	0,9
IM	0,9	0,1	0,9
SFM	0,9	0,9	0,9
Pñ	0,8	0,4	0,8
Mel	0,9	0,01	0,9
Pu	0,6	1,8	0,6

Se observa de la Tabla 20 que en todos los sitios, exceptuando *Pu* y *Pñ*, no correlaciona el modelo de adsorción de Freundlich. Por presentar R^2 menor a 0,9

Y al comparar la mayor capacidad de adsorción entre los sitios se infiere que corresponde a *Mel*, por presentar una pendiente cercana a uno y un intercepto a cero. (Los valores de las curvas se encuentran en las tablas 45 y 46 del anexo 7)

❖ Zn

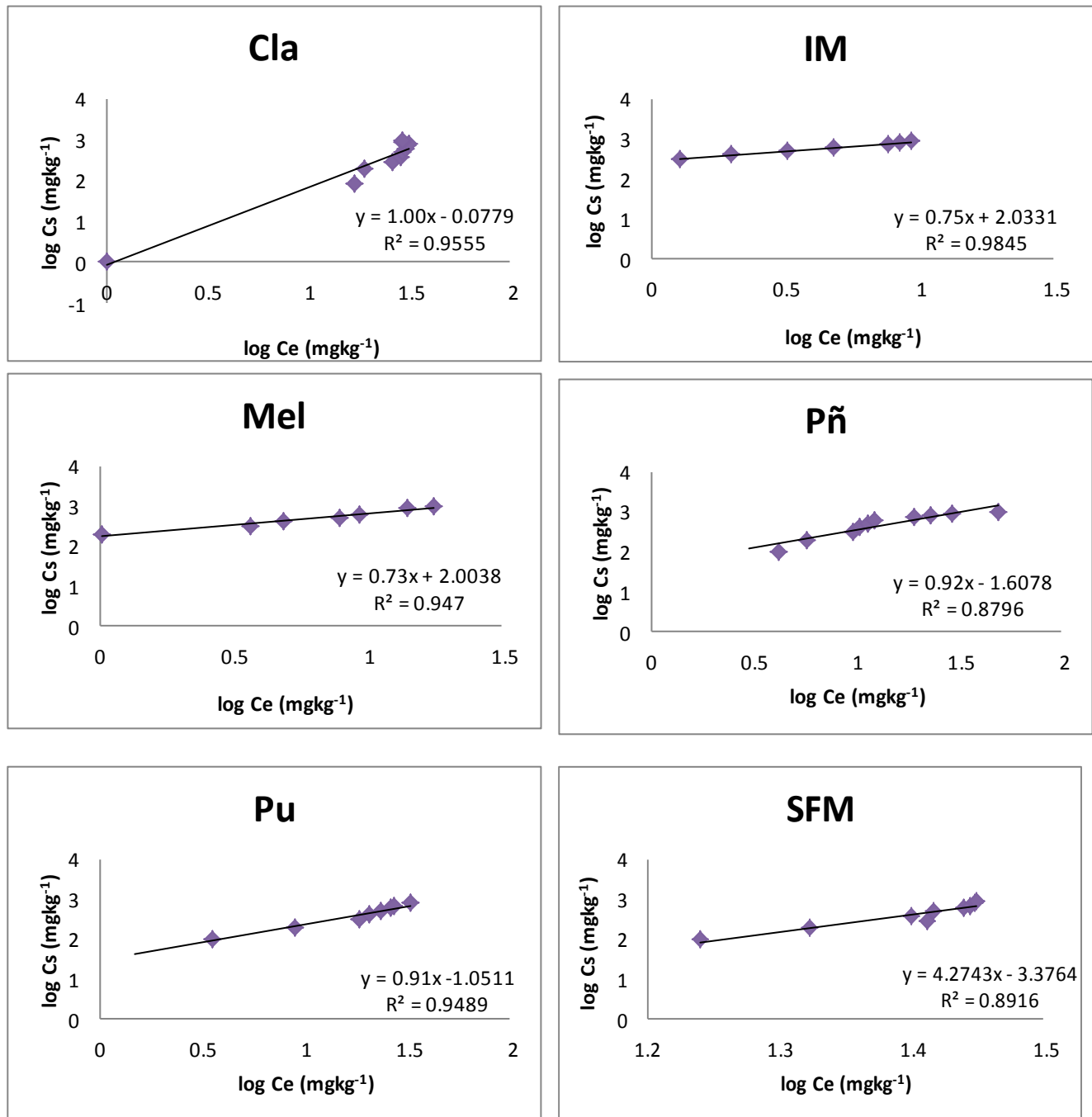


Figura 34: Isotermas de Zn^{2+} , datos experimentales y curva ajustada de Freundlich en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo (cada punto corresponde al promedio de dos mediciones, la línea continua corresponde a la línea de tendencia de Freundlich)

Tabla 21: n_f y K_f (pendiente e intercepto de Freundlich) para Zn^{2+}

Sitios	$1/n_f$	K_f	R^2
Cla	1,0	0,07	0,9
IM	0,7	2,0	0,9
Mel	0,7	2,0	0,9
Pñ	0,9	1,0	0,8
Pu	0,9	1,0	0,9
SFM	4,0	3,3	0,9

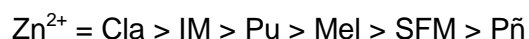
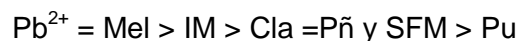
En la Tabla 21 se observa que los coeficientes de correlación en todos los sitios exceptuando en *Pñ* el valor es mayor a 0,9, por lo tanto el modelo si correlaciona y se infiere que la ecuación de Freundlich es aplicable (ajusta).

Al comparar los valores de K_f y n_f en los sitios en que correlaciona, se observa que el sitio que presenta mayor capacidad de adsorción es *Cla*, sigue *IM* y *Mel*, sin embargo el intercepto de estos últimos no es muy bueno. (Tablas 47 y 48 del anexo 7)

En general se observa que el modelo de Freundlich es aplicable a los sistemas considerados favorables o lineales (tipo L o C), estos obtenidos en análisis anteriores de isotermas experimentales.

Al comparar el modelo de Langmuir con el de Freundlich este último presenta mejores coeficientes de correlación, mayor afinidad por el adsorbato y capacidad máxima de adsorción por los sitios, por lo tanto el modelo Freundlich explica mejor el fenómeno de adsorción de los metales en los sedimentos de los seis sitios de la cuenca del río Maipo.

Lo que se podría resumir la capacidad de adsorción de los sitios por el metal:



3.9 Efecto de la concentración del CO_3^{2-} y PO_4^{3-} en los sedimentos

Se estudió el efecto de la concentración de carbonato, con el fin de interpretar como afecta en la adsorción de los metales en presencia de este ión, se aplicó a dos sitios seleccionados *Mel* y *Cla* designados como contaminado y limpio, respectivamente, las figuras presentes a continuación corresponden al porcentaje de concentración adsorbida del metal ($[\text{Cs}]$) versus la concentración agregada del carbonato ($[\text{c}]$), ambos en unidades de mgL^{-1} , para identificar los sitios se colorearon con amarillo para *Mel* y anaranjado para *Cla*.

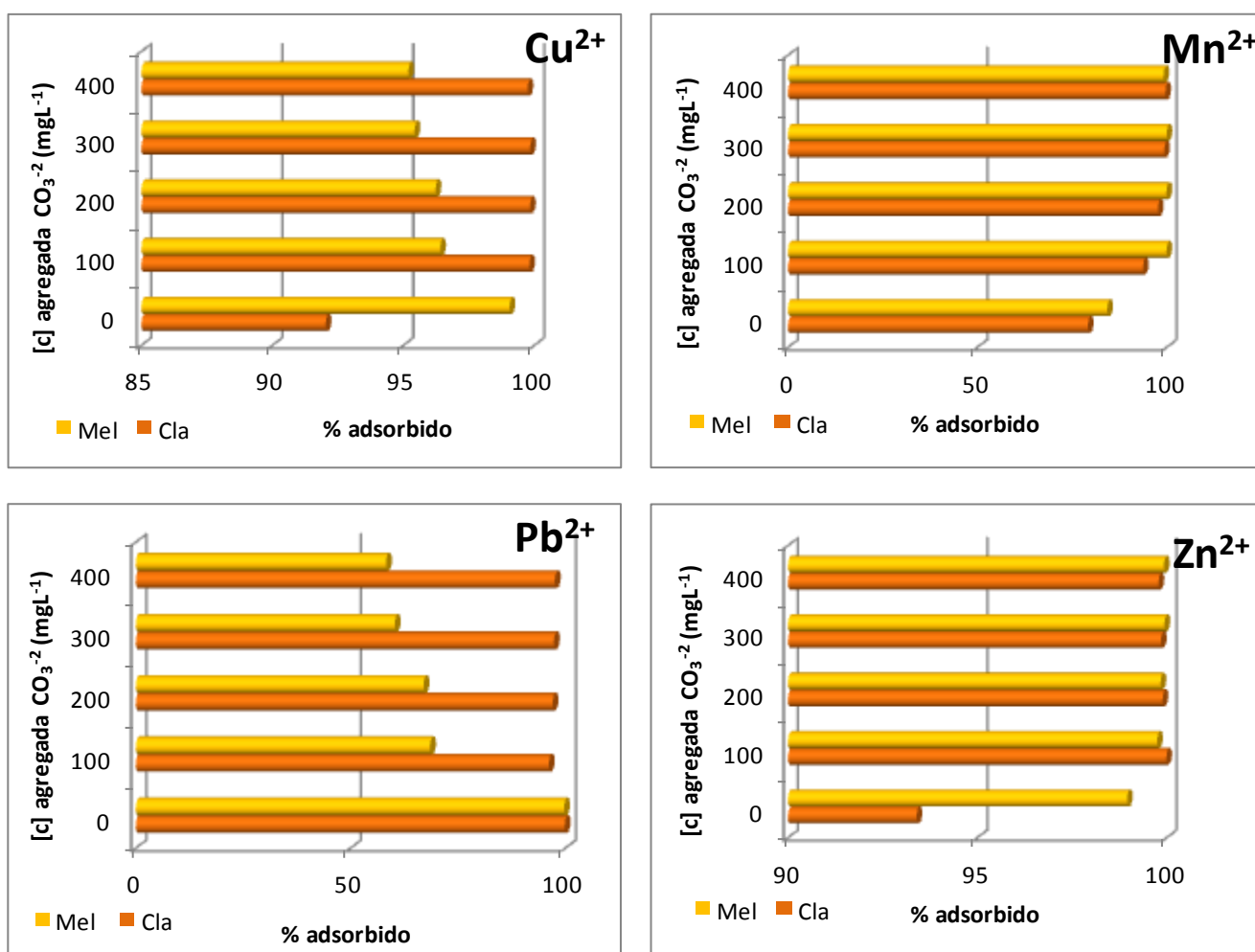


Figura 35: Gráficas del efecto de concentración del carbonato en los sedimentos *Cla* y *Mel*

Para el metal Cu^{2+} en la Figura 35 al comparar ambos sitios cuando se agregó igual concentración de carbonato, se observó que en el sitio *Cla* el porcentaje de adsorción aumenta y en *Mel* disminuye (Tabla 49 del anexo 8), este fenómeno se atribuye a que el carbonato forma un complejo muy estable con Cu^{2+} y su posible precipitación debido a un leve aumento en el pH puede ser interpretado como un fenómeno de adsorción (Dali-youcef y col, 2006), sin embargo, si se aumenta en exceso este ión, es posible que los iones compitan por los sitios del sedimento.

Para el metal Mn^{2+} en ambos sitios aumenta el porcentaje de adsorción a medida que aumenta la concentración de carbonato en el sistema y al comparar ambos sitios es mayor el porcentaje de adsorción en *Mel* que *Cla* (Tabla 50 del anexo 8), se explicaría este fenómeno debido a que la concentración de metal total es mayor en *Cla* que en *Mel*, por lo tanto, si se asume que existe igual número de sitios *Cla* presentaría un sistema más saturado con respecto a *Mel*.

Para el metal Pb^{2+} , al comparar los dos sitios se observa que en ambos casos el porcentaje de adsorción disminuye con el aumento de carbonato, indicando que existe una competencia entre este ión y el metal. (Tabla 51 del anexo 8)

Para el metal Zn^{2+} al comparar ambos sitios se observa que a medida que aumenta la concentración de carbonato aumenta el porcentaje de adsorción (Tabla 52 del anexo 8).

El resultado del mayor porcentaje de adsorción de los metales al agregar carbonato se podría explicar por el leve aumento del pH (Zhang y col, 2011) por ejemplo en el sitio *Cla*, debido a que hubo un aumento de este de 8,4 a 8,6 se podría inferir que hubo una precipitación o coprecipitación de este complejo (CuCO_3) fenómeno que se considera una adsorción en el sedimento.

- Efecto de concentración del Fosfato

Se estudió el efecto del fosfato, con el fin de interpretar como afecta en la adsorción de los metales en presencia de este ión, debido a que este juega un rol importante en el sistema agua-sedimento, pues como ácido fosfórico en el agua libera un ion hidrogeno para unirse con alguna partícula en suspensión, entre otros fenómenos que ocurre en presencia de este.

Las figuras presentes a continuación corresponden al porcentaje de concentración adsorbida del metal versus la concentración ($[c]$) agregada de fosfato, en mgL^{-1} . Se coloreo cada sedimento para comparar visualmente el fenómeno entre esto dos sitios (limpio y contaminado), donde se otorgó para identificar los sitios el color anaranjado para *Cla* y amarillo para *Mel*.

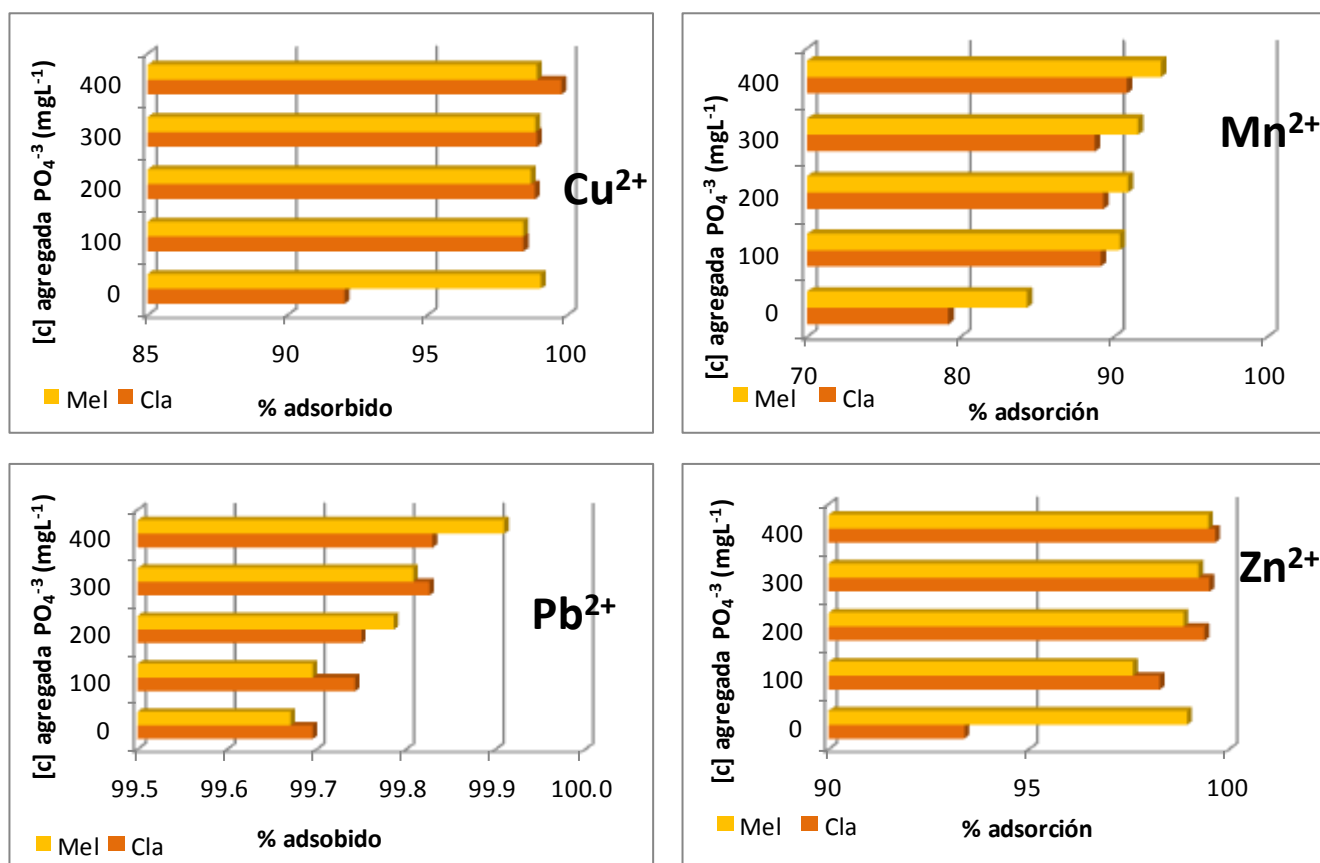


Figura 36: Gráficas de efecto de concentración del Fosfato en los sedimentos de *Mel* y *Cla*

De la Figura 36 se observa que para Cu^{2+} en el sitio *Mel*, es mayor la concentración adsorbida del metal sin agregar aun el ión. Cuando se agrega el fosfato ($0-100 \text{ mgL}^{-1}$) disminuye la capacidad de adsorción del sedimento, sin embargo luego aumenta levemente ($200-400 \text{ mgL}^{-1}$), pero no alcanza la capacidad máxima que tenía inicialmente, indicando posiblemente una competencia entre el ión y el metal por los sitios, mecanismo de adsorción que corresponde a un intercambio de ligandos y la unión de otros metales o cationes

Para el metal Cu^{2+} , en el sitio de *Cla* se observa de la Figura 57, que la concentración de metal adsorbido a una concentración inicial de fosfato es menor que al agregar este anión y al comparar los dos sitios se observa que el porcentaje de Cu^{2+} adsorbido en *Mel* es mayor que para *Cla*, exceptuando cuando en este último sitio se agregó la mayor concentración de fosfato (400 mgL^{-1}) que adsorbe mayor Cu^{2+} que en *Mel*. (Tabla 53 del anexo 8).

Para el metal Mn^{2+} se observa que a medida que aumenta la concentración del fosfato aumenta la capacidad de adsorción de ambos sitios. Al igual que Cu^{2+} , el punto cero equivale al sedimento sin agregar fosfato y este presenta menor capacidad de adsorción que cuando se agrega el anión. Al comparar los sitios se observa que presenta mayor porcentaje de adsorción *Mel* que *Cla*. (Tabla 54 del anexo 8)

Para el metal Pb^{2+} en ambos sitios la adsorción del metal va aumentando a medida que aumenta la concentración del ión fosfato y al comparar entre estos sitios presenta mayor porcentaje de adsorción *Mel* que *Cla*. (Tabla 55 del anexo 8)

Para el sitio *Cla* la capacidad o porcentaje de adsorción aumenta a medida que aumenta la concentración de fosfato, sin embargo en el sitio *Mel* disminuye entre el rango de $100-200 \text{ mgL}^{-1}$ de un 99 % inicial de adsorción a un 96 %, luego al agregar hasta los 400 mgL^{-1} aumenta el porcentaje hasta un 99 % nuevamente.

El fosfato es un ión fuertemente influenciado por el pH a valores más ácidos el fosfato compite por los sitios activos del sedimento y es más retenido que los metales, donde el mecanismo de adsorción corresponde a un intercambio de

ligando, liberando iones hidroxilos a la solución y esto conlleva un aumento leve del pH, explicando así la leve diferencia de pH que se produjo en el sitio *MeI* (pH 7,1 a 7,6)

La explicación de la proporción directa entre la concentración adsorbida del metal y la concentración agregada del ión fosfato, radica en que a medida que aumenta la cantidad de fosfato incorporado existe un aumento de carga en la superficie de las partículas del sedimento producida por la adsorción de este ión, esto conduce a condiciones electrostáticas más favorables para la adsorción de metales ya sea directamente a la superficie del sedimento o sobre la superficie del fosfato. (AiminZhou, y col, 2005)

3.10 Competencia entre metales

La competencia entre diferentes metales por un sitio de adsorción está diseñada para estudiar el comportamiento de los metales en presencia de otros competidores y poder analizar cuál de estos tiene mayor afinidad (se adsorbe más) por el sitio en estudio.

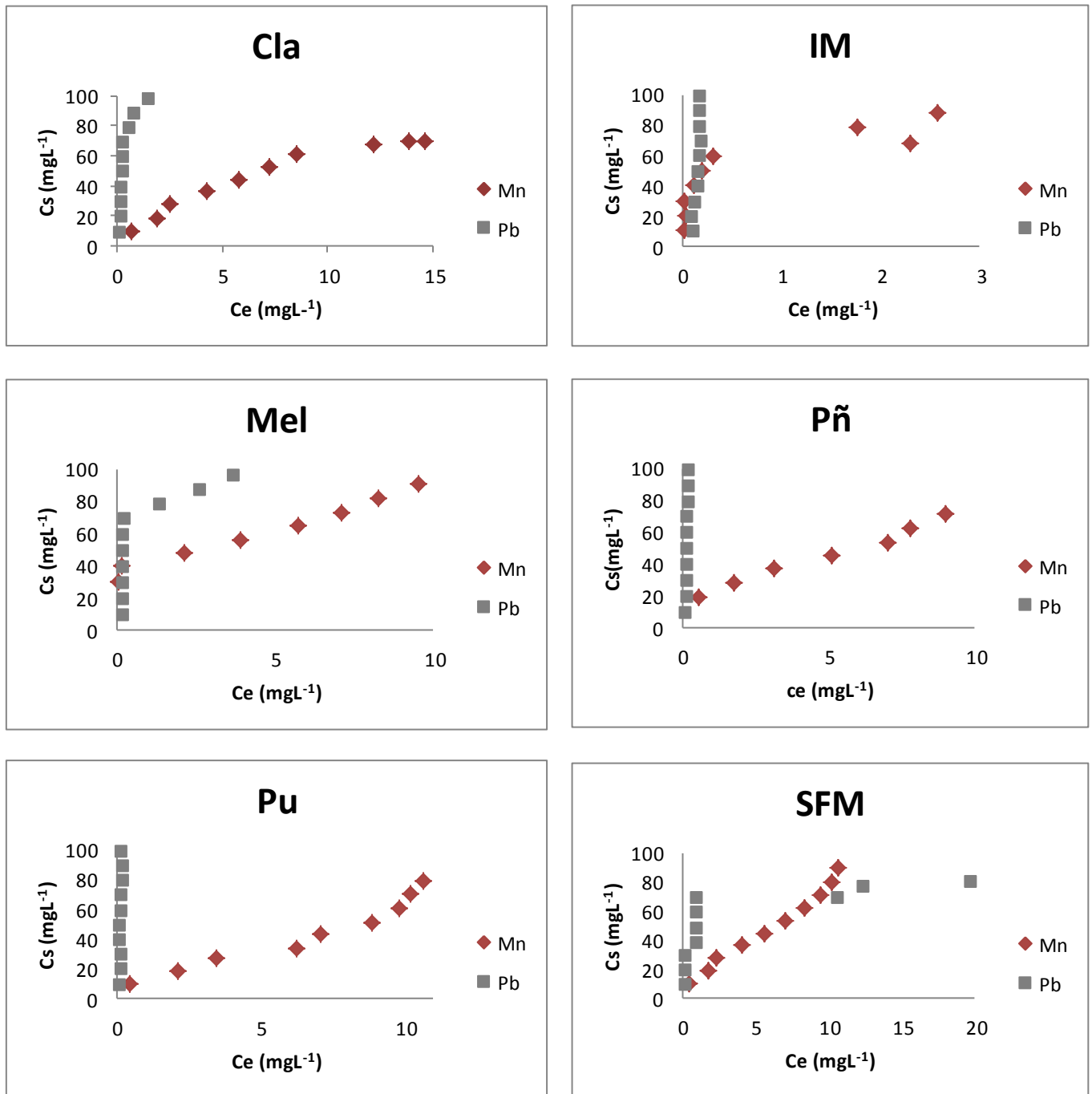
❖ Mn^{2+} - Pb^{2+} 

Figura 37: Isotermas de adsorción de la competencia entre los metales Pb^{2+} - Mn^{2+} en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo (C_e (concentración en equilibrio) v/s C_s (concentración adsorbida))

La competencia que existe entre Pb^{2+} y Mn^{2+} en *Cla*, *IM*, *Mel*, *Pñ*, y *Pu* se puede inferir según la Figura 37 (Tablas de la 57 a 62 del anexo 9) que Pb^{2+} presenta mayor afinidad de adsorción en comparación a Mn^{2+} , luego si se analiza cada uno por separado en el caso de *Cla*, Pb^{2+} tiende a ocupar los sitios activos antes que Mn^{2+} , en el caso de *IM* el Mn^{2+} tiende adsorberse antes que el Pb^{2+} , pero este fenómeno va cambiando a medida que se agrega mayor concentración de Pb^{2+} y este va desplazando al Mn^{2+} , en *Mel* nuevamente Mn^{2+} tiende a ocupar primero los sitios desocupados del sedimento, pero luego Pb^{2+} se adsorbe mayoritariamente.

Pñ y *Pu* al igual que *IM* el metal Mn^{2+} se adsorbe antes en los sitios desocupados, sin embargo, a medida que se va igualando la concentración de ambos metales Pb^{2+} tiende a adsorberse más.

Solo se diferenció de este comportamiento *SFM* que en un principio Pb^{2+} se adsorbió antes que Mn^{2+} y luego a pesar de que se agregaba mayor concentración de Pb^{2+} , Mn^{2+} logró utilizar la mayor cantidad de sitios desocupados.

Para ver esta situación claramente se calcularon los K_d promedio y los K_d al 50 % (se agregaba igual concentración de ambos metales) y se obtuvieron los siguientes resultados organizados en la siguiente tabla:

Tabla 22: Tabla de coeficientes de distribución (k_d) para los 6 sitios en la competencia entre Mn^{2+} - Pb^{2+}

Sitios	Kd (50%)		kd (Promedio)	
	Mn	Pb	Mn	Pb
Cla	7,6	269	8,05	191
IM	263	343	328	368
SFM	7,92	53,6	10,0	85,2
Pñ	8,83	467	12,2	458
Mel	22,3	293	115	203
Pu	6,05	651	8,40	465

Los valores obtenidos en la Tabla 22 indican que el K_d es mayor en todos los sitios, reafirmando que el Pb^{2+} se adsorbe antes que el Mn^{2+} , por tanto el Pb^{2+} tiene mayor afinidad por los sitios desocupados en todos los sedimentos que el Mn^{2+} .

Para analizar la capacidad de adsorción del sedimento en competencia se aplicó el modelo de Freundlich, donde los valores obtenidos de las curvas se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 23: Coeficientes de Freundlich para la competencia de metales entre Mn^{2+} - Pb^{2+}

sitios	Mn^{2+}			Pb^{2+}		
	1/nf	Kf	R^2	1/nf	kf	R^2
Cla	0,6	1,1	0,9	0,7	0,01	0,9
IM	0,2	1,8	0,8	0,9	0,4	0,8
SFM	0,6	1,1	0,9	0,2	1,7	0,8
Pñ	0,4	1,3	0,9	0,8	0,4	0,9
Mel	0,1	1,7	0,8	0,5	0,9	0,8
Pu	0,6	1,1	0,9	0,7	0,5	0,9

De los valores de la Tabla 23 se observa que tal como en el análisis anterior al aplicar Freundlich presenta mejor correlación Mn^{2+} que Pb^{2+} , sin embargo los valores de la pendiente (nf) y del intercepto (kf) correspondientes a la afinidad de adsorción y la capacidad de adsorción respectivamente, son mejor para el caso de Pb^{2+} que Mn^{2+} .

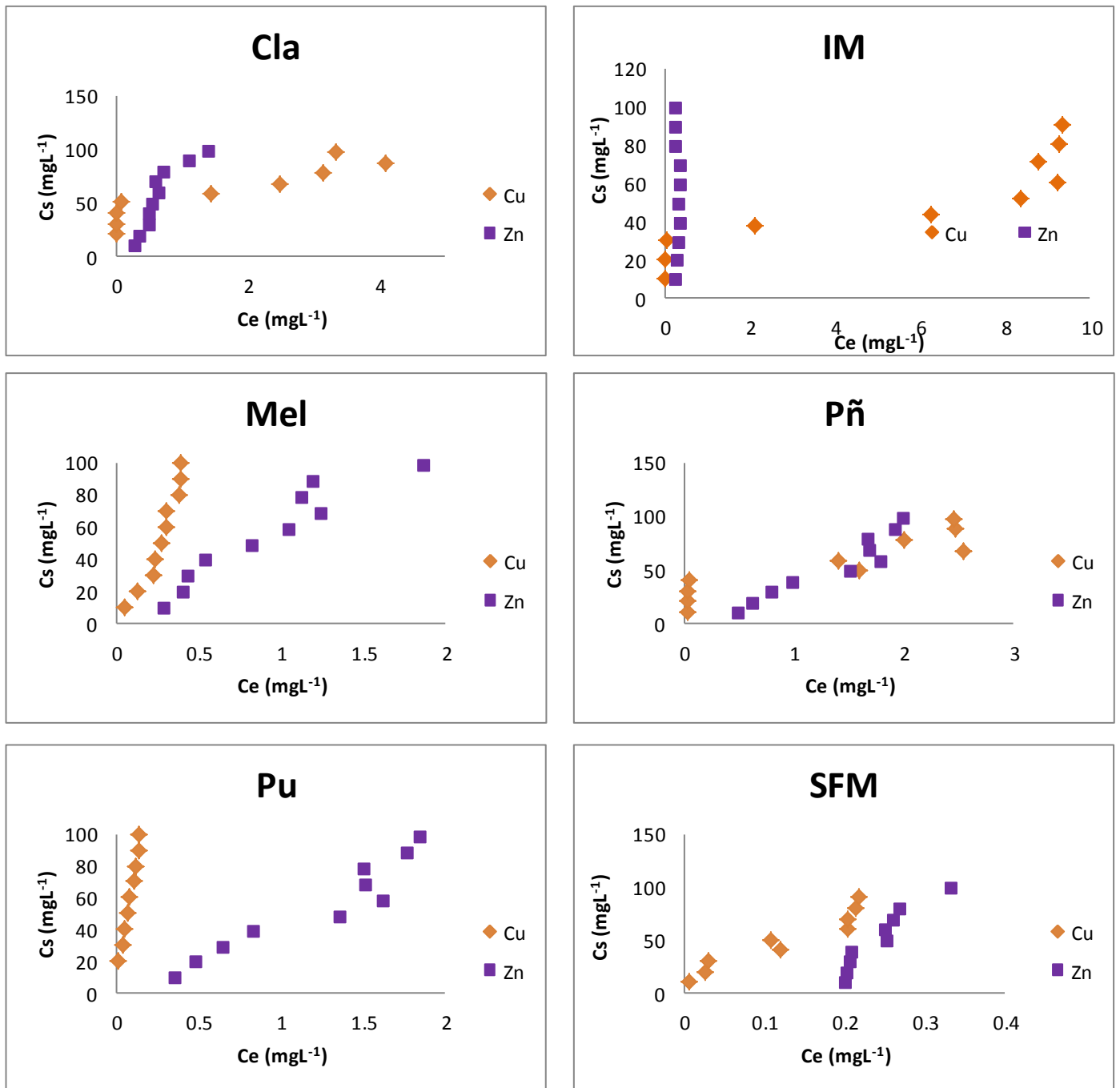
❖ $\text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$ 

Figura 38: Isotermas de adsorción de la competencia entre los metales Cu^{2+} - Zn^{2+} en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo (C_e (concentración en equilibrio) v/s C_s (concentración adsorbida))

Para este par de metales no existe una competencia en los sitios *Mel*, *Pu* y *SFM*, este resultado se puede apreciar tanto gráficamente como numéricamente, como se observa en las Tablas 65, 67 y 68 del anexo 9, en donde por tabla se puede inferir que al presentar igual concentración de ambos metales, existe una pequeña inclinación por adsorber el Cu^{2+} , En cambio en *Cla* claramente se evidencia que se adsorbe el Cu^{2+} antes que Zn^{2+} y que luego a medida que la concentración de Zn^{2+} va aumentando hasta igualarse con Cu^{2+} , llega el Zn^{2+} a ocupar mayoritariamente los sitios de este sedimento, en *IM* ocurre el mismo fenómeno, solo que en este caso el Zn^{2+} utiliza los sitios activos del sedimento desplazando así el Cu^{2+} hacia la solución.

Por último en el sitio *Pñ* se observa de la Figura 38 una mayor competencia entre los metales, dando cuenta que en un inicio Cu^{2+} utiliza la mayor capacidad de sitios de adsorción, pero luego compiten por esos sitios estrechamente, teniendo Zn^{2+} una leve ventaja sobre Cu^{2+} por los sitios.

Bajo estos mismos conceptos es que se calcularon los K_d promedio y el k_d al 50 %, es decir, cuando existe igual concentración de estos metales, resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 24: Tabla de coeficientes de distribución (k_d) para los 6 sitios en la competencia entre Cu^{2+} - Zn^{2+}

Sitios	Kd (50%)		k _d (Promedio)	
	Cu	Zn	Cu	Zn
Cla	610	92,2	125	81,0
IM	6,9	160	9,1	128
SFM	462	197	504	214
Pñ	30,3	32,0	171	37,5
Mel	183	59,9	196	59,4
Pu	725	35,8	734	43,2

kd para *Mel*, *Pu* y *SFM* indica que es mayor el valor para Cu^{2+} que el Zn^{2+} , es decir que el metal Cu^{2+} presenta mayor afinidad por los sitios desocupados que en el caso del Zn^{2+} .

En el caso de *Pñ* cuando se compara el kd 50 % vemos que es levemente mayor para Zn^{2+} que para Cu^{2+} y es justamente en este punto donde el Zn^{2+} compite por los sitios igualitariamente con Cu^{2+} , y luego mientras se aumenta la concentración del Zn^{2+} este logra mantener la afinidad por adsorberse mayoritariamente que el Cu^{2+} , cuando se estima un promedio de kd, el valor es mayor para Cu^{2+} que para Zn^{2+} (Figura 38).

En el caso del sitio *IM* el valor de kd es mayor para en Zn^{2+} que Cu^{2+} y esto se observa claramente en la gráfica en donde el Zn^{2+} aumenta.

Por último para el sitio *Cla* el valor de kd promedio es muy cercano entre estos metales, indicando que existe una mayor competencia que en los otros sitios, si analizamos el valor de kd al 50 % es mayor para Cu^{2+} que para Zn^{2+} , lo que estaría indicando que a igual concentración de estos metales Cu^{2+} tiene mayor afinidad por el sedimento que el Zn^{2+} y a medida que este último aumenta, aumenta la adsorción por los sitios.

Se analizó la capacidad de adsorción aplicando el modelo matemático de Freundlich, los valores obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 25: Coeficientes de Freundlich para la competencia de metales entre Cu²⁺-Zn²⁺

sitios	Cu			Zn		
	1/nf	Kf	R ²	1/nf	kf	R ²
Cla	0,1	0,8	0,9	0,9	0,6	0,9
IM	0,9	0,8	0,9	0,2	0,6	0,9
SFM	0,5	2,2	0,8	3,8	4,0	0,6
Pñ	0,2	1,7	0,8	0,9	0,5	0,9
Mel	0,9	0,3	0,9	1,1	1,7	0,9
Pu	0,8	0,5	0,9	1,2	1,6	0,9

De la Tabla 25 se observa que en ambos metales es posible aplicar el modelo de Freundlich puesto a que presentan buena correlación, para el sitio *Cla* se observa que este sedimento presenta mayor afinidad y capacidad de adsorción según el intercepto y la pendiente por el Zn²⁺ que por Cu²⁺, lo mismo que sucede en el sitio de *Pñ*, por lo contrario en los sitios *IM*, *Mel* y *Pu* hay mayor correlación, afinidad y capacidad de adsorción por el metal Cu²⁺ que Zn²⁺, esto parámetros indican o corroboran los análisis de Kd calculados anteriormente.

3.11 Análisis estadísticos

Cluster

El análisis de Cluster se realizó por medio de un software Statgraphics centurión, los parámetros a considerar fueron la concentración total de los metales Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , además el pH, CE, % de carbono total y P disponible, la siguiente figura muestra el dendrograma correspondiente a la jerarquía de parámetros para la cuenca del río Maipo

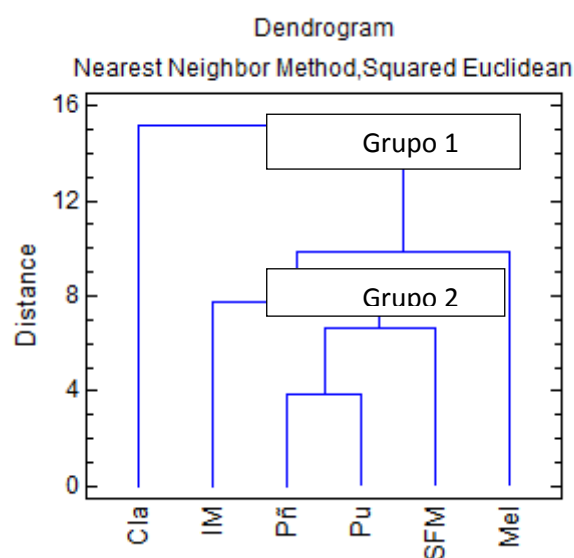


Figura 39: Análisis de jerarquía (Cluster)

Se observa de la Figura 39 que existen dos grupos importantes o cajas que conforman la jerarquía de los sitios (*Cla* y *Mel*), se podría explicar que la primera caja (grupo 1) abarca a los otros sitios en los cuales el pH sería una variable importante, ya que *Cla* presenta el mayor valor (8,4) hasta el menor valor (7,1) que corresponde al sitio de *Mel*, justamente estos sitios son los que más se diferencian en los análisis de caracterización y por ello en el dendrograma se observa la mayor distancia, luego el grupo 2 muestra una mayor proximidad entre los sitios, indicando que estos sitios tienen el mismo comportamiento, en otras palabras,

valores de pH, CE % de carbono total y disponible, P disponible y la concentración de los 4 metales en cada sitio, en donde mientras más cerca las cajas, o menor distancia entre los sitios que la conforman, mayor es el grado de similitud.

- **Pearson**

Este análisis fue realizado utilizando el software de Microsoft Office, Excel 2013 con la aplicación XLSTAT. Según el análisis con el software se considera un valor de $r > 0,8$ y $r < -0,8$ para considerar una buena correlación, con un $p=0,05$ (significancia), ya sea positiva o negativa, entre las variables.

En este estudio se realizó una correlación de Pearson Tabla 26, la que considera los parámetros de concentración total para los cuatro metales junto a los factores físico químicos de: pH, CE, % C total, P disponible, concentración de cationes y aniones para los 6 sitios de la cuenca del río Maipo.

Tabla 26: Matriz de correlación de Pearson para la concentración total de los 4 metales y todos los factores de estudio en los 6 sitios de la cuenca

Variables	Cu	Mn	Pb	Zn	pH	CE	P	% C total	Na	K	Ca	Mg	Carbonato	Cloruro	Nitrato	Sulfato	Fosfato
Cu	1																
Mn	0.048	1															
Pb	0.785	-0.083	1														
Zn	0.517	-0.033	0.914	1													
pH	0.063	0.388	-0.463	-0.735	1												
CE	-0.221	-0.140	0.033	0.318	-0.667	1											
P	0.023	-0.034	0.234	0.505	-0.740	0.894	1										
%C total	-0.151	0.002	0.384	0.724	-0.916	0.665	0.766	1									
Na	-0.432	-0.078	0.066	0.456	-0.860	0.810	0.797	0.931	1								
K	0.017	0.512	0.225	0.513	-0.520	0.616	0.810	0.768	0.706	1							
Ca	-0.160	0.234	0.357	0.697	-0.785	0.649	0.705	0.958	0.886	0.824	1						
Mg	0.146	0.449	0.442	0.672	-0.527	0.675	0.716	0.732	0.645	0.853	0.859	1					
Carbonato	0.369	0.786	0.441	0.470	0.041	0.092	0.150	0.247	0.065	0.551	0.480	0.764	1				
Cloruro	-0.449	-0.224	-0.005	0.351	-0.805	0.920	0.793	0.807	0.947	0.562	0.767	0.601	-0.014	1			
Nitrato	-0.487	-0.203	-0.713	-0.800	0.546	-0.050	-0.441	-0.631	-0.337	-0.628	-0.567	-0.474	-0.368	-0.090	1		
Sulfato	-0.222	-0.066	0.031	0.312	-0.621	0.994	0.863	0.645	0.790	0.623	0.662	0.720	0.177	0.906	-0.017	1	

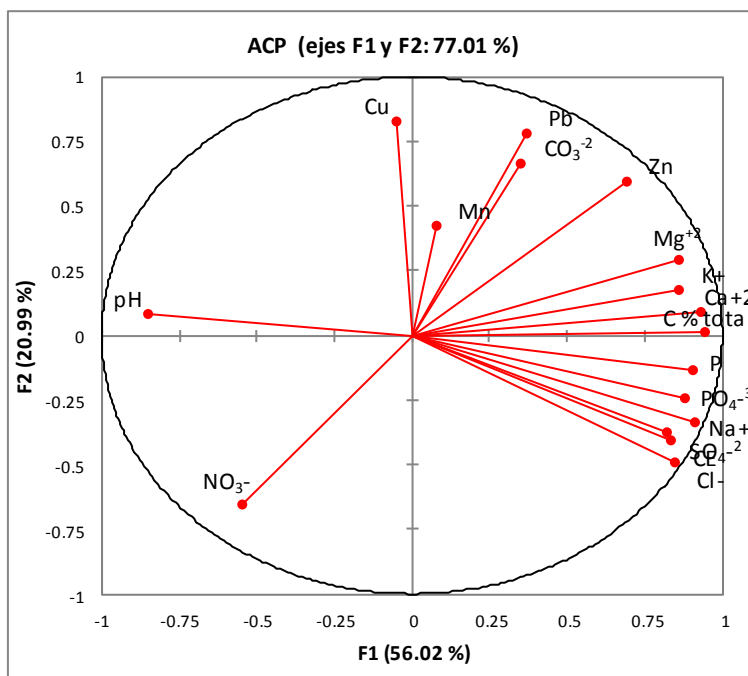
Los valores en negrita son diferentes de 0 con un nivel de significación alfa=0.05

De la Tabla 26 los factores de correlación calculados y destacados en negrita señalan que como ejemplo, existe una relación directa entre Zn^{2+} y Pb^{2+} , es decir que aumentan en la misma proporción en los sedimentos ($r=0,914$), otro factor que muestra relación directa es entre la concentración de P disponible y la CE ($r=0,894$), esto se relaciona directamente con la concentración de fosfato y otros iones (Cl^- , SO_4^{2-} , $r=0,920$ y $r=0,994$ respectivamente) que hacen que exista un aumento de carga en la superficie de las partículas del sedimento producida por la adsorción de los iones.

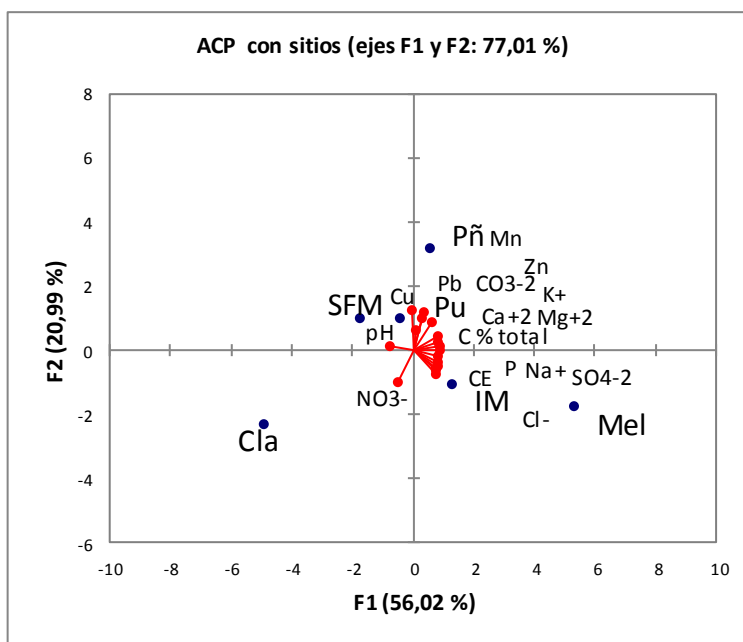
Cabe destacar que la matriz de correlación nos muestra también una relación inversa, entre pH y % C total ($r=-0,916$), a medida que uno de los factores aumenta el otro disminuye, se puede nombrar como ejemplo de ello, que el sedimento contiene grupos funcionales que confieren propiedades de adsorción y de estos grupos se encuentran mayoritariamente los ácidos carboxílicos (COOH, grupos hidroxilos, entre otros) que confieren al sedimento un grado de menor pH pero mayor concentración de carbono, (Leiva, S, 2011)

▪ **Análisis de componentes principales (ACP)**

Se realizó un ACP, utilizando el software de Microsoft Office, Excel 2013 con la aplicación XLSTAT, se realizó considerando las características físico-químicas del entorno pH, CE, P disponible, % C total, las concentraciones de los cationes (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}) y Aniones (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) con la concentración de Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 40.



(a)



(b)

Figura 40: Análisis de componentes principales (ACP): (a) ACP correlaciones entre concentración de metales y factores fisicoquímicos del entorno (pH, CE, P y %C); (b) se incluyen los sitios

El análisis de componente principal Figura 40 (a) se observa que la primera componente está fuertemente influenciada por el pH y por el porcentaje de carbono orgánico total, mientras que la segunda componente está relacionada con la concentración de Cu^{2+} y Mn^{2+} , Además se evidencia que la mayoría de los parámetros están relacionados entre sí bajo la primera componente, estas componentes representan la mayor variabilidad de la varianza y la suma de estos componentes representan (explican) un 77,01 %, la primera componente representa un 56,01 % del total de la varianza acumulada y la segunda representa un 20,99 % del total de la varianza acumulada.

De la misma figura parte (b), al adicionar al análisis los sitios, se observa que, *Cla* y *Mel* están desagrupados con respecto a los sitios y factores estudiados, lo que indica que estas matrices difieren entre sí, además los factores se encuentran agrupados entre el cuadrante 1 y 4, lo que indica que los sedimentos *Pñ*, *IM* y *Mel* contienen mayor información respecto a la caracterización de los sedimentos.

IV. CONCLUSIONES

La caracterización de los sedimentos muestra que el pH en todos los sitios es levemente neutro hacia alcalino (7,1 a 8,4). El contenido de carbono orgánico total, fósforo disponible, conductividad eléctrica, entre otros fue mayor en orden decreciente para los sitios *Mel*, *IM*, *Pñ*, *Pu*, *SFM* y *Cla*. De estos valores obtenidos en el estudio de la caracterización Físico-química de los sedimentos, se puede decir que *Mel* es considerado un sitio contaminado con respecto a *Cla*, considerado limpio.

El estudio de estos iones Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} reveló que en los sedimentos la suma total en meq del contenido de aniones excede la concentración de cationes, la diferencia de ello indicaría que algunos de estos aniones podría estar formando sales solubles con las especies metálicas (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , entre otros metales). La mayor concentración en los seis sitios de estos iones fue del catión Ca^{2+} y del anión SO_4^{2-} .

Del estudio de la concentración pseudototal de metales pesados en sedimento se observó que en todos los sitios fue mayor la concentración de Mn^{2+} y en menor concentración Pb^{2+} .

Del estudio del tiempo de equilibrio se determinó para los seis sitios y los cuatro metales un tiempo de 48 horas, que fue confirmado aplicando el modelo cinético de Elovich

Los porcentajes de desorción fueron en general bajos, menores al 1 % en todos los sitios y para los cuatro metales, a excepción del sitio *C/a* con un 18 % de desorción para el metal Mn^{2+} , valores de K_d indicarían que estos metales se encuentran mayormente adsorbidos, y por ende se entiende que en un sistema real de Agua-sedimento estos no serían un peligro de contaminante para la biota por no estar biodisponibles.

De las isothermas de adsorción obtenidas se resume que, el sistema o la adsorción son favorables y lineales para la mayoría de los metales por los sitios, exceptuando para Mn^{2+} que es desfavorable la adsorción en todos los sitios.

En los estudios de los modelos matemáticos de adsorción se obtuvo mejor coeficiente de correlación en el modelo de Freundlich, indicando que Langmuir no es aplicable. En cuanto a los parámetros de Freundlich los resultados indicaron que los sitios *IM*, *Mel* y *Pñ* presentan mayor afinidad y capacidad de adsorción por los metales.

El estudio de competencia por pares de metales entre Mn^{2+} - Pb^{2+} y Cu^{2+} - Zn^{2+} indica que los sitios tienen mayor preferencia en la adsorción de Cu^{2+} y Pb^{2+} por sobre Mn^{2+} y Zn^{2+} .

El estudio del efecto de concentración del ion carbonato y fosfato reveló que a medida que se añade una mayor concentración de estos aniones aumenta la capacidad de adsorción de los sedimentos por los cuatro metales.

Con respecto a los análisis estadísticos se obtuvo para el análisis de Cluster dos grupos importantes, correspondiente a los sitios *Cla* (1) y *Mel* (2), que presenta mayor distancia entre ellos, lo que indica una menor similitud, lo cual concuerda con las diferencias observadas (*Cla*-limpio, *Mel*-contaminado) en la caracterización físico-química de estos sitios.

El análisis de componentes principales (ACP) permitió confirmar la influencia del pH y el porcentaje de carbono total en el comportamiento de adsorción de los sedimentos. En cuanto a las matrices *Cla* y *Mel* se demostró que difieren entre sí (características físico-químicas) y además se observó que los sitios *Pñ*, *IM* y *Mel* contienen la mayor información respecto a la caracterización de los sedimentos.

Los resultados obtenidos y los análisis estadísticos realizados, confirman la hipótesis planteada, que la capacidad de los sedimentos para adsorber los metales Cu, Mn, Pb y Zn dependen tanto del contenido base de estos metales y sus propiedades como de las características físico-químicas del sedimento.

V. REFERENCIAS

Abida B., Harikrishna S., Irfanulla K., 1999. “Analysis of heavy metals in wáter, sediments and Fisch samples of Madivala Lakes of Bangalore, Kamataka.” Vol.1, N°2, pp 245-249.

Acosta V., Lodeiros C., Senior W., Martines G., 2002. “Niveles de metales pesados en sedimentos superficiales en tres zonas litorales de Venezuela, Asociación Interferencia, caracas”. Vol.27. N°12

Aimin Zhou, Hongxiao Tang, Dongsheng Wang. 2005. “Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition”. ELSEVIER. WaterResearch 39 (2005) 1245–1254.

Alloway, B.J., 1995. “Heavy metals in soils”. 2 ed. Blackie Academic y professional. Londres

Alumaa, P. E Steinnes, U. Kirso, y V. Petersell. 2001. “Heavy metal sorption by different Estonian soil types at low equilibrium solution concentrations”. Proc. Estonian. Acad. Sci. Chem. 50(2):104-115.

Araya C., 2006. “Determinación de metales pesados en los sedimentos de los ríos Elqui y Cachapoal”. Seminario de título para optar al título de Químico Ambiental. Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

A. Ghaee, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, A. Zarghan., 2012. “Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. Applied Surface”. Science 258,7732– 7743.

A. Palanques, J Guillen. 2010. “Suspended sediment transport in the lower course of the Ebro river (Northwestern Mediterranean). Dams impact in the environment.” *Geogoceto* 12.

Carrasco A., 2009. Metales pesados en suelos. pp 66-98.

Chira Fernández Jorge. 2011. “Metales biodisponibles en la Cuenca alta del río Torres Vizcarra”, departamentos de Ancash y Huánuco.

Covelo E.F., Vega F.A., Andrade M.L. 2009. “Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics”. *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 862–870.

Chantawong, V, N.W. Harvey y V.N. Bashkin. 2003. “Comparison of heavy metal adsorptions by Thai kaolin and ballclay. *Water, Air, and Soil Poll.* 148: 111-125.

Chiang Yi Wai, Karel Ghyselbrecht, Rafael M. Santos, Johan A. Martens, Rudy Swennen, Valérie Cappuyns, Boudewijn Meesschaert. “Adsorption of multi-heavy metal onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications” *Chemical Engineering Journal* 200-202 (2012) 405-415.

Informe para la Dirección general de aguas, Universidad de Chile. Diciembre 2008. Primera parte CUENCA DEL RÍO CHOAPA. “Análisis de la composición físico química de sedimentos fluviales y su relación con la disponibilidad de metales en agua”.

Edeltrauda Helios-Rybicka, Rafał Wójcik. 2012. “Competitive sorption/desorption of Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, and Cr by clay-bearing mining wastes.” *Applied Clay Science* 65–66.

E.H. Jho, S.B. Lee, y.J. Kim, K. Nam. 2011. “Facilitated desorption and stabilization of sediment-bound Pb and Cd in the presence of birnessite and apatite.” *Journal of Hazardous Materials* 188 (2011) 206–211.

Environmental, Chemistry y Hazardous Materials New, Careers y Resources 2011. PeriodicTable of Elements, ElementAluminum.

Fiol, N. 2001. “Adsorció de Cu(II) Pb(II) de dissolució saquoses de residus de pinyol d’oliva. Treball de recerca”. Programa de doctorat de Medi Ambient de la Universitat de Girona. Girona.

F. Couceiro, A. Turner, G.E. Millward. 2007. “Adsorption and desorption kinetics of rhodium (III) and platinum (IV) in turbid suspensions: Potential tracers for sediment transport in estuarine flumes”. *Marine Chemistry* 107. 308–318

G. Bartoli, S. Papa, E. Sagnella, A. Fioretto. 2012. “Heavy metal content in sediments along the Calore river: Relationships with physicochemical characteristics”. *Journal of Environmental Management* 95, S9 e S14.

Galán E., Romero A., 2008. “Contaminación de suelos por metales pesados”. Departamento de cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Facultad de Química, Universidad de Sevilla. *Macla* 10. Pp 48-60.

Garza G; Villalba A.; Castillo J.M; Nubez G; Meraz A. 2011. “Físico-Química del agua superficial y sedimento en el río Santa Cruz, Sonora, México.” Departamento de investigaciones científicas y tecnológicas. *Revista de ciencias Biológicas y de la salud*. Volumen XIII, N° 1.

Gobierno de Chile, Ministerio de Obras Públicas, Dirección general de aguas (DGA) 2008. “Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua Según objetivos de calidad”.

González G. 2011. “Estudio del efecto de los embalses sobre la distribución de metales pesados en sedimentos”. Seminario de Título para optar al Título de Química ambiental, Universidad de Chile.

Goñi, M. A., Teixeira M. J., Perkey D. W., 2003. “Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary”. (Winyah Bay, SC, USA). *Estuarine Coastal and Shelf Science* 57, 1023-1048.

GamzeTuran N, SerminElevli, BaşakMesci. 2011. “Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments.” *Clay Science* 52, 392–399.

Hernández Yasmin. 2007. “Metales pesados y Arsénico en agua y sedimento de embalses artificiales del estado de Chihuahua, México”. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias. Universidad Autónoma de Chihuahua.

Lenntech, Water Treatment Solutions. 2012. <http://www.Lenntech.es/> periódica /elementos.

Leiva reyes Antonio. 2005. “Estudio de la adsorción en competencia de Cu, Ni, Pb y Zn en suelos volcánicos y suelos tratados con lodo.” Seminario de título para optar al Título de Químico Ambiental, Universidad de Chile.

López María. 2009. “Los sedimentos y su incidencia en la eutrofización de los embalses, Caso del río Lozoya.” *Ingeniería del agua*, vol 16, N° 4. Departamento de Química y Ecología, Barcelona.

Mancheno P., Muñoz A., 2009. “Recuperación de oro de soluciones post-lixiviación con cianuro de sodio mediante cementación con cinc y adsorción en carbón activado.” Tesis para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad de san Francisco, Quito.

M.J. Sola. L Canton y E. Millan. 2011. “Contaminación por metales pesados en sedimentos superficiales de los ríos de Guipuzcoa”. Laboratorio de contaminación-departamento de Química aplicada, Facultad de ciencias Químicas (U.P.V).

Martorell Juan José. 2010. “Biodisponibilidad de metales pesados en dos ecosistemas acuáticos de la costa sur Atlántica andaluza afectados por contaminación difusa”. Tesis Doctoral, Facultad de ciencias, departamento de química analítica, Universidad de Cadiz.

Medrano Vargas William. 2001. “Evaluación de la calidad de aguas residuales de la planta de tratamiento de Alba Rancho (SEMAPA) con fines de riego”. Tesis de maestría. Diciembre 2001.

Muñoz, G. 2012. “Efecto del entorno en la determinación de metales pesados en bagre (*Trichomycterus areolatus*) y pejerrey (*Basilichthys microlepidotus*) en afluente y efluente del embalse rapel”. Trabajo de Seminario para optar al grado de Licenciada en ciencias mención Química, Universidad de Chile.

N. Dali-youcef, B. Ouddanea, Z. Derriche. 2006. “Adsorption of zinc on natural sediment of Tafna River (Algeria)”. *Journal of Hazardous Materials A137*. 1263–1270”

Nuñez v, 2011. “Caracterización Físico-Química y Determinación de Metales Pesados en Aguas de Poro de Sedimentos Fluviales”. Trabajo de Seminario para optar al grado de Licenciada en ciencias mención Química, Universidad de Chile.

Pagnanelli, F. 2003. “Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model”. *Water Research*. No.37, p. 627-633

Parra Juan Pablo y Espinosa Luisa Fernanda, 2007. “Acumulación de Pb, Cd y Zn en sedimentos Asociados a *rhizophora mangle*, En el río sevilla, ciénaga grande De santa marta”. Colombia. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 31 (120); 347-354.

Piwoni, D.M. y W.J. Keeley. 1990. “Basic concepts of contaminant sorption at hazardous waste sites”. EPA. *Ground Water Issue*. US.

Ramirez-Elias, Miguel A., Mirna Y. Sabido-Pérez., 2005. Estudio de metales pesados en sedimentos del arroyo la caleta, ciudad del Carmen, Campeche. http://www.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Extenso/CA/EO/CAO-31.pdf

Rodríguez Hermógenes. 2010. “Estudio de la contaminación por metales pesados en la Cuenca del Llobregat”. Tesis de Doctorado en Química, Universidad Politécnica de Catalunya.

Rodríguez R., Linares R., Enrique G., 2009. “Adsorption and desorption of hexavalent chromium in minerswastes”. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*. Vol. 12, N.º 24, 108-117 (2009) UNMSM.

Ruelas J., Gonzales R. 2010. “Distribución, concentración y origen de hierro y manganeso en las aguas superficiales y subterráneas de la cuenca alta y media

del río sonora, noroeste de México.” Instituto Tecnológico de Sonora, Departamento de Ciencias del Agua y Medio Ambiente.

S. V. Copaja, X. molina, R. Tessada. “Determination of heavy metals in Choapa river sediments using BCR sequeution extraction”. J. cilil. Chem. soc. 58 (1) 2014.

Sadzawka R. 2004. Métodos de análisis de suelos. Instituto de investigación Agropecuarias, serie la platina N° 16. PP. 15, 17-18, 95-96, 107-118.

Seuntjens, P., K. Tirez, J. imunek, M.Th. V an Genuchten, C. Cornelis, y P. Geuzens. 2001. “Aging effects on Cadmium transport in undisturbed contaminated sandy soil columns. J. Environ”. Qual. 30: 1040-1050.

Silva, G.G., 1998. “Estudio de la adsorción competitiva de Cd, Ni y Zn sobre una Bentonita”. Tesis de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.

Tessada R. 2010. “Distribución de elementos trazas metálicos en sedimentos y aguas de la Cuenca del río Choapa”. Tesis de magíster, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

Turner A, G.E, M, S.M, L.R., 2004. “Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitionnig in a contaminated estuary”.

Wanga Xiaoli, Yu Lib. 2011. “Measurement of Cu and Zn adsorption onto surficial sediment components: New evidence for less importance of clay minerals”. Journal of Hazardous Materials 189. 719–723

world resources. 2011. Environtmental Change and Human Health. [<http://www.wri.org/wr-98-99>, 17 noviembre 2011

Xing Wu, YongfengJia, Huijie Zhu 2012. “Bioaccumulation of cadmium bound to ferric hydroxide and particulate organic matter by the bivalve M”. *meretrix. Environmental Pollution* 165. 133-139.

Y. Prasanna Kumar, P. King, V.S.R.K. Prasad. 2010. “Comparison for adsorption modelling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp”. *Journal of Hazardous Materials B137*. 1246–1251.

Ying Li, Qinyan Yue, Baoyu Gao. 2010. “Adsorption kinetics and desorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution Onto humic acid”. *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 455–461.

Yinxian Song, JunfengJi, Zhongfang Yang, Xuyin Yuan, Changping Mao, Ray L. Frost, Godwin A. Ayoko. 2011. “Geochemical behavior assessment and apportionment of heavy metal contaminants in the bottom sediments of lower reach of Changjiang River”. *Catena* 85, 73–81.

Zhang Z, Ke Sun, Bo Gao, Guixiang Zhang, Lau X, Ye Zhao. 2011. “Adsorption of tetracycline on soil and sediment: effects of pH, Eh and the presence of Cu(II). *Journal of Hazardous materials*. 190 (2011) 856-862

Anexos

ANEXO 1

■ Caracterización de los sedimentos

▪ Determinación de fósforo (meto Olsen)

Para calcular la concentración de fósforo en las muestra primero se debió calcular el factor de humedad de cada sedimento, este se logró mediante la toma de una pequeña porción de muestra húmeda con la espátula y se dejó en un vaso precipitado a secar a masa constante.

- ✓ Factor de humedad

$$h(\%) = \frac{a-b}{b-c} \times 100 \quad \text{Ec. (1)}$$

$$f_h = \frac{100 + \text{humedad}(\%)}{100} \quad \text{Ec. (2)}$$

- ✓ Fórmula para calcular la concentración de fósforo

$$P \text{ (mg/Kg)} = (a-b) \cdot 20 \cdot f_h \quad \text{Ec. (3)}$$

- ✓ Ecuación de la recta $Y = 0,36x + 0,0008$ con un $R^2 = 0,99$

Tabla 1: Resumen de datos para el cálculo de fósforo disponible (ecuación 3) en sedimentos de los seis sitios de la cuenca del río Maipo

Sitios	a	fh	b
Cl	0,03 ± 0,01	1,002	0,002 ± 0,001
IM	0,42 ± 0,00	1,006	
SFM	0,27 ± 0,01	1,009	
Mel	1,09 ± 0,03	1,001	
Pñ	0,35 ± 0,02	1,002	
Pu	0,62 ± 0,04	1,001	

a = mg/L de P en el extracto de la muestra

b = mg/L de P en el blanco

- Determinación de carbono orgánico fácilmente oxidable

Tabla 2: Valores de factor de humedad (fh), volumen final (V_{final}) y masa inicial (m_{inicial}), para la cuantificación del porcentaje de carbono fácilmente oxidable (ecuación 4)

Sitios	fh	V _{final}	V _{final}	m _{inicial}	C (%)	C (%)	desv
Blanco	-	20,7		-	-		
Cla	1,0	19,9	20	0,5	0,6	0,6	0
IM	1,0	16,9	17,1	0,5	3,0	2,8	0,2
SFM	1,0	19,8	19,5	0,5	0,7	0,9	0,1
Pñ	1,0	17,8	17,5	0,5	2,3	2,4	0,1
Mel	1,0	17,9	18	0,5	2,2	2,1	0,1
Pu	1,0	19,4	19,3	0,5	1,0	1,1	0,1

$$C (\%) = \frac{V_1 - V_2}{s} * M * 0,39 * f_h \quad \text{Ec. (4)}$$

Siendo:

V₁: mL de solución de sulfato ferroso gastados en Blanco

V₂: mL de solución de sulfato ferroso gastado en la muestra

M: molaridad de la solución de sulfato ferroso

S: masa en g de la muestra seca al aire

f_h: factor de humedad

Medición del contenido del carbono orgánico total en muestras de sedimento a través de la técnica de Calcinación

El porcentaje de carbono total se obtiene a través de la siguiente ecuación:

$$C \% = (m_1 - m_2) * \frac{100}{3} \quad \text{Ec. (5)}$$

- m₁: masa crisol + suelo a 550°C
- m₂: masa crisol + suelo a 105°C
- 100 %
- 3 g utilizados del sedimento

Tabla 3: Datos de masa para el cálculo de Carbono orgánico total, por el método de calcinación (diferencia de masas, ecuación 5)

Sitios	Crisol (m_1)	Crisol (m_2)	$m_1 - m_2$	duplicado $m_1 - m_2$	Promedio %C total	desv
Cl	36,26	36,25	0,01	0,02	1,0	0,6
IM	37,64	37,35	0,29	0,28	9,5	0,3
SFM	36,11	35,95	0,16	0,17	5,4	0,3
Pñ	35,95	35,75	0,20	0,18	6,3	0,4
Mel	34,98	34,67	0,31	0,3	10,2	0,1
Pu	36,06	35,89	0,17	0,19	5,9	0,3

- Textura de los sedimentos

Tabla 4: Valores de masa para el cálculo de sedimentación en profundidad 0,05 mm y 0,002mm

Sitios	masa (g)	masa (g) vaso 10 cm			Muestra 0,05 mm	
		vaso	vaso+liq	Vaso seco	Mseco *40	Mseco -1
Cl	100	33,0	58,2	33,0	2,2	1,2
IM	10	32,8	57,8	32,9	5,6	4,6
SFM	100	42,8	67,6	42,8	2,2	1,2
Pñ	100	31,6	56,6	31,8	5,9	4,9
Mel	100	33,3	58,4	33,6	11,5	10,5
Pu	100	38,7	63,6	38,9	9,0	8,0

Muestra de 0,002 mm						
sitios	vaso (g)	vaso+liq	V seco (g)	Msedimento	Mseco *40	Mseco -1
Cla	33,5	58,4	33,5	0,02	1,1	0,1
IM	31,7	56,7	31,8	0,03	1,3	0,3
SFM	34,2	59,8	34,6	0,03	1,5	0,5
Pñ	38,7	63,7	38,7	0,04	1,6	0,6
Mel	32,3	57,3	32,4	0,05	2,3	1,3
Pu	42,8	67,7	42,8	0,04	1,6	0,6

ANEXO 2

■ Sales solubles

✚ Determinación de Cationes

Tabla 5: Ecuación de la recta para la cuantificación de los iones (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}) y sus respectivos coeficientes de correlación (R^2)

	Ecuación de la recta	R^2
Na^+	$0,0036x + 0,0995$	0,981
K^+	$0,0064x + 0,0139$	0,976
Mg^{2+}	$0,2531x + 0,6604$	0,993
Ca^{2+}	$0,0511x + 0,0881$	0,980

Tabla 6: Valores de concentración en mgL^{-1} de los cationes estudiados para los 6 sitios de la cuenca del río Maipo

Sedimento	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}
Cl	2,6	2,8	2,9	3,2
IM	85,2	6,8	135	22,3
Mel	107	9,2	154	49,9
Pñ	30,2	7,9	118	46,0
Pu	28,3	7,6	57,3	19,1
SFM	19,6	2,8	49,3	12,6

✚ Determinación de Aniones

Tabla 7: Ecuación de la recta para la cuantificación de los iones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y CO_3^{2-}) y sus respectivos coeficientes de correlación (R^2)

ion	Ecuación de la recta	R^2
Carbonato (CO_3^{2-})	$1.097x-3.116$	0,96
Cloruro (Cl^-)	$6.967x-3.202$	0,99
Nitrato (NO_3^-)	$3.565x+1.291$	0,98
Sulfato (SO_4^{2-})	$3.418x-2.813$	0,98

Tabla 8: Valores de concentraciones (mgL^{-1}) con sus respectivas desviaciones estándar de los aniones carbonato, cloruro, nitrato y sulfato para los seis sitios de la cuenca del río Maipo.

sitios	carbonato mgL^{-1}	Cloruro mgL^{-1}	nitrato mgL^{-1}	sulfato mgL^{-1}
Cla	$30,0 \pm 1,4$	$5,0 \pm 0,7$	$57,0 \pm 1,4$	$102 \pm 4,1$
IM	$56,0 \pm 0,7$	$70,0 \pm 2,8$	$12,0 \pm 0,7$	$327 \pm 2,1$
SFM	$36,0 \pm 3,5$	$20,0 \pm 2,1$	$19,0 \pm 1,4$	$78,0 \pm 0,0$
Pñ	$360 \pm 4,6$	$14,0 \pm 0,7$	$9,0 \pm 0,7$	$344 \pm 1,9$
Mel	$122 \pm 3,3$	$137 \pm 2,3$	$21,0 \pm 4,2$	$2000 \pm 5,0$
Pu	$74,0 \pm 4,9$	$6,0 \pm 0,0$	$3,0 \pm 0,7$	$150 \pm 3,1$

ANEXO 3

■ Metales pesados en la fracción pseudototal (digestión)

Tabla 9: Ecuación de la recta con sus respectivos coeficientes de correlación (R^2) para la determinación de los cuatro metales en estudio.

metales	Ecuación de la recta	R^2
Cu²⁺	0,076x + 0,005	0,99
Mn²⁺	0,127x + 0,056	0,98
Pb²⁺	0,008x + 0,004	0,99
Zn²⁺	0,361x + 0,024	0,99

$$LC = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b}$$

$$LD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b}$$

Donde:

Y_{bl} : Absorbancia del blanco

$3 \cdot 10S_{bl}$: Desviación estándar de la absorbancia del blanco

b : Pendiente de la curva

Tabla 10: Valores del LD y de LC para cada metal en $\mu\text{g g}^{-1}$

Metales	LD	LC
Cu	0,03	0,05
Mn	0,03	0,05
Zn	0,02	0,02
Pb	0,25	0,31

Tabla 11: Valores de concentración de los metales en la fracción seudototal del sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$) en los 6 sitios de la cuenca del río Maipo

	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Sitios	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
Cl	251	815	< LD	110
IM	176	748	121	131
SFM	652	43,2	209	133
Pñ	611	1600	239	182
Mel	360	634	160	159
Pu	607	948	160	205

ANEXO 4

■ Determinación del tiempo de equilibrio

- Cu

Tabla 12: Promedio de las concentraciones adsorbidas (Cs) en mgg^{-1} para los seis sitios de la cuenca del río Maipo con sus respectivas desviaciones (desv)

Tiempo de equilibrio	cla		IM		SFM	
(h)	Cs(mgg^{-1})	\pm desv	Cs(mgg^{-1})	\pm desv	Cs(mgg^{-1})	\pm desv
3	0,87	0,03	0,92	0,01	0,96	0,04
6	0,92	0,03	0,94	0,02	0,97	0,03
12	0,95	0,01	0,95	0,02	0,99	0,01
24	0,96	0,01	0,97	0,01	1,00	0,00
48	0,97	0,00	0,99	0,00	0,99	0,00
72	0,97	0,00	0,99	0,00	1,00	0,00
	Pñ		Mel		Pu	
	Cs(mgg^{-1})	\pm desv	Cs(mgg^{-1})	\pm desv	Cs(mgg^{-1})	\pm desv
3	0,98	0,01	0,94	0,06	0,97	0,03
6	0,99	0,01	0,95	0,05	0,98	0,02
12	0,99	0,00	0,98	0,02	0,99	0,00
24	0,98	0,03	1,00	0,00	1,00	0,00
48	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
72	1,00	0,00	1,03	0,03	1,00	0,00

- Mn

Tabla 13: Promedio de las concentraciones adsorbidas (Cs) en mgg^{-1} para los seis sitios de la cuenca del río Maipo con sus respectivas desviaciones (desv)

Tiempo de agitación	cla		IM		SFM	
(h)	Cs(mgg^{-1})	\pm desv	Cs(mgg^{-1})	\pm desv	Cs(mgg^{-1})	\pm desv
3	0,85	0,03	0,85	0,07	0,97	0,01
6	0,86	0,03	0,88	0,03	0,97	0,01
12	0,87	0,03	0,90	0,01	0,97	0,01
24	0,90	0,02	0,90	0,00	0,98	0,01
48	0,90	0,00	0,91	0,00	0,99	0,00
72	0,90	0,01	0,92	0,01	0,99	0,01

	Pñ		Mel		Pu	
	Cs(mgg ⁻¹)	±desv	Cs(mgg ⁻¹)	±desv	Cs(mgg ⁻¹)	±desv
3	0,88	0,03	0,91	0,01	0,84	0,05
6	0,89	0,02	0,91	0,00	0,87	0,02
12	0,90	0,01	0,91	0,00	0,89	0,00
24	0,92	0,00	0,92	0,00	0,91	0,01
48	0,93	0,02	0,92	0,00	0,93	0,01
72	0,94	0,02	0,93	0,01	0,93	0,00

- Pb

Tabla 14: Promedio de las concentraciones adsorbidas (Cs) en mgg⁻¹ para los seis sitios de la cuenca del río Maipo con sus respectivas desviaciones (desv)

Tiempo de agitación (h)	cla		IM		SFM	
	Cs(mgg ⁻¹)	±desv	Cs(mgg ⁻¹)	±desv	Cs(mgg ⁻¹)	±desv
3	0,95	0,05	0,94	0,01	0,97	0,00
6	0,99	0,01	0,96	0,01	0,97	0,00
12	0,99	0,01	0,96	0,01	0,98	0,00
24	0,99	0,01	0,97	0,01	0,98	0,00
48	1,00	0,01	0,98	0,00	0,98	0,01
72	1,00	0,00	0,98	0,00	0,98	0,00
	Pñ		Mel		Pu	
	Cs(mgg ⁻¹)	±desv	Cs(mgg ⁻¹)	±desv	Cs(mgg ⁻¹)	±desv
3	0,96	0,01	0,87	0,02	0,93	0,01
6	0,96	0,01	0,89	0,02	0,94	0,02
12	0,96	0,01	0,93	0,04	0,95	0,02
24	0,97	0,01	0,94	0,03	0,96	0,01
48	0,97	0,00	0,96	0,01	0,97	0,02
72	0,97	0,00	0,96	0,01	0,97	0,01

- Zn

Tabla 15: Promedio de las concentraciones adsorbidas (Cs) en mgg⁻¹ para los seis sitios de la cuenca del río Maipo con sus respectivas desviaciones (desv)

Tiempo de agitación (h)	cla		IM		SFM	
	Cs(mgg ⁻¹)	±desv	Cs(mgg ⁻¹)	±desv	Cs(mgg ⁻¹)	±desv
3	0,90	0,00	0,97	0,00	0,93	0,01
6	0,92	0,02	0,98	0,00	0,95	0,01
12	0,94	0,04	0,98	0,00	0,96	0,03
24	0,96	0,02	0,98	0,01	0,96	0,03
48	0,97	0,01	0,99	0,02	0,96	0,03
72	0,97	0,01	0,99	0,02	0,96	0,03
	Pñ		Mel		Pu	
	Cs(mgg ⁻¹)	±desv	Cs(mgg ⁻¹)	±desv	Cs(mgg ⁻¹)	±desv
3	0,95	0,02	0,94	0,01	0,95	0,01
6	0,96	0,03	0,94	0,02	0,96	0,01
12	0,96	0,03	0,95	0,02	0,97	0,00
24	0,98	0,02	0,97	0,02	0,98	0,00
48	0,98	0,01	0,97	0,00	0,98	0,00
72	0,98	0,01	0,97	0,00	0,98	0,00

■ Elovich

$$ARE = \left| \frac{Cs_{experimental} - Cs_{calculada}}{\frac{Cs_{calculada}}{n^{\circ} puntos}} \right| \quad \text{Ec. (6)}$$

Las siguientes Tablas para los cuatro metales y los seis sitios contienen los valores de a y b que se calculan a través de la ecuación logarítmica obtenida en las gráficas, los tiempos de agitación en horas y su logaritmo natural, la concentración adsorbida experimentalmente (Cs_{exp}) y la calculada (Cs_{cal}) en mgkg⁻¹ (Cs_{cal} se calcula con la ecuación 6 página 48)

Tabla 16: Valores calculados para Cu^{2+} en modelo cinético de Elovich en los sitios *Cla* e *IM*

Cu^{2+}					
Cla			IM		
$a=4,0 \times 10^{-10}$ $b=0,0034$			$a=2,3 \times 10^6$ $b=0,020$		
Tiempo (h)	Ln (t)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)	Cs exp (mgkg ⁻¹)
3	1,0	8996	7502	787	930
6	1,7	9650	7808	822	960
12	2,4	9786	7981	856	970
24	3,1	9883	8114	891	984
48	3,8	9943	8320	925	990
72	4,2	9949	8438	946	990

Tabla 17: Valores calculados para Cu^{2+} en modelo cinético de Elovich en los sitios *Mel* y *Pu*

Cu^{2+}					
Mel			Pu		
$a=1,16 \times 10^{33}$ $b=0,08$			$a=1,26 \times 10^9$ $b=0,0027$		
tiempo	Ln(t)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)
3	1,0	985	965	994	816
6	1,7	986	974	994	842
12	2,4	997	982	991	868
24	3,1	999	991	996	893
48	3,8	999	999	999	919
72	4,2	999	999	1000	934

Tabla 18: Valores calculados para Cu^{2+} en modelo cinético de Elovich en los sitios *SFM* y *Pñ*

Cu^{2+}					
<i>Pñ</i>			<i>SFM</i>		
	$a=1,1 \times 10^{19}$	$b=0,0053$	$a=3,4 \times 10^{12}$	$b=0,034$	
Tiempo (h)	Ln(t)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)
3	1,0	996	848	990	881
6	1,7	997	861	990	901
12	2,4	998	874	990	922
24	3,1	999	887	990	942
48	3,8	999	900	990	962
72	4,2	999	908	990	974

Tabla 19: Valores calculados para Mn en el modelo cinético de Elovich en los sitios *SFM* y *Pñ*

Mn^{2+}					
<i>Cla</i>			<i>IM</i>		
	$a=4,48 \times 10^4$	$b=0,01$	$a=5,3 \times 10^5$	$b=0,054$	
Tiempo (h)	Ln (t) (mgkg ⁻¹)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)
3	1,0	915	1180	923	861
6	1,7	916	1250	924	874
12	2,4	917	1319	925	887
24	3,1	918	1388	927	900
48	3,8	919	1450	934	912
72	4,2	920	1498	944	920

Tabla 20: Valores calculados para Mn^{2+} en el modelo cinético de Elovich en los sitios *Mel* y *Pñ*

Mn^{2+}					
Mel			Pñ		
		$a=2,51 \times 10^{19}$	$b=0,058$	$a=1,34 \times 10^6$	$b=0,017$
tiempo (h)	Ln (t)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)
3	1,0	912	789	990	879
6	1,7	915	801	990	919
12	2,4	915	813	990	959
24	3,1	917	824	990	999
48	3,8	922	836	990	1039
72	4,2	921	843	990	1063

Tabla 21: Valores calculados para Mn^{2+} en el modelo cinético de Elovich en los sitios *SFM* y *Pu*

Mn^{2+}					
Pu			SFM		
		$a=7,1 \times 10^7$	$b=0,025$	$b=0,033$	$a=3,35 \times 10^{12}$
tiempo (h)	Ln (t)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)	Cs exp (mgkg ⁻¹)	Cs cal (mgkg ⁻¹)
3	1,0	912	859	978	907
6	1,7	913	886	979	928
12	2,4	922	914	981	949
24	3,1	929	942	981	970
48	3,8	925	969	982	991
72	4,2	934	986	982	1000

Tabla 22: Valores calculados para Pb^{2+} en el modelo cinético de Elovich en los sitios *Cla* e *IM*

Pb^{2+}					
Cla			IM		
		$a=3,4 \times 10^5$	$b=0,018$	$a=1,4 \times 10^{11}$	$b=0,043$
Tiempo (h)	Ln (t)	Cs exp (mgkg⁻¹)	Cs cal (mgkg⁻¹)	Cs exp (mgkg⁻¹)	Cs cal (mgkg⁻¹)
3	1,0	915	768	986	628
6	1,7	937	807	987	644
12	2,4	984	845	987	661
24	3,1	980	884	989	677
48	3,8	989	922	990	693
72	4,2	991	945	990	703

Tabla 23: Valores calculados para Pb^{2+} en el modelo cinético de Elovich en los sitios *Mel* y *Pu*

Pb					
Mel			Pu		
		$a=9,1 \times 10^3$	$b=0,012$	$a=1,5 \times 10^{10}$	$b=0,029$
tiempo (h)	Ln (t)	Cs exp (ngkg⁻¹)	Cs cal (mgkg⁻¹)	Cs exp (mgkg⁻¹)	Cs cal (mgkg⁻¹)
3	1,0	974	834	982	925
6	1,7	975	881	983	949
12	2,4	975	927	986	973
24	3,1	975	761	984	997
48	3,8	976	1020	984	1021
72	4,2	977	1047	985	1035

Tabla 24: Valores calculados para Pb^{2+} en el modelo cinético de Elovich en los sitios *SFM* y *Pñ*

Pb^{2+}					
Pñ			SFM		
		$a= 1,2 \times 10^{10}$	$b= 0,029$	$a= 3,2 \times 10^{13}$	$b=0,004$
tiempo (h)	Ln (t)	Cs exp ($mgkg^{-1}$)	Cs cal ($mgkg^{-1}$)	Cs exp ($mgkg^{-1}$)	Cs cal ($mgkg^{-1}$)
3	1,0	978	838	970	804
6	1,7	978	862	972	822
12	2,4	980	886	974	839
24	3,1	980	909	973	856
48	3,8	980	933	975	874
72	4,2	981	947	976	884

Tabla 25: Valores calculados para Zn^{2+} en el modelo cinético de Elovich en los sitios *Cla* e *IM*

Zn^{2+}					
Cla			IM		
		$a=9,8 \times 10^9$	$b= 1,8 \times 10^{-3}$	$a=9,2 \times 10^{16}$	$b=0,069$
Tiempo (h)	Ln (t)	Cs exp ($mgkg^{-1}$)	Cs cal ($mgkg^{-1}$)	Cs exp ($mgkg^{-1}$)	Cs cal ($mgkg^{-1}$)
3	1,0	977	827	992	582
6	1,7	977	865	992	592
12	2,4	977	904	993	602
24	3,1	977	943	994	613
48	3,8	977	981	996	622
72	4,2	978	1004	997	628

Tabla 26: Valores calculados para Zn^{2+} en el modelo cinético de Elovich en los sitios *Mel* y *Pñ*

Zn^{2+}					
Mel			Pñ		
		$a=2,3 \times 10^{15}$	$b=0,041$	$a=1,42 \times 10^{15}$	$b=0,043$
tiempo	Ln (t)	Cs exp	Cs cal	Cs exp	Cs cal
3	1,0	945	889	994	836
6	1,7	945	906	997	853
12	2,4	963	923	999	869
24	3,1	971	940	1000	885
48	3,8	975	957	1000	901
72	4,2	990	967	1000	910

Tabla 27: Valores calculados para Zn^{2+} en el modelo cinético de Elovich en los sitios *SFM* y *Pu*

Zn^{2+}					
Pu			SFM		
		$a=3,5 \times 10^{12}$	$b=0,032$	$a=2,2 \times 10^{13}$	$b=0,094$
tiempo	Ln(t)	Cs exp	Cs cal	Cs exp	Cs cal
3	1,0	989	936	940	338
6	1,7	993	958	941	346
12	2,4	994	979	943	353
24	3,1	996	1001	942	360
48	3,8	997	1023	945	368
72	4,2	997	1036	950	372

ANEXO 5

■ Determinación de las isotermas de adsorción

Tabla 28: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL^{-1} , para Cu^{2+} en los sitios *Cla* e *IM*

Cla				IM			
Ce		Cs		Ce		Cs	
mgL-1	\pm desv	mgg-1	\pm desv	mgL-1	\pm desv	mgg-1	\pm desv
0,02	0,00	-0,01	0,01	0,04	0,00	-0,02	0,00
0,06	0,04	9,94	0,04	0,04	0,04	9,96	0,04
0,30	0,03	19,70	0,04	0,08	0,04	19,93	0,04
0,80	0,01	29,20	0,01	0,08	0,04	29,92	0,04
2,16	0,03	37,84	0,03	0,13	0,07	39,87	0,06
4,04	0,09	45,96	0,09	0,13	0,02	49,88	0,02
5,15	0,12	54,85	0,13	0,17	0,06	59,83	0,06
6,20	0,15	63,80	0,16	0,15	0,02	69,86	0,02
7,33	0,19	72,67	0,19	0,17	0,03	79,84	0,04
-	-	-	-	0,18	0,03	89,83	0,04
-	-	-	-	0,17	0,01	99,83	0,01

Tabla 29: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL^{-1} , para Cu^{2+} en los sitios *SFM* y *Pñ*

SFM				Pñ			
Ce		Cs		Ce		Cs	
mgL-1	\pm desv	mgg-1	\pm desv	mgL-1	\pm desv	mgg-1	\pm desv
0,06	0,00	-0,06	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
0,07	0,01	9,93	0,01	0,05	0,06	9,95	0,06
0,10	0,02	19,90	0,03	0,11	0,04	19,89	0,04
0,14	0,04	29,86	0,04	0,12	0,04	29,88	0,04
0,18	0,01	39,82	0,01	0,12	0,04	39,87	0,04
0,27	0,01	49,74	0,01	0,13	0,00	49,88	0,00
0,28	0,00	59,72	0,00	0,14	0,04	59,86	0,04
0,32	0,00	69,68	0,00	0,15	0,02	69,85	0,02
0,43	0,06	79,57	0,06	0,18	0,03	79,82	0,04
0,48	0,01	89,52	0,01	0,20	0,04	89,84	0,04
0,49	0,05	99,95	0,06	0,20	0,02	99,01	0,02

Tabla 30: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL⁻¹, para Cu²⁺ en los sitios *Mel* y *Pu*

Mel				Pu			
Ce		Cs		Ce		Cs	
mgL⁻¹	±desv	mgg⁻¹	±desv	mgL⁻¹	±desv	mgg⁻¹	±desv
0,08	0,05	0,00	0,05	-	-	-	-
0,19	0,06	9,81	0,06	-	0,49	9,60	0,49
0,29	0,09	19,71	0,08	0,08	0,01	19,92	0,01
0,34	0,03	29,66	0,03	0,08	0,00	29,92	0,00
0,42	0,08	39,57	0,08	0,09	0,01	39,91	0,01
0,48	0,01	49,51	0,01	0,14	0,01	49,87	0,01
0,50	0,02	59,50	0,01	0,18	0,00	59,82	0,00
0,57	0,01	69,43	0,01	0,23	0,04	69,77	0,04
0,60	0,02	79,40	0,02	0,41	0,07	79,59	0,07
0,63	0,02	89,37	0,01	0,59	0,07	89,42	0,06
-	0,00	99,36	0,00	0,53	0,10	99,47	0,10

Tabla 31: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL⁻¹, para Mn²⁺ en los sitios *Cla* e *IM*

Cla				IM			
Ce	±desv	Cs	±desv	Ce	±desv	Cs	±desv
mgL⁻¹		mgL⁻¹		mgL⁻¹		mgL⁻¹	
1,9	0,1	3,0	0,5	-0,1	0,0	0,2	0,1
7,0	0,5	10,5	0,7	2,2	3,0	10,0	0,1
9,5	0,7	19,7	0,8	4,1	0,3	15,9	0,3
10,3	0,8	29,6	0,9	5,1	1,6	25,9	0,3
10,4	0,9	39,5	0,9	6,8	1,6	34,1	0,4
10,5	0,9	49,4	0,9	7,9	1,1	42,5	0,6
10,6	0,9	59,4	0,9	8,6	1,3	51,8	0,6
10,6	0,9	69,3	0,9	9,1	1,0	61,1	0,8
10,7	0,9	79,3	0,8	8,9	0,5	70,8	0,9
10,7	0,8	89,5	0,6	9,4	0,9	80,9	0,4
10,5	0,6	-	-	4,5	0,0	90,4	0,7

Tabla 32: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL^{-1} , para Mn^{2+} en los sitios *SFM* y *Pñ*

SFM				Pñ			
Ce	±desv	Cs	desv	Ce	±desv	Cs	±desv
mgL^{-1}		mgL^{-1}		mgL^{-1}		mgL^{-1}	
2,1	0,1	7,9	0,1	0,2	0,1	0,0	0,3
6,1	0,4	13,9	0,4	2,1	0,1	7,9	0,1
8,9	0,7	21,1	0,7	4,1	0,3	15,9	0,3
9,9	0,8	30,1	0,8	6,0	0,4	24,0	0,4
10,4	0,8	39,6	0,8	6,9	0,5	33,1	0,5
10,6	0,8	49,4	0,8	8,2	0,6	41,8	0,6
10,7	0,8	59,3	0,8	8,9	0,7	51,1	0,7
10,7	0,8	69,3	0,8	9,0	0,7	61,0	0,7
10,7	0,8	79,3	0,8	9,2	0,8	70,8	0,8
10,7	0,8	89,3	0,8	9,5	0,7	80,5	0,7
-	-	-	-	9,8	0,7	90,2	0,7

Tabla 33: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL^{-1} , para Mn^{2+} en los sitios *Mel* y *Pu*

Mel				Pu			
Ce	±desv	Cs	±desv	Ce	±desv	Cs	±desv
mgL^{-1}		mgL^{-1}		mgL^{-1}		mgL^{-1}	
0,5	0,1	-0,5	0,1	8,6	0,7	-	-
2,7	0,1	7,3	0,1	0,7	0,0	9,3	0,0
5,0	0,3	15,0	0,3	4,4	0,3	15,6	0,3
6,7	0,5	23,3	0,5	7,1	0,5	22,9	0,5
7,8	0,6	32,2	0,6	9,2	0,7	30,8	0,7
9,2	0,7	40,8	0,7	10,0	0,8	40,0	0,8
9,7	0,7	50,3	0,7	10,4	0,8	49,6	0,8
10,0	0,8	60,0	0,8	10,8	0,8	59,2	0,8
10,3	0,8	69,7	0,8	10,7	0,8	69,3	0,8
10,2	0,8	79,8	0,8	10,7	0,8	79,3	0,8
9,9	0,8	90,1	0,8	10,6	0,8	89,4	0,8

Tabla 34: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL⁻¹, para Pb²⁺ en los sitios *Cla* e *IM*

Cla				IM			
Ce	±desv	Cs	±desv	Ce	±desv	Cs	±desv
mgL⁻¹		mgL⁻¹		mgL⁻¹		mgL⁻¹	
-	-	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	9,9	0,0	0,1	0,0	9,9	0,0
0,1	0,0	19,9	0,0	0,1	0,0	19,9	0,0
0,1	0,0	29,9	0,0	0,1	0,0	29,9	0,0
0,2	0,0	39,8	0,0	0,1	0,0	39,9	0,0
0,2	0,0	49,8	0,0	0,2	0,0	49,9	0,0
0,2	0,0	59,8	0,0	0,2	0,0	59,9	0,0
0,2	0,0	69,8	0,0	0,2	0,0	69,8	0,0
0,2	0,0	79,8	0,0	0,2	0,0	79,8	0,0
0,3	0,0	89,7	0,0	0,2	0,0	89,8	0,0
0,3	0,0	99,8	0,0	0,2	0,0	99,8	0,0

Tabla 35: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL⁻¹, para Pb²⁺ en los sitios *SFM* y *Pñ*

SFM				Pñ			
Ce	±desv	Cs	±desv	Ce	±desv	Cs	±desv
mgL⁻¹		mgL⁻¹		mgL⁻¹		mgL⁻¹	
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	9,9	0,0	0,1	0,0	9,9	0,0
0,1	0,0	19,9	0,0	0,1	0,0	19,9	0,0
0,1	0,0	29,9	0,0	0,1	0,0	29,9	0,0
0,1	0,0	39,9	0,0	0,1	0,0	39,9	0,0
0,1	0,0	49,9	0,0	0,1	0,0	49,9	0,0
0,1	0,0	59,9	0,0	0,1	0,0	59,9	0,0
0,1	0,0	69,9	0,0	0,1	0,0	69,9	0,0
0,1	0,0	79,9	0,0	0,1	0,0	79,9	0,0
0,1	0,0	89,9	0,0	0,1	0,0	89,9	0,0
0,2	0,0	99,8	0,0	0,2	0,0	99,8	0,0

Tabla 36: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL⁻¹, para Pb²⁺ en los sitios *Mel* y *Pu*

Ce mgL ⁻¹	Mel		Pu				
	±desv	Cs mgL ⁻¹	±desv	Ce mgL ⁻¹	±desv	Cs mgL ⁻¹	±desv
0,1	0,1	-0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	9,9	0,0	0,1	0,0	9,9	0,0
0,1	0,0	19,9	0,0	0,1	0,0	19,9	0,0
0,2	0,0	29,8	0,0	0,1	0,0	29,9	0,0
0,2	0,0	39,8	0,0	0,1	0,0	39,9	0,0
0,2	0,0	49,8	0,0	0,1	0,0	49,9	0,0
0,2	0,0	59,8	0,0	0,1	0,0	59,9	0,0
0,2	0,0	69,8	0,0	0,1	0,0	69,9	0,0
0,2	0,0	79,8	0,0	0,1	0,0	79,9	0,0
0,2	0,0	89,8	0,0	0,2	0,0	89,8	0,0
0,2	0,0	99,8	0,0	0,2	0,0	99,8	0,0

Tabla 37: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL⁻¹, para Zn²⁺ en los sitios *Cla* e *IM*

Ce mgL ⁻¹	Cla		IM				
	desv ±	Cs mgL ⁻¹	desv ±	Ce mgL ⁻¹	desv ±	Cs mgL ⁻¹	desv ±
0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
1,9	0,3	8,1	0,3	0,0	0,0	10,0	0,0
2,2	0,5	17,8	0,5	0,1	0,0	19,9	0,0
3,0	0,6	27,0	0,6	0,1	0,0	29,9	0,0
3,3	0,6	36,7	0,6	0,2	0,0	39,8	0,0
3,4	0,6	46,6	0,7	0,3	0,0	49,7	0,0
3,5	0,7	56,5	0,7	0,5	0,0	59,5	0,0
3,5	0,7	66,5	0,7	0,7	0,1	69,2	0,1
3,6	0,7	76,4	0,7	0,8	0,1	79,2	0,1
3,4	0,6	86,6	0,6	1,0	0,1	89,0	0,0
3,4	0,6	96,6	0,6	1,1	0,3	99,1	0,3

Tabla 38: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL⁻¹, para Zn²⁺ en los sitios SFM y Pñ

SFM				Pñ			
Ce	desv	Cs	desv	Ce	desv	Cs	desv
mgL ⁻¹	±	mgL ⁻¹	±	mgL ⁻¹	±	mgL ⁻¹	±
-0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	0,0	9,5	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0
2,0	0,3	18,0	0,3	0,0	0,0	20,0	0,0
2,4	0,4	27,6	0,4	0,1	0,1	29,9	0,1
3,0	0,6	37,0	0,6	0,1	0,0	39,9	0,0
3,0	0,6	47,0	0,6	0,1	0,0	49,9	0,0
3,1	0,7	56,9	0,7	0,1	0,0	59,9	0,0
3,2	0,7	66,8	0,7	0,1	0,1	69,9	0,1
3,2	0,6	76,8	0,6	0,1	0,1	79,9	0,1
3,2	0,6	86,8	0,6	0,1	0,0	89,9	0,0
3,3	0,7	96,7	0,7	0,1	0,0	99,9	0,0

Tabla 39: Valores de concentración adsorbida (Cs) y en equilibrio (Ce) en mgL⁻¹, para Zn²⁺ en los sitios Mel y Pu

Mel				Pu			
Ce	desv	Cs	desv	Ce	desv	Cs	desv
mgL ⁻¹	±	mgL ⁻¹	±	mgL ⁻¹	±	mgL ⁻¹	±
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	10,0	0,0	0,1	0,0	10,0	0,0
0,1	0,0	19,9	0,0	0,1	0,1	19,9	0,1
0,4	0,0	29,6	0,0	0,3	0,0	29,7	0,0
0,5	0,0	39,5	0,0	1,0	0,1	39,0	0,1
0,9	0,1	49,2	0,1	2,1	0,4	47,9	0,4
1,0	0,1	59,0	0,1	2,3	0,4	57,7	0,4
1,6	0,2	68,4	0,2	2,5	0,2	67,5	0,2
1,7	0,3	78,3	0,3	2,8	0,3	77,2	0,3
1,7	0,4	88,3	0,4	3,1	0,5	86,9	0,5
2,0	0,3	98,0	0,3	3,4	0,2	95,6	0,2

ANEXO 6

■ Desorción de los metales

Tabla 40: Porcentaje de desorción (%) para los cuatro metales en los seis sitios de la cuenca del río Maipo

Porcentaje de desorción (%)				
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
Cla	0,3	0,2	6,8	17,6
IM	0,2	0,2	1,6	0,1
SFM	0,4	0,8	5,5	6,6
Pñ	0,3	0,7	0,6	0,0
Mel	0,5	0,2	0,7	5,7
Pu	0,4	0,3	0,8	14,7

ANEXO 7

■ Aplicación de los modelos de adsorción

Ce: concentración en equilibrio

Cs: concentración adsorbida

- Freundlich

Tabla 41: Valores de logaritmo de Ce y Cs en mgKg^{-1} para el metal Cu^{2+} en los sitios *Cla*, *IM* y *SFM*

Cu^{2+}					
Cla		IM		SFM	
log (Ce)	log (Cs)	log (Ce)	log (Cs)	log (Ce)	log (Cs)
mgKg^{-1}	mgKg^{-1}	mgKg^{-1}	mgKg^{-1}	mgKg^{-1}	mgKg^{-1}
-	2,0	0,0	2,0	0,1	2,0
0,5	2,3	0,6	2,3	0,1	2,3
0,9	2,5	0,6	2,5	1,2	2,5
1,3	2,6	0,8	2,6	-	2,6
1,6	2,7	1,2	2,7	1,8	2,7
1,7	2,7	1,4	2,8	2,8	2,8
1,8	2,8	1,4	2,8	2,9	2,8
1,9	2,9	1,5	2,9	3,1	2,9
1,6	2,9	1,6	3,0	4,8	3,0
1,4	3,0	1,8	3,0	4,9	3,0

Tabla 42: valores de logaritmo de Ce y Cs en mgKg⁻¹ para el metal Cu²⁺ en los sitios Pñ, Mel y Pu

Cu²⁺					
Pñ	Mel		Pu		
log (Ce) mgKg⁻¹	log (Cs) mgKg⁻¹	log (Ce) mgKg⁻¹	log (Cs) mgKg⁻¹	log (Ce) mgKg⁻¹	log (Cs) mgKg⁻¹
0,1	2,0	1,7	1,3	-	-
0,7	2,3	2,5	1,4	-	-
0,8	2,5	3,5	1,5	-	-
1,0	2,6	3,8	1,7	-	-
1,2	2,7	4,9	1,6	0,2	2,7
1,3	2,8	5,0	1,6	0,3	2,8
1,4	2,8	5,9	1,8	0,4	2,8
1,4	2,9	5,9	1,9	0,6	2,9
1,4	3,0	6,0	1,9	0,7	3,0
1,6	3,0	6,1	2,0	0,6	3,0

Tabla 43: Valores de logaritmo de Ce y Cs en mgKg⁻¹ para el metal Mn²⁺ en los sitios Cla, IM y SFM

Mn²⁺					
Cla	IM		SFM		
log (Ce) mgKg⁻¹	log (Cs) mgKg⁻¹	log (Ce) mgKg⁻¹	log (Cs) mgKg⁻¹	log (Ce) mgKg⁻¹	log (Cs) mgKg⁻¹
1,9	1,3	0,0	0,0	1,3	0,9
2,0	1,9	1,4	2,0	1,8	1,2
2,0	2,1	1,6	2,2	1,9	1,5
2,0	2,5	1,6	2,4	1,9	1,5
2,0	2,5	1,7	2,5	1,9	1,6
2,0	2,6	1,9	2,6	1,9	1,6
2,0	2,6	1,9	2,7	2,0	1,7
2,0	2,7	1,9	2,8	2,0	1,8
2,0	2,8	1,9	2,9	2,0	1,9
2,0	3,0	1,9	2,9	2,0	1,9
2,0	2,9	2,0	3,0	2,0	2,0

Tabla 44: valores de logaritmo de Ce y Cs en mgKg^{-1} para el metal Mn^{2+} en los sitios *Pñ*, *Mel* y *Pu*

Mn^{2+}					
Pñ	Mel		Pu		
log (Ce) mgKg^{-1}	log (Cs) mgKg^{-1}	log (Ce) mgKg^{-1}	log (Cs) mgKg^{-1}	log (Ce) mgKg^{-1}	log (Cs) mgKg^{-1}
0,3	0,0	0,6	1,2	0,9	1,0
1,3	0,9	1,4	1,9	1,6	1,2
1,6	1,4	1,7	2,2	1,8	1,5
1,7	1,5	1,8	2,4	1,9	1,6
1,8	1,6	1,9	2,5	1,9	1,7
1,9	1,7	1,9	2,6	1,9	1,7
1,9	1,8	2,0	2,7	2,0	1,8
1,9	1,8	2,0	2,8	2,0	1,9
1,9	1,9	2,0	2,8	2,0	2,0
2,0	2,0	2,0	2,9	2,0	2,0
2,0	2,0	2,0	3,0	2,0	2,1

Tabla 45: valores de logaritmo de Ce y Cs en mgKg^{-1} para el metal Pb^{2+} en los sitios *Cla*, *IM* y *SFM*

Pb^{2+}					
Cla	IM		SFM		
log (Ce) mgkg^{-1}	log (Cs) mgkg^{-1}	log (Ce) mgkg^{-1}	log (Cs) mgkg^{-1}	log (Ce) mgkg^{-1}	log (Cs) mgkg^{-1}
1,1	2,0	0,8	2,0	2,0	2,0
1,2	2,3	1,0	2,3	2,1	2,3
1,5	2,5	1,2	2,5	2,3	2,5
1,6	2,6	1,4	2,6	2,4	2,6
1,8	2,7	1,5	2,7	2,3	2,7
1,8	2,8	1,5	2,8	2,5	2,8
2,1	2,8	1,5	2,8	2,4	2,8
2,3	2,9	1,6	2,9	2,5	2,9
2,5	3,0	1,7	3,0	2,5	3,0
2,6	3,0	1,8	3,0	2,6	3,0

Tabla 46: valores de logaritmo de Ce y Cs en mgKg⁻¹ para el metal Pb²⁺ en los sitios Pñ, Mel y Pu

Pb ²⁺					
Pñ		Mel		Pu	
log (Ce) mgKg ⁻¹	log (Cs) mgKg ⁻¹	log (Ce) mgKg ⁻¹	log (Cs) mgKg ⁻¹	log (Ce) mgKg ⁻¹	log (Cs) mgKg ⁻¹
0,1	0,4	0,0	0,0	0,8	2,0
0,8	2,3	1,4	2,3	0,9	2,3
0,9	2,5	1,4	2,5	1,0	2,5
0,9	2,6	1,6	2,6	1,0	2,6
1,0	2,7	1,7	2,7	1,1	2,7
1,1	2,7	1,7	2,8	1,2	2,8
1,2	2,8	1,8	2,8	1,2	2,8
1,3	2,8	1,8	2,9	1,6	2,9
1,4	2,9	1,9	3,0	1,8	3,0
1,6	3,0	1,9	3,0	1,9	3,0

Tabla 47: valores de logaritmo de Ce y Cs en mgKg⁻¹ para el metal Zn²⁺ en los sitios Cla, IM y SFM

Zn ²⁺					
Cla		IM		SFM	
log (Ce) mgKg ⁻¹	log (Cs) mgKg ⁻¹	log (Ce) mgKg ⁻¹	log (Cs) mgKg ⁻¹	log (Ce) mgKg ⁻¹	log (Cs) mgKg ⁻¹
0,0	0,0	-	-	-	-
1,2	2,3	-	-	-	-
1,3	2,5	-	-	1,2	2,1
1,4	2,7	0,1	2,5	1,3	2,3
1,4	2,7	0,3	2,7	1,4	2,6
1,4	2,8	0,5	2,8	1,4	2,6
1,4	2,8	0,6	2,8	1,4	2,7
1,5	2,9	0,8	2,9	1,5	2,8
1,5	3,0	0,9	2,9	1,5	3,0
1,4	3,0	1,0	3,0	1,5	3,0

Tabla 48: valores de logaritmo de Ce y Cs en mgKg⁻¹ para el metal Zn²⁺ en los sitios *Pñ*, *Mel* y *Pu*

Zn²⁺					
Pñ	Mel		Pu		
log (Ce) mgKg⁻¹	log (Cs) mgKg⁻¹	log (Ce) mgKg⁻¹	log (Cs) mgKg⁻¹	log (Ce) mgKg⁻¹	log (Cs) mgKg⁻¹
0,6	2,0	-	-	-	-
0,8	2,3	-	-	-	-
1,0	2,5	-	-	-	-
1,0	2,5	0,0	2,0	0,5	2,0
1,1	2,6	0,6	2,3	1	2,3
1,1	2,7	0,8	2,4	1,3	2,4
1,3	2,8	0,9	2,6	1,4	2,5
1,4	2,8	1,0	2,7	1,4	2,6
1,5	2,9	1,2	2,9	1,5	2,8
1,7	3,0	1,3	3,0	1,6	3,0

Anexo 8

■ Estudio de CO_3^{2-} y PO_4^{3-} en sitios de la cuenca del río Maipo

Tabla 49: Valores de concentración de CO_3^{2-} (agregado), Ce (en el equilibrio) y Cs (adsorbido) en mgL^{-1} y porcentaje de adsorción del metal Cu^{2+} en los sitios *Cla* y *Mel*

Cu^{2+}	CO_3^{2-}	Ce	Cs	% adsorción	Kd
	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})		
Cla	0,0	4,0	46,0	92,0	-
	100	0,1	49,9	99,8	525
	200	0,0	49,9	99,8	599
	300	0,0	49,9	99,8	624
	400	0,1	49,8	99,7	383
Mel	0,0	0,1	49,0	99,1	-
	100	1,8	48,2	96,4	26,8
	200	1,8	48,1	96,2	25,5
	300	2,2	47,7	95,4	20,8
	400	2,4	47,6	95,2	19,7

Tabla 50: Valores de concentración de CO_3^{2-} (agregado), Ce (en el equilibrio) y Cs (adsorbido) en mgL^{-1} y porcentaje de adsorción del metal Mn^{2+} en los sitios *Cla* y *Mel*

Mn^{2+}	CO_3^{2-}	Ce	Cs	% adsorción	Kd
	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})		
Cla	0,0	10,3	39,6	79,2	-
	100	3,1	46,8	93,7	14,9
	200	1,1	48,8	97,7	42,1
	300	0,3	49,6	99,3	147
	400	0,3	49,8	99,7	291
Mel	0,0	7,8	42,1	84,3	-
	100	0,02	49,9	100	2723
	200	0,02	49,9	99,9	1697
	300	0,001	49,9	100	4812
	400	0,4	49,5	99,2	120

Tabla 51: Valores de concentración de CO_3^{2-} (agregado), Ce (en el equilibrio) y Cs (adsorbido) en mgL^{-1} y porcentaje de adsorción del metal Pb^{2+} en los sitios *Cla* y *Mel*

Pb^{2+}	CO_3^{2-}	Ce	Cs	% adsorbido	Kd
	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})		
	0,0	0,08	49,9	99,8	-
Cla	100	1,9	48,1	96,1	24,7
	200	1,4	48,5	97,0	32,4
	300	1,3	48,6	97,3	35,9
	400	1,2	48,8	97,5	39,0
Mel	0,0	0,2	49,8	99,7	-
	100	15,7	34,2	68,5	2,1
	200	16,5	33,5	67,0	2,0
	300	19,8	30,1	60,3	1,5
	400	20,8	29,1	58,2	1,3

Tabla 52: Valores de concentración de CO_3^{2-} (agregado), Ce (en el equilibrio) y Cs (adsorbido) en mgL^{-1} y porcentaje de adsorción del metal Zn^{2+} en los sitios *Cla* y *Mel*

Zn^{2+}	CO_3^{2-}	Ce	Cs	% adsorbido	Kd
	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})		
	0,0	2,8	46,6	93,4	-
Cla	100	0,004	49,9	100,0	1049
	200	0,05	49,9	99,9	922
	300	0,07	49,9	99,8	660
	400	0,1	49,8	99,8	458
Mel	0,0	0,5	49,4	99,0	-
	100	0,1	49,8	99,7	395
	200	0,07	49,9	99,8	626
	300	0,02	49,9	99,9	1686
	400	0,03	49,9	99,9	1378

Tabla 53: Valores de concentración de PO_4^{3-} (agregado), Ce (en el equilibrio) y Cs (adsorbido) en mgL^{-1} y porcentaje de adsorción del metal Cu^{2+} en los sitios *Cla* y *Mel*

Cu^{2+}	PO_4^{3-}	Ce	Cs	% adsorbido	kd
	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})		
	0,0	4,7	49,5	99,1	-
Cla	100	0,5	49,5	98,4	90,5
	200	0,6	49,4	98,7	86,0
	300	0,8	49,3	98,9	62,5
	400	0,7	49,2	98,9	75,2
Mel	0,0	4,0	46,0	92,0	-
	100	0,1	49,9	98,4	468
	200	0,5	49,5	98,8	90,6
	300	0,6	49,4	98,9	85,2
	400	0,8	49,2	99,8	62,7

Tabla 54: Valores de concentración de PO_4^{3-} (agregado), Ce (en el equilibrio) y Cs (adsorbido) en mgL^{-1} y porcentaje de adsorción del metal Mn^{2+} en los sitios *Cla* y *Mel*

Mn^{2+}	PO_4^{3-}	Ce	Cs	% adsorbido	Kd
	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})		
Cla	0,0	7,8	42,2	84,3	-
	100	4,8	45,2	90,4	9,3
	200	4,5	45,5	90,9	9,9
	300	4,2	45,8	91,6	10,8
	400	3,4	46,5	93,1	13,4
Mel	0,0	10,4	39,6	79,2	-
	100	5,4	44,6	89,1	8,1
	200	5,3	44,7	89,3	8,3
	300	5,6	44,4	88,8	7,8
	400	4,5	45,4	90,8	9,9

Tabla 55: Valores de concentración de PO_4^{3-} (agregado), Ce (en el equilibrio) y Cs (adsorbido) en mgL^{-1} y porcentaje de adsorción del metal Pb^{2+} en los sitios *Cla* y *Mel*

Pb^{2+}	PO_4^{3-}	Ce	Cs	% adsorbido	Kd
	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})		
Cla	0,0	0,2	49,8	99,7	-
	100	0,0	50,0	99,7	1103
	200	0,1	49,9	99,8	520
	300	0,1	49,9	99,8	467
	400	0,2	49,8	99,9	328
Mel	0,0	0,09	49,8	99,7	-
	100	0,09	49,9	99,7	586
	200	0,09	49,9	99,8	574
	300	0,1	49,9	99,8	399
	400	0,1	49,9	99,8	388

Tabla 56: Valores de concentración de PO_4^{3-} (agregado), Ce (en el equilibrio) y Cs (adsorbido) en mgL^{-1} y porcentaje de adsorción del metal Zn^{2+} en los sitios *Cla* y *Mel*

Zn^{2+}	PO_4^{3-}	Ce	Cs	% adsorbido	Kd
	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})	(mgL^{-1})		
Cla	0,0	0,5	49,5	99,0	-
	100	0,3	49,7	97,6	191
	200	0,4	49,6	98,9	130
	300	0,6	49,4	99,2	87,3
	400	1,1	48,8	99,5	40,8
Mel	0,0	3,3	46,7	93,4	-
	100	0,2	49,8	98,3	290
	200	0,2	49,8	99,4	206
	300	0,3	49,7	99,5	163
	400	0,9	49,1	99,7	57

Anexo 9

■ Tablas de competencia entre metales Mn-Pb y Cu-Zn para los 6 sitios de la cuenca del río Maipo en la cual:

[c]: es la concentración agregada del metal

Abs: es la absorbancia

Ce: es la concentración en equilibrio del metal

Cs: es la concentración adsorbida del metal

Tabla 57: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Mn²⁺ y Pb²⁺ en el sitio *Cla*

Cla				
	Mn		Pb	
[c] (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)
0-10	-	0,1	0,1	-
10-90	0,6	9,3	0,1	9,8
20-80	1,9	18,0	0,1	19,8
30-70	2,4	27,5	0,1	29,8
40-60	4,2	35,7	0,1	39,8
50-50	5,8	44,1	0,1	49,8
60-40	7,2	52,7	0,1	59,8
70-30	8,5	61,4	0,2	69,7
80-20	12,2	67,8	0,5	79,4
90-10	13,8	69,7	0,7	89,2
100-0	14,6	69,1	1,4	98,5

Tabla 58: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Mn^{2+} y Pb^{2+} en el sitio *IM*

IM				
	Mn		Pb	
[c] (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	Cs (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	Cs (mgL⁻¹)
0-100	-	0,2	0,09	-0
10-90	0,01	9,9	0,09	9,9
20-80	0,03	19,9	0,08	19,9
30-70	0,02	29,9	0,11	29,8
40-60	0,1	39,8	0,15	39,8
50-50	0,1	49,8	0,14	49,8
60-40	0,3	59,6	0,15	59,8
70-30	2,2	67,7	0,17	69,8
80-20	1,7	78,2	0,16	79,8
90-10	2,5	88,2	0,16	89,8
100-0	6,0	93,5	0,15	99,8

Tabla 59: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Mn^{2+} y Pb^{2+} en el sitio *Mel*

Mel				
	Mn		Pb	
[c] (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	Cs (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	Cs (mgL⁻¹)
0-100	-	0,2	3,6	96,3
10-90	-	10,2	2,5	87,4
20-80	-	20,2	1,2	78,7
30-70	0,05	29,9	0,18	69,8
40-60	0,1	39,8	0,16	59,8
50-50	2,1	47,8	0,17	49,8
60-40	3,9	56,0	0,16	39,8
70-30	5,7	64,2	0,13	29,8
80-20	7,0	72,9	0,14	19,8
90-10	8,2	81,7	0,13	9,86
100-0	9,5	90,4	0,10	-

Tabla 60: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Mn²⁺ y Pb²⁺ en el sitio Pñ

Pñ				
	Mn		Pb	
[c] (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)
0-100	-	0,53	0,04	-
10-90	-	10,1	0,07	9,92
20-80	0,5	19,4	0,08	19,9
30-70	1,7	28,2	0,08	29,9
40-60	3,1	36,8	0,10	39,9
50-50	5,0	44,9	0,10	49,8
60-40	7,0	53,0	0,10	59,8
70-30	7,8	62,1	0,12	69,8
80-20	9,0	70,9	0,13	79,8
90-10	10,3	79,6	0,14	89,8
100-0	10,8	89,1	0,15	99,8

Tabla 61: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Mn²⁺ y Pb²⁺ en el sitio Pu

Pu				
	Mn		Pb	
[c] (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)
0-100	-	0,4	0,05	-
10-90	0,4	9,5	0,07	9,92
20-80	2,1	17,8	0,08	19,9
30-70	3,4	26,5	0,08	29,9
40-60	6,2	33,7	0,07	39,9
50-50	7,0	42,9	0,07	49,9
60-40	8,8	51,1	0,11	59,8
70-30	9,8	60,1	0,11	69,8
80-20	10,2	69,8	0,14	79,8
90-10	10,6	79,3	0,15	89,8
100-0	11,1	88,8	0,12	99,8

Tabla 62: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Mn²⁺ y Pb²⁺ en el sitio SFM

SFM				
	Mn		Pb	
[c] (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)
0-100	-	0,3	0,08	-
10-90	0,4	9,5	0,07	9,9
20-80	1,7	18,3	0,10	19,9
30-70	2,2	27,7	0,11	29,8
40-60	4,0	35,9	0,88	39,1
50-50	5,6	44,4	0,91	49,0
60-40	7,0	52,9	0,87	59,1
70-30	8,3	61,6	0,90	69,0
80-20	9,4	70,5	10,5	69,4
90-10	10,1	79,8	12,3	77,6
100-0	10,6	89,3	19,6	80,3

Tabla 63: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Cu²⁺ y Zn²⁺ en el sitio Cla

Cla				
	Cu		Zn	
[c] (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)
0-100	-	0,1	0,2	-
10-90	-	10,1	0,2	9,73
20-80	0,008	19,9	0,3	19,6
30-70	0,008	29,9	0,4	29,5
40-60	0,008	39,9	0,4	39,5
50-50	0,08	49,9	0,5	49,4
60-40	1,4	58,5	0,6	59,3
70-30	2,4	67,5	0,5	69,4
80-20	3,1	76,8	0,6	79,3
90-10	4,1	85,9	1,1	88,9
100-0	3,3	96,6	1,3	98,6

Tabla 64: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Cu²⁺ y Zn²⁺ en el sitio *IM*

IM				
	Cu		Zn	
[c] (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	Cs (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	Cs (mgL⁻¹)
0-100	-	-	-	-
10-90	0,007	9,99	0,2	9,7
20-80	0,007	19,9	0,2	19,7
30-70	0,01	29,9	0,2	29,7
40-60	2,1	37,8	0,3	39,6
50-50	6,2	43,7	0,3	49,6
60-40	8,3	51,6	0,3	59,6
70-30	9,2	60,7	0,3	69,6
80-20	8,7	71,2	0,2	79,7
90-10	9,2	80,7	0,2	89,7
100-0	9,3	90,2	0,2	99,7

Tabla 65: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Cu²⁺ y Zn²⁺ en el sitio *Mel*

Mel				
	Cu		Zn	
[c] (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	Cs (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	Cs (mgL⁻¹)
0-100	-	-	-	-
10-90	0,05	9,9	0,2	9,7
20-80	0,1	19,8	0,4	19,6
30-70	0,2	29,7	0,4	29,5
40-60	0,2	39,7	0,5	39,4
50-50	0,2	49,7	0,8	49,1
60-40	0,2	59,7	1,0	58,9
70-30	0,2	69,7	1,2	68,7
80-20	0,3	79,6	1,1	78,8
90-10	0,3	89,6	1,1	88,8
100-0	0,3	99,6	1,8	98,1

Tabla 66: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Cu²⁺ y Zn²⁺ en el sitio Pñ

Pñ				
	Cu		Zn	
[c] (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)
0-100	-	-	1,9	98,0
10-90	0,02	9,9	1,9	88,0
20-80	0,02	19,9	1,6	78,3
30-70	0,02	29,9	1,6	68,3
40-60	0,03	39,9	1,7	58,2
50-50	1,5	48,4	1,5	48,4
60-40	1,4	58,6	0,9	39,0
70-30	2,5	67,4	0,7	29,2
80-20	2,0	77,9	0,6	19,3
90-10	2,4	87,5	0,4	9,5
100-0	2,4	97,5	-	-

Tabla 67: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Cu²⁺ y Zn²⁺ en el sitio Pu

Pu				
	Cu		Zn	
[c] (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgL ⁻¹)
0-100	-	-	1,8	98,1
10-90	0,00	10,0	1,7	88,2
20-80	0,01	19,9	1,5	78,5
30-70	0,03	29,9	1,5	68,4
40-60	0,05	39,9	1,6	58,3
50-50	0,06	49,9	1,3	48,6
60-40	0,08	59,9	0,8	39,1
70-30	0,1	69,8	0,6	29,3
80-20	0,1	79,8	0,4	19,5
90-10	0,1	89,8	0,3	9,6
100-0	0,1	99,86	-	-

Tabla 68: Valores de Ce y Cs para la obtención de las curvas de competencia entre los metales Cu²⁺ y Zn²⁺ en el sitio *SFM*

SFM				
	Cu		Zn	
[c] (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	Cs (mgL⁻¹)	Ce (mgL⁻¹)	Cs (mgL⁻¹)
0	-	-	-	-
10	0,00	9,9	0,2	9,8
20	0,02	19,9	0,2	19,8
30	0,03	29,9	0,2	29,7
40	0,1	39,8	0,2	39,7
50	0,1	49,8	0,2	49,7
60	0,2	59,8	0,2	59,7
70	0,2	69,8	0,2	69,7
80	0,2	79,7	0,2	79,7
90	0,2	89,7	0,2	89,7
100	0,1	99,8	0,3	99,6

