

UCH-FC
Q. Ambiental
R 456
C.J

ESTUDIO DE LA ADSORCION EN COMPETENCIA DE Cu, Ni, Pb Y Zn EN SUELOS VOLCÁNICOS Y SUELOS TRATADOS CON LODO



**Seminario de Título
Entregado a la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile
En cumplimiento parcial de los requisitos
Para optar al Título de**

QUIMICO AMBIENTAL

Antonio Urbano Reyes Leiva

**Directores Memoria: Dra. Marcia Cazanga
Dr. Mauricio Escudey**

Profesor Patrocinante: M. Cs. Sylvia Copaja

2005

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
MEMORIA DE TÍTULO

Se informa a la escuela de Pre-grado de la facultad de Ciencias, Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por el alumno.

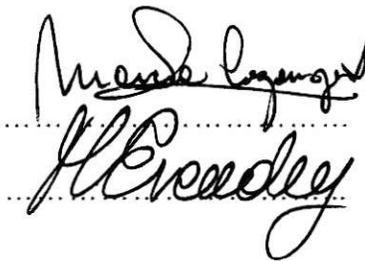
ANTONIO URBANO REYES LEIVA

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la Memoria de Título como requisito para optar al Título de Químico Ambiental.

Directores de la Memoria de Título

Dra. Marcia Cazanga

Dr. Mauricio Escudey



Handwritten signatures of Marcia Cazanga and Mauricio Escudey, each on a dotted line.

Comisión de Evaluación de la Memoria de Título

Dra. Inés Ahumada

M. Cs. Sylvia Copaja

Dr. Hernán Ríos



Handwritten signatures of Inés Ahumada, Sylvia Copaja, and Hernán Ríos, each on a dotted line.

*“Dedico este trabajo a mi querida pita
a quien extraño mucho...
y a mi adorada hija Antonia.”*

AGRADECIMIENTOS

Mi corazón se agita en el momento en que comienzo a escribir estas palabras de agradecimiento, y es que a mi memoria se vienen muchas personas de las cuales sólo algunas hoy me siguen acompañando, sin embargo creo que así es la vida... esa vida que Dios me regaló.

En primer lugar quiero darle las gracias a mis Padres, José y María, por todo el cariño que me brindaron desde niño, por el apoyo incondicional y sobre todo por creer en mí. También agradecer a los demás miembros de mi familia; hermanos, primos, abuelas tíos, etc. Por el cariño y apoyo.

Por otra parte darles las gracias a los profesores que me formaron en mi carrera profesional, especialmente mis profesores guías Dra. Marcia Cazanga y Dr. Mauricio Escudey y a la profesora Sylvia Copaja. Por toda la paciencia, conocimientos y consideración hacia mi persona y mi desarrollo profesional.

A mis compañeros de carrera, amigos y todas las personas que de una u otra forma formaron parte de mi vida, gracias.

Y por último, a mi mujer, Dana, a quien amo muchísimo. Por todo el amor, apoyo y comprensión...

... Gracias a todos.

INDICE DE CONTENIDO

| CONTENIDO | PAGINA |
|---|---------------|
| CAPITULO I | |
| 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Objetivos generales | 4 |
| 1.2 Objetivos específicos | 5 |
| CAPITULO II | |
| 2 GENERALIDADES | 6 |
| 2.1 Origen de los metales pesados | 6 |
| 2.1.1 Impacto Ambiental | 6 |
| 2.1.2 Biodisponibilidad | 7 |
| 2.2 Aplicación de lodos residuales al suelo | 8 |
| 2.2.1 Normativa Chilena | 9 |
| 2.2.2 Incorporación de metales pesados al suelo | 11 |
| 2.3 Suelos Volcánicos | 13 |
| 2.3.1 Intercambio iónico | 14 |
| 2.3.2 Importancia de la materia orgánica | 15 |
| 2.3.3 Carga eléctrica | 16 |
| 2.4 Tipos de interacción entre los iones y la superficie | 17 |
| 2.5 Isotermas de adsorción | 18 |
| 2.5.1 Modelos matemáticos de isotermas de adsorción | 19 |
| 2.6 Competencia de cationes | 21 |

CAPITULO III

| | | |
|----------------|--|-----------|
| 3 | MATERIALES Y METODOS | 23 |
| 3.1 | Selección y preparación de las muestras | 23 |
| 3.1.1 | Diguillín | 23 |
| 3.1.2 | Ralún | 24 |
| 3.1.3 | Lodo | 24 |
| 3.2 | Caracterización | 25 |
| 3.2.1 | Medición de pH | 25 |
| 3.2.2 | Humedad | 25 |
| 3.2.3 | Conductividad eléctrica | 25 |
| 3.2.4 | Carbono orgánico | 26 |
| 3.2.5 | Determinación del contenido total de metales según Bernas | 26 |
| 3.2.6 | Determinación del contenido total de metales según Chang | 28 |
| 3.3 | Adsorción | 28 |
| 3.4 | Determinación condiciones óptimas de adsorción | 31 |
| 3.4.1 | Tiempo de adsorción | 31 |
| 3.4.2 | Concentración de la solución equilibrante | 31 |
| 3.4.2.1 | Cobre | 31 |
| 3.4.2.2 | Cinc | 32 |
| 3.4.2.3 | Níquel | 32 |
| 3.4.2.4 | Plomo | 32 |
| 3.3.3 | Temperatura | 33 |
| 3.5 | Efecto de la fuerza iónica en la adsorción | 33 |
| 3.6 | Isotermas de adsorción | 34 |
| 3.6.1 | Adsorción de Cobre | 34 |
| 3.6.2 | Adsorción de Cinc | 34 |
| 3.6.3 | Adsorción de Níquel | 35 |
| 3.6.4 | Adsorción de Plomo | 35 |
| 3.7 | Adsorción de metales en competencia | 35 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.7 | Adsorción de metales en competencia en suelo con lodo | 36 |
| 3.8 | Determinación de metales en solución | 37 |

CAPITULO IV

| | | |
|----------------|--|-----------|
| 4 | RESULTADOS Y DISCUSION | 38 |
| 4.1 | Caracterización de las muestras | 38 |
| 4.2 | Determinación del contenido total de metales en suelos | 40 |
| 4.3 | Adsorción | 41 |
| 4.3.1 | Determinación de las condiciones óptimas de adsorción | 42 |
| 4.3.1.1 | Efecto del tiempo en la adsorción | 42 |
| 4.3.1.2 | Rangos de concentración | 44 |
| 4.3.2 | Efecto de la fuerza iónica en la adsorción | 44 |
| 4.4 | Isotermas de adsorción aisladas de Cu, Pb, Ni y Zn | 48 |
| 4.4.1 | Isoterma de adsorción Cu(II) | 49 |
| 4.4.2 | Isoterma de adsorción Zn(II) | 51 |
| 4.4.3 | Isoterma de adsorción Ni(II) | 53 |
| 4.4.4 | Isoterma de adsorción Pb(II) | 55 |
| 4.5 | Isotermas de adsorción en competencia en suelo Ralún | 60 |
| 4.6 | Ajuste matemático de las isotermas en la adsorción de Cu, Pb, Ni y Zn en el suelo Ralún | 63 |
| 4.7 | Isotermas de adsorción en competencia en suelo Diguillín | 65 |
| 4.8 | Ajuste matemático de las isotermas en la adsorción de Cu, Pb, Ni y Zn en el suelo Diguillín | 68 |

| | |
|---------------------|-----------|
| CONCLUSIONES | 74 |
| REFERENCIAS | 76 |
| ANEXO | 79 |

INDICE DE TABLAS

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1 | Concentraciones máximas de metales pesados en lodos de uso agrícola | 10 |
| 2 | Contenidos máximos de metales en suelos antes de una aplicación de lodos | 11 |
| 3 | Caracterización de suelos y lodo | 38 |
| 4 | Determinación total de metales en suelos (Diguillín y Ralún) y Lodo. | 40 |
| 5 | Concentraciones de Pb(II) en el sobrenadante, suelo Diguillín, 25°C. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción. | 45 |
| 6 | Radios iónicos cationes en estudio. | 46 |
| 7 | Concentraciones de Cu(II) agregadas y adsorbidas por los suelos. | 50 |
| 8 | Concentraciones de Zn(II) agregadas y adsorbidas por los suelos. | 51 |
| 9 | Concentraciones de Ni(II) agregadas y adsorbidas por los suelos. | 54 |
| 10 | Concentraciones de Pb(II) agregadas y adsorbidas por los suelos. | 56 |
| 11 | Parámetros de Langmuir y Freundlich para las isothermas de adsorción en el suelo Ralún. | 64 |
| 12 | Parámetros de Langmuir y Freundlich para las isothermas de adsorción en el suelo Diguillín. | 69 |
| 13 | Parámetros de Langmuir y Freundlich para las isothermas de adsorción en el suelo Diguillín con lodo. | 70 |
| 14 | Concentraciones de Cu(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por los suelos. | 79 |
| 15 | Concentraciones de Ni(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por los suelos. | 79 |
| 16 | Concentraciones de Zn(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por los suelos. | 80 |
| 17 | Concentraciones de Pb(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por los suelos. | 80 |

| | |
|---|-----------|
| 18 Concentraciones de Cu(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por el suelo Diguillín tratado con lodo. | 81 |
| 19 Concentraciones de Ni(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por el suelo Diguillín tratado con lodo. | 81 |
| 20 Concentraciones de Zn(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por el suelo Diguillín tratado con lodo. | 82 |
| 21 Concentraciones de Pb(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por el suelo Diguillín tratado con lodo. | 82 |

INDICE DE FIGURAS

| FIGURA | PAGINA |
|--|--------|
| 1 Diagrama de la determinación del contenido total de metales pesados basado en la metodología de Bernas, 1968 | 27 |
| 2 Diagrama de flujo de Adsorción de Cationes. | 30 |
| 3 Efecto del tiempo en la adsorción en suelo Diguillín. | 43 |
| 4 Efecto del tiempo en la adsorción en suelo Ralún. | 43 |
| 5 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de Pb(II) en suelo Diguillín. | 46 |
| 6 Isotermas de adsorción de Cu(II), en KNO ₃ 0,1M a 25°C | 50 |
| 7 Isotermas de adsorción Zn(II), en KNO ₃ 0,1M, 25°C. | 52 |
| 8 Isotermas de adsorción Ni(II), en KNO ₃ 0,1M a 25°C. | 54 |
| 9 Isotermas de adsorción Pb(II), en KNO ₃ 0,1M a 25°C. | 56 |
| 10 Isotermas de adsorción aisladas de Cu(II), Pb(II), Ni(II) y Zn(II) en suelo Diguillín. | 59 |
| 11 Isotermas de adsorción aisladas de Cu(II), Pb(II), Ni(II) y Zn (II) en suelo Ralún. | 59 |
| 12 Isoterma de adsorción de Cu en suelo Ralún, con y sin la presencia de otros cationes en la solución equilibrante. | 61 |
| 13 Isoterma de adsorción de Zn en suelo Ralún, con y sin la presencia de otros cationes en la solución equilibrante. | 61 |
| 14 Isoterma de adsorción de Ni en suelo Ralún, con y sin la presencia de otros cationes en la solución equilibrante. | 62 |
| 15 Isoterma de adsorción de Pb en suelo Ralún, con y sin la presencia de otros cationes en la solución equilibrante. | 62 |
| 16 Isotermas de adsorción de Cu con y sin competencia en suelo Diguillín y en suelo Diguillín tratado con lodo. | 66 |
| 17 Isotermas de adsorción de Zn con y sin competencia en suelo Diguillín y en suelo Diguillín tratado con lodo. | 66 |

| | |
|--|-----------|
| 18 Isotermas de adsorción de Ni con y sin competencia en suelo Diguillín y en suelo Diguillín tratado con lodo. | 67 |
| 19 Isotermas de adsorción de Pb con y sin competencia en suelo Diguillín y en suelo Diguillín tratado con lodo. | 67 |
| 20 Isotermas de adsorción en competencia para suelo Diguillín. | 73 |
| 21 Isotermas de adsorción en competencia para suelo Ralún. | 73 |

RESUMEN

El interés de estudiar los Andisoles, suelos derivados de materiales volcánicos, radica principalmente en que este tipo de suelos representan casi el 60% de la superficie arable de nuestro país. Estos se caracterizan por el predominio de coloides de carga variable y un alto contenido de materia orgánica.

Por otra parte, la utilización de lodos en la recuperación de estos suelos es un tema que hasta el día de hoy sigue en el debate. La contribución de materia orgánica y nutrientes pueden ayudar a mejorar el suelo, pero además pueden aportar elementos tóxicos como metales pesados, lo cual hace riesgosa dicha aplicación por el impacto negativo que pueden producir sobre el sistema suelo.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la adsorción de Pb(II), Cu(II), Ni(II) y Zn(II) en forma separada y en competencia en dos Andisoles representativos del sur chileno: el suelo Diguillín, Ralún. Además, se realizó el mismo estudio en el suelo Diguillín tratado previamente con lodo.

En primer lugar se definieron las mejores condiciones para el estudio de la adsorción de los cuatro metales, en los suelos seleccionados.

Los estudios de adsorción implicaron la preparación de soluciones equilibrantes de los metales en forma individual y en competencia, para observar el efecto de la presencia de competidores en la adsorción.

Se observó que cuando los metales fueron agregados en forma individual, la adsorción fue mayor en el suelo Diguillín.

Cuando la competencia de cationes se llevó a cabo en el suelo Ralún, la adsorción de Cu(II), y Zn(II) no se vio afectada, sin embargo la adsorción de Ni(II) y Pb(II) disminuyó.

En el suelo Diguillín, se observó que la competencia de cationes provocó una menor adsorción de los cuatro metales, pero cuando la competencia se llevó a cabo en el suelo tratado con lodo la adsorción aumentó de manera significativa lo cual puede atribuirse a la formación de complejos con la materia orgánica aportada por el lodo, como también al efecto del pH, que en éste último es mayor.

Para el suelo Diguillín, existe una mayor preferencia a la adsorción para los iones Pb(II) y Cu(II), mientras que la capacidad de adsorción para el Zn(II) y el Ni(II) es más débil. Este comportamiento está relacionado con la fuerte competencia por un sitio de adsorción que se produce entre los dos primeros metales.

Los resultados obtenidos fueron ajustados a dos modelos matemáticos. El de Freundlich y el de Langmuir, el primero ajustó de mejor manera las curvas obtenidas en el suelo Ralún y el segundo las curvas obtenidas en el suelo Diguillín y Diguillín tratado con lodo.

ABSTRACT

The main interest to study Chilean volcanic soils is because they represent the 60 % of the arable area in our country. These soils are characterized by the predominance of colloids with variable charge and a high organic matter content.

On the other side, the use of sewage sludge from the waste water treatment plant is still subject of discussion. It is well known that sewage sludge high content of P, N and organic matter can improve soils characteristics. The presence of heavy metals in sewage sludge is a risk because of their toxicity.

The main objective of this work was the Adsorption Study of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb (II) under isolated and competence conditions on Diguillín and Ralún Soils. In order to define main pattern of adsorption, the Adsorption study had realized under isolated and competence equilibrium conditions.

The experimental results showed that heavy metals in isolated conditions are more adsorbed by Diguillín rather than Ralún soil.

The competence adsorption of Cu(II) and Zn(II) by the Ralún soil was not affected by the others competitors, but Ni(II) and Pb(II) adsorption decreased.

The adsorption of heavy metals on Diguillín soil clearly decreased under competence conditions.

When Diguillín soil was treated with sewage sludge and the cationic adsorption study applied it was found that the adsorption had increased. Probably due to the complexes formed with the organic matter from sewage sludge. However the Pb(II) and Cu(II) adsorption is greater than Zn(II) and Ni(II). This effect can be explained by the different capacity of soil sites for adsorption .

Finally the experimental results were treated by using two different mathematical models Freundlich and Langmuir, Ralún soil fitted Freundlich and Diguillín fitted Langmuir isotherm model.

Capítulo I

INTRODUCCION

Los residuos sólidos, especialmente los provenientes de fuentes industriales y urbanas, constituyen uno de los grandes problemas de nuestra sociedad actual, debido al impacto ambiental que estos provocan. Por ésto es necesario minimizar dicho impacto, mediante técnicas y tecnologías destinadas a encontrar soluciones a la disposición de estos residuos. Los lodos provenientes de los tratamientos de las aguas residuales podrían ser utilizados como fertilizante de suelos, por sus características físicoquímicas, su alto contenido en nutrientes como fósforo y nitrógeno y el alto porcentaje de materia orgánica. Sin embargo, la probable presencia de metales pesados en estos residuos puede conducir a una mayor preocupación, debido a la persistencia de estos metales en el ambiente y al posible impacto tóxico sobre la biota. También, la alta concentración de estos elementos en los suelos puede alterar el desarrollo y crecimiento de las plantas, y afectar la cadena trófica (Berti y Jacobs, 1996).

La contaminación de los suelos por metales pesados, está directamente relacionada con la magnitud con la cual los valores nativos son excedidos y la facilidad con que éstos se movilizan quedando disponibles (Chlopecka y col., 1996).

Las propiedades que afectan la capacidad de retención de los metales en los suelos son principalmente, el área específica superficial, textura, densidad aparente, temperatura, pH, potencial redox, capacidad de intercambio cationico (CIC), tipo y cantidad de materia orgánica y contenido y tipo de minerales (Bittel y Miller, 1974; Harmsen, 1979; Amacher y col., 1986).

Los suelos pueden presentar una considerable diversidad de sitios de adsorción. La adsorción se puede presentar de dos formas, según el tipo de interacción entre los metales y las partículas de la fase sólida del suelo: la fisorción y la quimisorción. En la primera estarían presentes interacciones con fuerzas intermoleculares débiles (Van der Walls), cuyos efectos son reversibles, y la segunda se basa en interacciones químicas, cuyos efectos son casi siempre irreversibles.

La competencia entre diferentes cationes por un sitio de adsorción ha sido poco estudiada. (Miller y col.1983) trabajando con Cd, Zn, Cu y Pb encontró que algunos suelos brasileños, eran capaces de adsorber casi la totalidad de los metales agregados, pero la adsorción de Zn y Cd era menor en comparación al Cu y el Pb conforme la concentración aumentaba a valores más altos.

Por tanto, el estudio de la distribución de los metales pesados entre la fase sólida y la solución del suelo, mediante ensayos de adsorción, es crucial para poder determinar la magnitud de los efectos provocados por un episodio de contaminación por metales pesados.

En particular para Chile, es especialmente importante este tipo de estudios sobre suelos derivados de materiales volcánicos dado que representan entre el 50% y el 60% del total del suelo arable que el país dispone.

Los suelos derivados de cenizas volcánicas, corresponden a un sistema de carga variable. Éstos poseen una carga eléctrica superficial dependiente del pH y ha dado a lugar a varias investigaciones científicas, con el propósito de conocer su comportamiento y uso agrícola.

Estos suelos presentan propiedades muy singulares ya que presentan un alto contenido de materia orgánica, alta retención de fósforo, pH ácido, y alta capacidad de intercambio iónico.

1.1 Objetivos Generales

En el presente trabajo se propone realizar estudios de adsorción de Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Pb(II), individual y en competencia, sobre dos suelos derivados de materiales volcánicos y clasificados como Andisoles (Diguillín y Ralún), además de suelo Diguillín tratado previamente con lodo proveniente del tratamiento de aguas servidas domiciliarias.

Se pretende realizar un aporte acerca del comportamiento que presentan estos cationes en los procesos de adsorción en sistemas simples y competencia para obtener una visión de lo que podría ocurrir en la naturaleza, además del impacto que puede tener la aplicación de lodo, sobre la capacidad de adsorción de metales pesados en los suelos considerados en este estudio.

Para estos efectos se ha planteado el siguiente esquema de trabajo, basado en los objetivos generales expuestos anteriormente.

1.2 Objetivos específicos

- I. Selección y caracterización del material de trabajo a través de los siguientes parámetros: Contenido de materia orgánica, pH, conductividad eléctrica, humedad y contenido de metales pesados.
- II. Selección de las condiciones óptimas de trabajo y para los estudios de adsorción considerando, tiempo de equilibrio, rango de concentración, temperatura y pH.
- III. Estudio de adsorción de los metales considerados en forma individual y en competencia en los suelos Diguillín, Ralún y Diguillín tratado con lodo.
- IV. Análisis e interpretación de los resultados a través de ajustes a modelos matemáticos a las isothermas de adsorción obtenidas.

Capítulo II

GENERALIDADES

2.1 Origen de los metales pesados

La acumulación de desechos, sobre todo en áreas urbanas, genera la dispersión de gran diversidad de compuestos en suelos, aguas superficiales y aire, con la consecuente filtración de los mismos hacia las aguas subterráneas, que serían los acuíferos que constituyen la reserva de agua dulce. Particularmente las actividades industriales y mineras pueden generar contaminación por metales pesados (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg, Co, Ag, Au) en el medio ambiente (Nriagu y Pacyna, 1988). El incremento de la cantidad de los metales pesados en la biosfera, es resultado de perturbaciones originadas por el hombre en el medio ambiente o por fenómenos geológicos.

2.1.1 Impacto ambiental

El impacto ambiental de los contaminantes metálicos en suelos y sedimentos es estrictamente dependiente de la capacidad de complejación de éstos con componentes del medio ambiente y su respuesta a las condiciones fisicoquímicas y biológicas de su entorno.

Los metales son especies químicas no degradables, que una vez volcados al medio ambiente, sólo pueden distribuirse entre los entornos aire - agua - suelo, a veces cambiando su estado de oxidación, o incorporándose a los seres vivos.

Los procesos de adsorción y la formación de complejos en medios naturales son responsables de que la mayor parte de los vestigios de metales pesados se acumulen en los sólidos en suspensión, incorporándose rápidamente a los sedimentos, donde se presentan los mayores niveles de concentración de estos contaminantes. Como resultado de estas interacciones, los sedimentos juegan un papel muy importante en la regulación de la calidad del agua.

2.1.2 Biodisponibilidad

La toxicidad de los metales pesados es muy alta. Su acción directa sobre los seres vivos ocurre a través del bloqueo de las actividades biológicas, es decir, la inactivación enzimática por la formación de enlaces entre el metal y los grupos -SH (sulfhidrilos) de las proteínas, causando daños irreversibles en los diferentes organismos. Para que los metales pesados puedan ejercer su toxicidad sobre un ser vivo, el metal debe estar biodisponible.

El concepto de biodisponibilidad, se encuentra íntimamente relacionado con las condiciones fisicoquímicas del ambiente que determinan la especiación y por lo tanto la concentración de metal libre y lábil. Para conocer su biodisponibilidad es fundamental determinar el grado de contaminación por metales pesados de un ambiente, es decir, la concentración de metal libre y lábil presente en este caso, en el suelo.

2.2 Aplicación de lodos residuales al suelo

La aplicación de lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas servidas domiciliarias en el suelo ha sido una opción viable en países como EEUU, Alemania, Inglaterra y otros, debido a su contenido de materia orgánica, macro y micronutrientes para las plantas. El interés sobre los lodos como eventuales mejoradores de suelos ha empezado a crecer en Chile debido a la dificultad de contar con lugares o formas de disposición de los lodos.

Se ha estimado que para el año 2004-2005, sólo en Santiago, se obtendrán entre 70 y 90 toneladas diarias de lodo con alrededor de 30% de humedad. La eventual disposición de estos lodos sobre suelos agrícolas, depende principalmente del contenido de metales pesados, los cuales son potenciales contaminantes y podrían dañar los suelos a largo plazo y contaminar aguas subterráneas o cursos de agua.

Investigaciones preliminares parecerían indicar que el contenido total de metales pesados en los lodos chilenos está dentro de lo establecido en las normas de CONAMA. Resulta importante determinar las especies químicas en las que se distribuyen éstos metales, ya que ello tendrá vinculación con la disponibilidad en diversas circunstancias ambientales.

El estudio y caracterización de los suelos que eventualmente serán tratados con lodos, proporciona la información necesaria para la comparación posterior a la adición de estos.

2.2.1 Normativa Chilena

La propuesta de reglamentación de CONAMA está en el anteproyecto para el manejo de Lodos no peligrosos generados en plantas de tratamiento de aguas (2000).

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

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

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

En lo que se refiere a metales pesados propiamente tal, indica las concentraciones máximas que pueden contener los lodos para 9 elementos, según el tipo de uso del suelo (Tabla 1 y Tabla 2).

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

| Metal Pesado | Concentración máxima en mg/Kg lodo (base seca) |
|---------------------|---|
| Arsénico | 20 |
| Cadmio | 8 |
| Cobre | 1000 |
| Mercurio | 4 |
| Molibdeno | 10 |
| Níquel | 80 |
| Plomo | 300 |
| Zinc | 2800 |

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

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

¹ Para los otros metales señalados en la tabla 1 no se consideran restricciones por falta de información en suelos nacionales.

² Desde la línea de la Concordia (Primera Región) por el norte hasta el límite norte de la Sexta Región por el sur.

³ Desde el límite norte de la Sexta Región por el norte hasta el Cabo de Hornos (Duodécima Región) por el sur.

2.2.2 Incorporación de metales pesados al suelo a través del lodo

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

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

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

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

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

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

Estos problemas se pueden presentar porque la movilidad o disponibilidad de los metales depende de las especies presentes y su capacidad para formar complejos orgánicos.

Cuando el lodo se deposita en suelos agrícolas se alteran los equilibrios de los metales entre las fases acuosa y sólida del suelo, ya que el lodo puede producir cambios significativos en el enlace de los cationes, debido a cambios en sus formas químicas (Obrador y col., 1998). Por lo tanto, luego de la aplicación, es el lodo junto con el suelo, los que gobiernan la movilización y liberación de los metales. Esto puede repercutir en la contaminación de fuentes de agua (por lixiviación o escorrentía), de cultivos (por captación y acumulación) y del suelo (por acumulación).

2.3 Suelos Volcánicos

El suelo se define como un sistema de componentes múltiples constituido por las fases sólida, líquida y gaseosa, siendo la primera de ellas la más conveniente para propósitos de caracterización.

Los suelos derivados de cenizas volcánicas presentan una gran importancia desde el punto de vista agrícola ya que en América esta área ha sido una de las bases para el crecimiento económico del continente. La formación de suelos derivados de cenizas volcánicas se realiza a través del transporte de las cenizas a través del aire, las que se depositan sobre la tierra. Estas partículas poseen un diámetro menor a 2 mm. Las características morfológicas de los suelos de cenizas volcánicas varían según el grado de alteración del material parental, a consecuencia de la intensidad y extensión de los factores de formación, los cuales permiten que existan distintos grupos de suelos volcánicos con características y propiedades definidas.

Los Andisoles, como se denominan un conjunto de suelos derivados de cenizas volcánicas, presentan propiedades particulares, dentro de ellas la más significativa es su carga variable, alto contenido de materia orgánica, alta retención de fósforo, pH ácido, alta capacidad de intercambio y adsorción de cationes y aniones.

2.3.1 Intercambio iónico

En el estudio de adsorción de iones, se habla de un proceso reversible mediante el cual cationes y aniones se intercambian entre una fase sólida y una líquida. Al proceso se le conoce como intercambio iónico. La fase sólida del suelo, responsable del intercambio iónico, está constituida por su parte más activa, el material coloidal, formado por las arcillas, óxidos hidratados de Fe y Al, silicatos con predominio de minerales no cristalinos y materia orgánica.

Las características de la interfase sólido-solución en suelos de origen volcánicos dependen en gran medida del pH, factor regulador de la carga que se origina por la ionización de los sitios activos Al-OH, Fe-OH y Si-OH y los grupos carboxílicos de la materia orgánica. Los principales componentes que originan la carga variable son las arcillas alofánicas, el humus y los complejos Al-humus que se presentan en grandes cantidades en los horizontes húmicos de los Andisoles. Del mismo modo, que las arcillas alofánicas, los complejos metal-humus determinan propiedades físicas y químicas de los Andisoles, tales como: consistencia, elevada retención de agua, baja densidad aparente, características de carga variable, elevada retención de P y alta reactividad al fluoruro (Shoji et al., 1993).

Debido a que el presente trabajo trata la adsorción de cationes, se estudiará principalmente la parte catiónica. La capacidad de intercambio de cationes es la suma total de los cationes que un suelo adsorbe y se expresa en cmol kg^{-1} de suelo.

2.3.2 Importancia de la materia orgánica

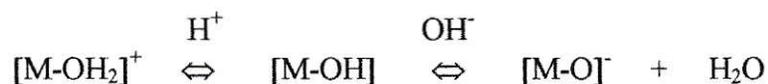
La materia orgánica estabilizada del suelo conocida como humus es un factor determinante de su fertilidad, y está constituida principalmente por ácidos húmicos (AH, compuestos orgánicos que son solubles en medio alcalino e insolubles en medio ácido), ácidos fulvicos (AF, solubles en medio ácido y alcalino) y huminas (fracción insoluble en ácidos y bases) de composición variable, las cuales pueden ser separadas arbitrariamente (Holmgren y Holzhey, 1984). Estos componentes coloidales tienen estructura esponjosa, y poseen una extensa superficie específica, donde se encuentran numerosos grupos funcionales (especialmente, COOH , OH-fenólicos, OH-alcohólicos, NH_2 , NH , SH). Estos grupos confieren propiedades notables de adsorción, principalmente por mecanismos de coordinación, de una gran variedad de especies químicas tales como iones y compuestos orgánicos.

El contenido de MO de los suelos derivados de material volcánico es alto, y expresada como C orgánico puede fluctuar entre 2 a 3% hasta 18 a 20%, dependiendo del horizonte.

2.3.3 Carga eléctrica

Los coloides al estar en contacto con la solución de suelo, generan una interfase eléctrica como consecuencia del déficit o exceso de electrones que presenta la superficie. La carga eléctrica superficial puede ser permanente o dependiente del pH. La carga permanente es estructural y se origina por sustitución isomórfica en los filosilicatos de la fracción arcilla. Este mecanismo puede generar carga positiva o negativa, pero, es más común que origine carga negativa (Bohn y col., 1979).

La carga dependiente del pH se origina por ionización o protonación de grupos funcionales de la superficie de las partículas que conforman la matriz del suelo. La fuente principal de carga dependiente del pH se considera que es la ganancia o pérdida de H^+ de grupos funcionales sobre las superficies de los sólidos del suelo representado por la siguiente ecuación:



En los Andisoles, la carga variable se puede originar en constituyentes inorgánicos tales como alofán y ferrihidrita, en los cuales predominan los grupos Fe-OH, Al-OH y/o Si-OH. Además, pueden provenir de la materia orgánica cuya carga normalmente es negativa debido a que al subir el pH se disocian los iones H^+ de los grupos carboxílicos y fenólicos, que son los más abundantes, y de los complejos de Al y Fe con humus que presentan superficies anfóteras, cuya carga también es función del pH.

2.4 Tipos de interacción entre los iones y la superficie

Los iones que interactúan con la superficie a la cual se adsorben se pueden clasificar en; iones indiferentes, iones adsorbidos específicamente y iones determinantes del potencial.

Los iones indiferentes, son aquellos que interactúan electrostáticamente con la superficie y pueden ser atraídos o rechazados según sea la carga, formando una doble capa eléctrica.

Los iones adsorbidos específicamente, son aquellos que presentan una alta energía de interacción con la superficie e incluso llegan a reaccionar químicamente con ella, formando un enlace.

Los iones determinantes del potencial, también interaccionan con la superficie pero se diferencian, de los anteriores por su capacidad para pasar en forma reversible por la interfase superficie- solución, es decir, alcanzan la superficie, pero dependiendo de las características de la solución pueden abandonar la superficie y pasar nuevamente a formar parte de la solución. En los suelos derivados de cenizas volcánicas, un ejemplo de estos iones son el H^+ y el OH^- .

2.5 Isotermas de adsorción

La adsorción se define como el proceso mediante el cual una especie se acumula en una interfase que en este caso es sólido-líquido. El estudio de la adsorción en suelos, se realiza generalmente mediante un proceso simple en “batch” bajo determinadas condiciones experimentales controladas (concentración, temperatura, tiempo, etc.). El tiempo de reacción debería permitir lograr condiciones de equilibrio, pero no debe ser excesivamente prolongado a modo de evitar reacciones colaterales (Sposito, 1984).

Los resultados obtenidos son representados mediante curvas de adsorción a las cuales se les conoce como isotermas de adsorción. Estas curvas son obtenidas al graficar la sustancia adsorbida por cantidad de muestra versus la concentración de la sustancia en el equilibrio; estas isotermas se ajustan mediante una ecuación matemática. La información que proporcionan estas isotermas no es simple de visualizar, (Barrow 1978) dio dos razones para describir las curvas de adsorción, una es unir números que puedan relacionarse con otras propiedades de los suelos y la otra es tratar de explicar los mecanismos de adsorción.

En todo caso permiten en forma cualitativa comparar las adsorciones de distintas especies químicas, cuando son realizadas bajo las mismas condiciones de pH y concentración.

2.5.1 Modelos matemáticos de isotermas de adsorción

a) Modelo de Langmuir

Uno de los modelos matemáticos más utilizados es el de Langmuir, descrito por la siguiente expresión:

$$q = abc / (1 + ac)$$

donde

q = Cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente

a = Constante de afinidad, que refleja las velocidades relativas de adsorción y desorción en el equilibrio

b = Capacidad de adsorción máxima

c = Concentración del catión en el equilibrio

Este modelo matemático es uno de los más utilizados; sin embargo, ha sido modificado a fin de mejorarlo. Establece como principio que la energía de adsorción es constante e independiente del grado de cobertura de la superficie, así los sitios de adsorción deben ser aislados y uniformes y, por lo tanto, las moléculas adsorbidas no deben interactuar unas con otras (Parfitt, 1978). (Holford y col., 1974) y (Holford 1978) proponen que en el proceso de adsorción se originan distintos grados de afinidad y así, al no considerar la superficie como heterogénea, no se puede distinguir entre un proceso de adsorción y uno de precipitación (Veith y Sposito, 1977).

Por todas estas razones se cuestionó el modelo de Langmuir tradicional y se propuso una ecuación de Langmuir expandida (Holford, y col., 1974), que considera a lo menos dos tipos de sitios de diferente afinidad:

$$q = b_1 a_1 c / (1 + a_1 c) + b_2 a_2 c / (1 + a_2 c)$$

donde a_1 , a_2 , b_1 y b_2 son constantes con el mismo significado que la ecuación simple (considerando $b_1 + b_2$ como la máxima capacidad de adsorción) y son utilizados como parámetros ajustables al modelo.

Con esta expresión, se encontró un alto grado de ajuste con los valores experimentales, sugiriendo una mejora importante, al considerar al menos dos tipos de sitios de muy distinto grado de afinidad.

b) Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich, se ajusta a aquellas curvas que muestran un máximo, donde las fuerzas de retención sobrepasan a las de movimiento. Se representa de la siguiente manera:

$$q = aC^b$$

ó en su forma lineal $\log q = \log a + b \log C$

donde;

q = Cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente

c = Concentración del catión en el equilibrio

a y b son constantes empíricas de cada sistema

2.6 Competencia de cationes

La competencia entre distintos iones por un sitio de adsorción ha sido poco estudiada. Sin embargo, existen algunos trabajos destinados a estudiar el comportamiento de los metales en presencia de otros competidores (Bruggenwert y Kamphorst, 1979; Murali y Aylmore, 1983a, 1983b).

(Christensen, 1984) y (Schimitt y Sticher 1986) observaron una significativa desorción de Cadmio, inducido por un incremento en las concentraciones de Zn, H⁺, Ca, EDTA, Cu y Pb. Miller y col.,(1983) trabajando con Cd, Zn, Cu y Pb encontró que algunos suelos eran capaces de adsorber casi la totalidad de los metales agregados, cuando estos eran aplicados en concentraciones cercanas a las concentraciones nativas de estos metales en aquellos suelos, pero el Zn y el Cd adsorbidos disminuían en comparación al Cu y el Pb conforme sus concentraciones aumentaban a valores más altos. Estos autores también observaron una preferencia en la adsorción de Cu y Pb sobre el Zn a pesar de haber utilizado altas concentraciones de Zn, en comparación a los otros cationes en las soluciones equilibrantes.

La disminución de la capacidad de adsorción de metales en algunos suelos, como resultado de la fuerte competencia en la adsorción de metales pesados ha sido observado por varios autores (Bruggenwert y Kamphorst, 1979; Harter, 1979; Murali y Aylmore, 1983b; Miller y col. 1983; Christensen, 1984, 1987; Schimitt y Sticher, 1986).

Capítulo III

MATERIALES Y METODOS

3.1 Selección y preparación de las muestras

De las series de suelos derivados de cenizas volcánicas se escogieron dos Andisoles (Diguillín y Ralún) y el lodo proveniente de la planta de tratamiento de aguas servidas “El Trebal”.

Las muestras de suelos y lodo fueron secadas al aire, disgregadas, homogeneizadas y tamizadas a 2 mm.

3.1.1 Diguillín

Este suelo se ubica en un predio a 1200 m al sur de Pueblo seco, comuna de Pemuco, Provincia de Ñuble, VIII región. El material parental, esta formado por cenizas volcánicas modernas, a una altitud de 120 a 180 m s.n.d.m., la temperatura media anual del suelo es de 15,5 °C. con una pluviometría anual de 1200 a 1500mm.

La mineralogía del horizonte A(0-17 cm) del suelo Diguillín, se destaca por la presencia de alofán, complejos organo-alofánicos y feldespato.

3.1.2 Ralún

La muestra de suelo fue obtenida de un predio ubicado a 10,5 Km. al oriente de Ensenada, camino a Ralún, comuna de Puerto Varas, Provincia de Llanquihue, X región. El material parental, está formado por cenizas y arenas volcánicas recientes, se ubica a una altitud de 600 a 1400 m s.n.d.m. la temperatura media anual del suelo es de 11°C. Con una pluviometría anual de 4000 a 5000 mm. La mineralogía de este suelo se destaca por la presencia de alofán, y cantidades menores de montmorillonita y plagioclasa.

3.1.3 Lodo

El lodo fue muestreado desde la planta de tratamiento de aguas servidas domiciliarias “El Trebal” de Aguas Andinas (ex EMOS). La planta se ubica en la región metropolitana, provincia de Santiago, comuna de Padre Hurtado. Dicha planta toma las aguas del colector Maipo-San Bernardo y Maipú, tratando las aguas servidas equivalentes a 1.670.000 habitantes. Actualmente trata un caudal promedio de 4,4 metros cúbicos por segundo y gracias a esta planta es posible descontaminar el 23% de las aguas servidas generadas por los habitantes de la cuenca de Santiago.

3.2 Caracterización de las muestras

3.2.1 Medición de pH

Se pesó aproximadamente 20g de muestra, se adicionó 50mL de agua bidestilada, se tapó bien el tubo y se mantuvo en agitación por 30 minutos, pasado este tiempo se dejó reposar por igual tiempo y finalmente se midió el pH con un equipo “pH meter 83” con un electrodo combinado de vidrio-calomelano.

3.2.2 Humedad

Se pesó aproximadamente 10g de muestra en un vaso previamente tarado y se dejó durante toda la noche en una estufa a 105°C. Al día siguiente el vaso se dejó en el desecador hasta tomar la temperatura ambiente hasta un peso constante (Sadzawka, 1990).

3.2.3 Conductividad eléctrica

El extracto preparado para la determinación de pH se centrifugó por 15 minutos a 10000 rpm, en una centrifuga SORVALL RC 5 plus. La conductividad se midió en el sobrenadante con un conductímetro “ORION” modelo140.

3.2.4 Carbono Orgánico

El carbono orgánico fácilmente oxidable se determinó por el método de Walkley y Black (Sadzawka, 1990). Para ello, en una balanza analítica se pesó en un rango de 0,10 a 0,30g de muestra a las cuales se les agregó 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1 N y 20 mL de ácido sulfúrico 98%. Se dejó reposar por 30 minutos bajo campana. Luego se tituló el excedente de $K_2Cr_2O_7$ con $FeSO_4$ 1,000 N a través de una titulación potenciométrica realizada en un titulador automático Radiometer Copenhagen TTT 80 Titrator, ABU 80 Autorurette, PHM 84 Research pH meter, fijando el punto final de la titulación a un potencial de 630 mV.

3.2.5 Determinación del contenido total de metales pesados según Bernas

Se realizó disolviendo la muestra de acuerdo al método propuesto por Bernas (1968) (ver Figura 1), para lo cual se pesaron muestras de aproximadamente 100 mg. Cada una de las muestras se incorporó en una bomba Parr, premunida de una cápsula de teflón, se agregó 6 mL de HF y 1 mL de agua regia, se cerró y se dejó en una estufa a 110°C por 12 h. Luego de esto se dejó enfriar a temperatura ambiente. El contenido se vertió sobre 5,6 g. de H_3BO_3 , calentándolo en un baño de agua para disolverlo. La disolución se trasvasió a un matraz de 100 mL, el cual se aforó con agua bidestilada. Luego se filtró por gravedad con papel filtro, y se recepcionó en frascos de plástico de 125 mL. Las muestras fueron analizadas para Cu(II), Ni(II), Pb(II) y Zn(II) por ICP-OES.

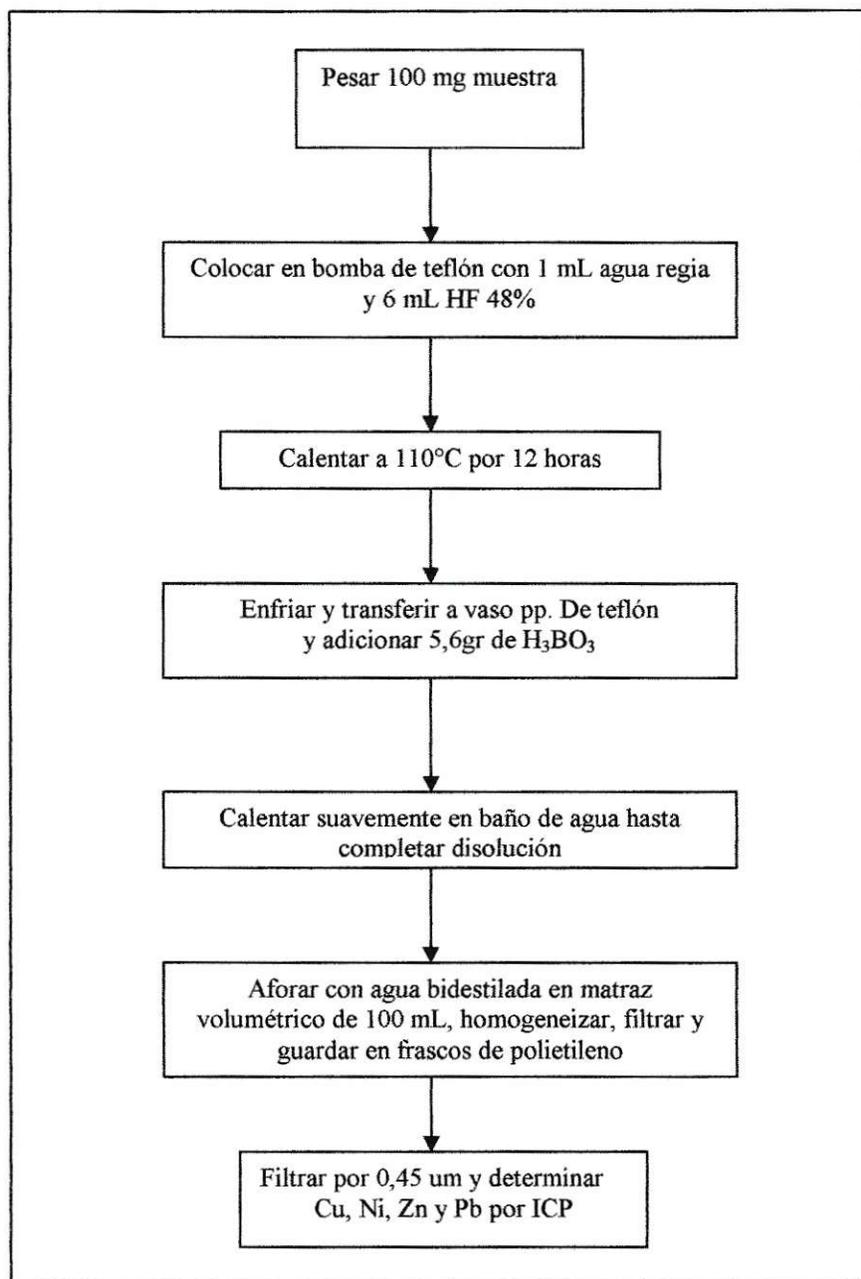


Figura 1: Diagrama de la determinación del contenido total de metales pesados basado en la metodología de Bernas, 1968

3.2.6 Determinación del contenido total de metales pesados según Chang

Para la extracción total de metales pesados se empleó el método propuesto por Chang, y col. (1984). Se pesó 2 g de muestra (en base seca) a los cuales se agregaron 12,5 mL de HNO₃ 4M y se dejó toda la noche a 80°C en un sistema de reflujo para evitar las pérdidas de líquido y la consecuente sequedad de las muestras, luego se centrifugó y filtró por membrana (0,45µm). Las soluciones de los extractos se mantuvieron refrigeradas hasta la determinación de los metales pesados por ICP-OES.

3.3 Adsorción

Para llevar a cabo los objetivos de este trabajo fue necesario realizar un estudio de adsorción, para poder explicar y fundamentar el comportamiento que podrían tener el Cu(II), Ni(II), Zn(II) y el Pb(II), en los suelos seleccionados.

Para realizar la adsorción de los cationes en estudio, se utilizó como solución equilibrante las sales de nitrato de los cationes respectivos.

En tubos de centrifuga de 50 mL se colocó 1g (base seca), de suelo y 10 mL de solución equilibrante del catión respectivo, las cuales fueron preparadas en KNO₃ 0,1 M (seleccionado previamente).

Los ensayos fueron mantenidos bajo agitación orbital en un equipo Lab-Line modelo N° 3528-1cc, en condiciones previamente establecidas de tiempo, temperatura, pH y concentración. Luego las muestras fueron centrifugadas durante 10 minutos a 10.000 rpm en una centrifuga Sorvall a 25°C. El sólido fue eliminado y el sobrenadante se guardó en frascos de polietileno. Se midió el pH y se determinó la concentración del metal en estudio.

La concentración de metales adsorbidos por las partículas de suelo fue obtenida a partir de la diferencia entre la concentración inicial y la concentración de la solución de equilibrio. Todos los experimentos fueron realizados en duplicado.

El diagrama de flujo presentado en la Figura 2, es común para los cuatro cationes en estudio, así como para todos los ensayos realizados con el fin de obtener condiciones óptimas de trabajo y de las isoterms de adsorción.

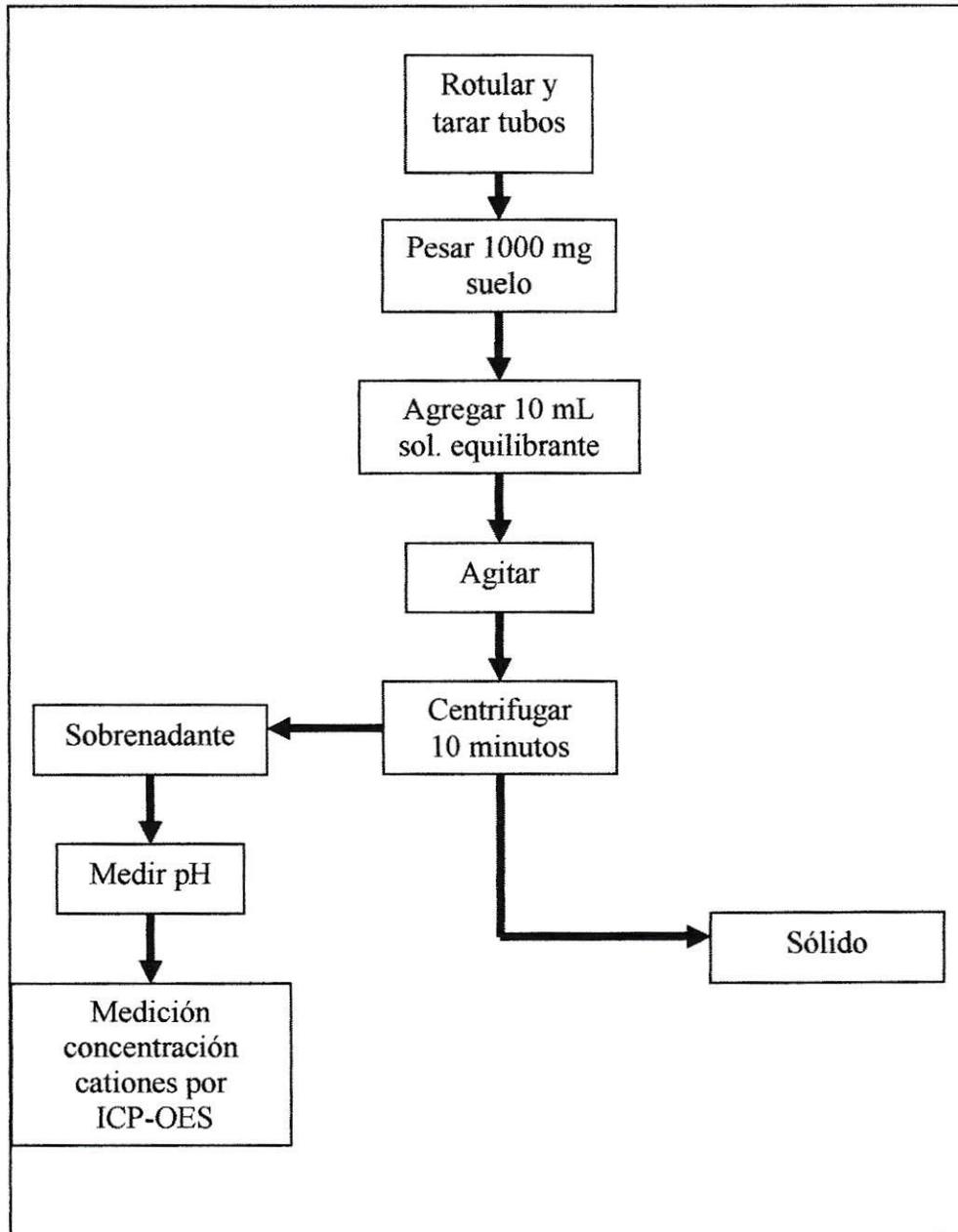


Figura 2: “Diagrama de flujo de Adsorción de Cationes”

3.4 Determinación condiciones óptimas de adsorción

Las variables consideradas en la adsorción de metales pesados fueron: tiempo de adsorción, concentración de la solución equilibrante, temperatura y pH.

3.4.1 Tiempo de adsorción

Para determinar el tiempo óptimo de adsorción se realizó un estudio a una concentración de $4,14 \times 10^{-3} \text{M}$, $3,82 \times 10^{-3} \text{M}$, $3,44 \times 10^{-3} \text{M}$ y $3,02 \times 10^{-3} \text{M}$ para Cu(II), Zn(II), Ni(II) y Pb(II), respectivamente, a temperatura ambiente y a 4 tiempos distintos de agitación, 3, 7, 16 y 24 horas. Este ensayo fue realizado utilizando el suelo Diguillín y Ralún y las soluciones fueron preparadas en KNO_3 0,1 M.

3.4.2 Concentración de la solución equilibrante

3.4.2.1 Cobre

Se realizaron ensayos destinados a determinar la concentración máxima a utilizar para el estudio de la adsorción, para lo cual se trabajó a una concentración de $2,07 \times 10^{-3}$ y $4,14 \times 10^{-4} \text{M}$. A un tiempo de agitación de 3 horas.

Se seleccionó la concentración de $2,07 \times 10^{-3} \text{M}$ para el estudio de la adsorción con y sin competencia.

3.4.2.2 Cinc

Para Zn se estudió la variable concentración entre $1,91 \times 10^{-3} \text{M}$ y $3,82 \times 10^{-3} \text{M}$ a un tiempo de 3 horas de agitación.

Posteriormente se seleccionó la concentración de $1,91 \times 10^{-3} \text{M}$ para todos los estudios de adsorción

3.4.2.3 Níquel

Se realizó este ensayo a concentraciones; $1,72 \times 10^{-3} \text{M}$, $3,44 \times 10^{-3}$ y $5,16 \times 10^{-5} \text{M}$ con un tiempo de agitación de 3 horas.

Se seleccionó la concentración de $5,16 \times 10^{-5} \text{M}$ para todos los estudios de adsorción.

3.4.2.4 Plomo

Este ensayo se realizó con un rango de concentraciones entre $1,51 \times 10^{-3} \text{M}$ y $3,02 \times 10^{-3} \text{M}$. A un tiempo de agitación de 3 horas.

Se seleccionó la concentración de $3,02 \times 10^{-3} \text{M}$. Para todos los ensayos de adsorción.

3.4.3 Temperatura

No se realizó un estudio previo de temperatura, pero para efectos del presente trabajo se consideró para todos los estudios la temperatura a 25°C.

3.5 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción

Se estudió el efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción del suelo. Para ello, se procedió a variar las condiciones de fuerza iónica del medio equilibrante, utilizando soluciones equilibrantes y preparadas en agua bidestilada, en KNO_3 0,001M y en KNO_3 0,1M. Este ensayo fue realizado para el caso del plomo (Pb), en el suelo Diguillín, y de acuerdo al diagrama de flujo presentado en la figura 2.

Las condiciones escogidas, fueron 16 horas de agitación, una temperatura de 25°C. En un rango de concentración de Plomo entre $6,04 \times 10^{-4}\text{M}$ y $3,02 \times 10^{-3}\text{M}$.

3.6 Isotermas de adsorción

Una vez determinadas las condiciones óptimas de adsorción, se procedió a realizar las isotermas de adsorción utilizando para todos los casos una masa de muestra equivalente a 1g (sobre base seca) y un volumen de solución equilibrante de 10 mL. Por lo tanto la relación suelo/solución utilizada fue 1/10.

3.6.1 Adsorción de Cobre.

Para el caso de las adsorciones de Cu, las condiciones escogidas fueron con un tiempo de agitación de 16 horas a 25°C y se preparó una serie de 10 soluciones de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en el rango de concentraciones $4,14 \times 10^{-5}\text{M}$ a $8,28 \times 10^{-4}\text{M}$ en KNO_3 0,1M.

3.6.2 Adsorción de Zinc.

Las condiciones escogidas para trabajar con el ion Zn(II) fueron, tiempo de agitación 16 horas y 25°C y se preparó una serie de 10 soluciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en el rango de concentraciones $7,65 \times 10^{-5}\text{M}$ a $9,6 \times 10^{-4}\text{M}$ en KNO_3 0,1M.

3.6.3 Adsorción de Níquel, Ni(II).

Las condiciones escogidas para trabajar con el ion Ni(II) fueron, tiempo de agitación 16 horas y 25°C, y se preparó una serie de 10 soluciones de Ni(NO₃)₂ 6 H₂O en el rango de concentraciones 3,44x10⁻⁶M a 3,44x10⁻⁵M en KNO₃ 0,1M.

3.6.4 Adsorción de Plomo, Pb(II).

Las condiciones escogidas para trabajar con el ion Pb(II) fueron, tiempo de agitación 16 horas y 25°C, y se prepararon una serie de 10 soluciones de Pb(NO₃)₂ en el rango de concentraciones 6,04x10⁻⁴M a 2,72x10⁻³M. Se utilizó como medio equilibrante KNO₃ 0,1M, KNO₃ 0,001M y agua bidestilada.

3.7 Adsorción de metales en competencia

Para estudiar la competencia de los cationes por un sitio de adsorción, se preparó una solución equilibrante combinada, que contuviera a los cuatro cationes simultáneamente en las mismas concentraciones antes descritas. Y se procedió de acuerdo al esquema presentado en la Figura 2.

Se estableció un tiempo de agitación de 16 horas, una temperatura de 25°C, y se utilizaron las mismas concentraciones aplicadas en los estudios de manera aislada. El procedimiento se llevó a cabo con las soluciones equilibrantes preparadas en KNO_3 0,1M.

3.8 Adsorción de metales en competencia en suelo tratado con lodo

Para llevar a cabo este estudio se seleccionó el suelo Diguillín, el cual fue tratado con lodo proveniente de la planta “El TREBAL”. El lodo agregado fue calculado a partir de la relación 15 toneladas de lodo por hectárea de suelo agrícola.

Con la finalidad de determinar el efecto de la materia orgánica soluble aportada por el lodo se realizaron dos experiencias para determinar la adsorción en el suelo Diguillín con lodo: uno sin lavar y otro lavado dos veces con KNO_3 0,1M, para posteriormente agregar la solución equilibrante combinada que contuviera a los cuatro cationes en estudio. El procedimiento seguido es el mismo que se presenta en la Figura 2.

A otro set de ocho tubos con suelo tratado sin lavar se le aplicó el mismo procedimiento anterior (ver Figura 2).

Las condiciones de trabajo fueron las mismas que se emplearon en los estudios anteriores; tiempo de agitación de 16 horas, 25°C, y el mismo rango de concentraciones para cada catión utilizado en el estudio anterior.

3.9 Determinación de metales en solución después del equilibrio

Después de la obtención de cada uno de los sobrenadantes procedentes de los distintos equilibrios, se determinó la concentración de los elementos metálicos por ICP-OES.

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Caracterización de las muestras

Se determinó el pH, conductividad eléctrica, humedad y % de carbono orgánico fácilmente oxidable en las muestras de suelo utilizadas. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3: Caracterización de suelos y lodo.

| | Humedad (%) | pH | CE (ds/m) | CIC ^(*) (cmol(+)/kg) | CO (%) |
|-------------------|-------------|-----|-----------|---------------------------------|--------|
| Diguillín | 24,4 | 5,8 | 0,1 | 11,8 | 3,4 |
| Ralún | 46,4 | 4,5 | 0,4 | 5,3 | 4,9 |
| Lodo | 60,4 | 7,7 | 5,0 | - | 17,5 |
| Diguillín c/ lodo | 36,2 | 6,4 | 0,9 | - | 7,6 |

^(*)Fuente: Escudey y col.(2001).

En la Tabla 3 se puede observar que ambos suelos son ácidos mientras que el lodo presenta un pH cercano al neutro, lo cual indicaría que en el caso de que se aplique lodo a los suelos en estudio, estos últimos verían aumentado su pH y por lo tanto sería menor el requerimiento de enmiendas calcáreas (Ca, Mg). El efecto del pH se puede observar en el suelo Diguillín tratado con lodo.

Dado que éstos suelos, presentan carga dependiente del pH, originada por la presencia de una mezcla de minerales y de hidróxidos de Al y Fe, tanto cristalinos como amorfos (Sánchez, 1976), mientras mayor sea el pH mayor será la carga negativa que presenten y por lo tanto mayor será la capacidad de intercambio y probablemente de adsorción de metales provenientes del lodo u otra fuente de contaminación. Según Hsu, (1989), Schwertmann y Taylor (1989), los óxidos de Fe y Al adsorben específicamente a los metales pesados siendo el factor mas importante en el mecanismo de adsorción el pH.

De acuerdo a la situación anterior, en el caso de que cese la aplicación de lodo, debido a la capacidad tamponante del suelo, existirá una tendencia a volver al pH original, con lo cual la carga negativa disminuiría y potencialmente también la capacidad de adsorción, lo que en definitiva podría significar la liberación de los metales a la solución del suelo, pudiendo favorecer la disponibilidad de estos metales, contaminando a las plantas y cultivos o promoviendo una lixiviación y posterior contaminación de las napas subterráneas.

En relación con la C.E., se puede observar que en el lodo el valor es mayor que en los suelos Diguillín y Ralún. La C.E. es proporcional a la concentración de las especies iónicas presentes en la solución, por lo tanto la diferencia se puede deber a que el lodo poseería una alta carga de iones tales como Ca, Mg y sulfatos, los que serían aportados a la solución del suelo en el caso de una aplicación.

En cuanto al contenido de carbono orgánico se puede observar que ambos suelos poseen un contenido de materia orgánica inferior al que presenta el lodo. Esto implica que al aplicar lodo a estos suelos, puede, potencialmente aumentar la adsorción de los metales pesados, por la capacidad complejante de la materia orgánica.

4.2 Determinación del contenido total de metales en los suelos y lodo

Se les realizó el análisis químico por disolución total, tanto a los suelos seleccionados como al lodo, según el método propuesto por Bernas (1968). También con el mismo objetivo se determinó la cantidad de metales extraíbles con HNO₃ 4M, según la metodología propuesta por Chang y col. (1985) (Tabla 4).

Tabla 4: Determinación total de metales en suelos (Diguillín y Ralún) y Lodo.

| | Método de Bernas (1968) | | | Digestión ácida HNO ₃ 4M | | |
|-------|-------------------------|-------|--------|-------------------------------------|-------|--------|
| | Diguillín | Ralún | Lodo | Diguillín | Ralún | Lodo |
| Metal | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg |
| Cu | 14,84 | 42,96 | 50,21 | 9,74 | 36,80 | 42,50 |
| Zn | 39,00 | 78,00 | 214,00 | 16,70 | 41,30 | 139,25 |
| Ni | 4,68 | 4,47 | 11,52 | 1,98 | 2,12 | 7,91 |
| Pb | 34,00 | 36,00 | 18,00 | 14,40 | 16,60 | 7,75 |

4.3 Adsorción

Los suelos derivados de materiales volcánicos presentan una serie de propiedades particulares que deben ser estudiadas para entender y predecir su comportamiento frente a determinadas condiciones. En este trabajo se examina la adsorción, proceso en el cual los cationes en solución reaccionan con los átomos de las estructuras superficiales de los componentes del suelo. Esta propiedad ha sido estudiada en particular en suelos de carga variable, debido a las severas deficiencias de algunos nutrientes como lo es el fósforo. Esta situación ha sido observada en diferentes cultivos y obliga a agregar grandes cantidades de fertilizantes para obtener buenos rendimientos de cosecha. Sin embargo, también resulta interesante observar como dicha propiedad afecta la disposición y la movilidad que pueden tener los metales pesados en un episodio de contaminación. Más aún resulta, inquietante observar de qué manera la utilización de lodo como mejorador del suelo puede afectar la disponibilidad de estos cationes.

Aunque el estudio de los mecanismos involucrados en la adsorción no es el objetivo de este trabajo, se tienen como referencia fundamental para seleccionar las condiciones experimentales.

4.3.1 Determinación de las condiciones óptimas de adsorción

Como bien se detalla en la parte experimental del presente trabajo, se realizaron una serie de ensayos preliminares para obtener las mejores condiciones, para poder estudiar la adsorción de Cu(II), Pb(II), Zn(II) y Ni(II). Para ello se consideraron principalmente dos variables: tiempo de adsorción y concentración de la solución equilibrante que contiene a los cationes en estudio.

4.3.1.1 Efecto del Tiempo en la adsorción

Al observar las curvas de adsorción (Figuras 3 y 4), se puede observar que, para todos los casos, a tiempos de equilibrio superiores a 5 horas para Cu y superiores a 10 horas para Zn y Ni, los mmoles adsorbidos por cada gramo de suelo tienden a ser máximos, es decir se logra el equilibrio en la parte asintótica de la curva.

Si bien es cierto, que el proceso de adsorción en suelos que tienen elevado contenido de materia orgánica podría requerir de varios días para alcanzar el equilibrio real, para la mayoría de las aplicaciones prácticas, en base a lo observado en los ensayos preliminares, una agitación de 24 horas es suficiente para llegar a lograr el equilibrio en el proceso de adsorción (Sposito, 1984). Así, de los valores experimentales obtenidos (Figuras 3 y 4) se encontró que 16 horas resultó ser el tiempo de equilibrio suficiente para la determinación de las isotermas de adsorción.

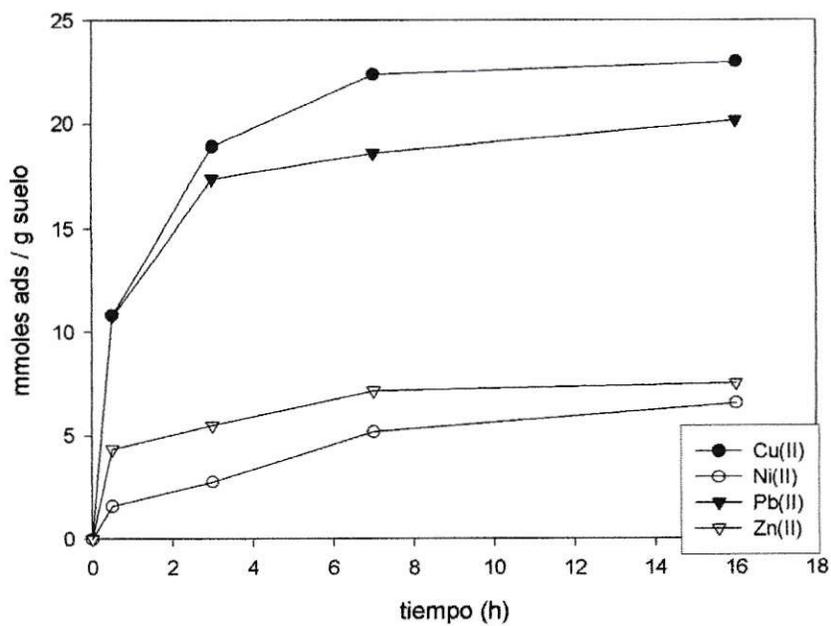


Figura 3: Efecto del tiempo en la adsorción en suelo Diguillín.

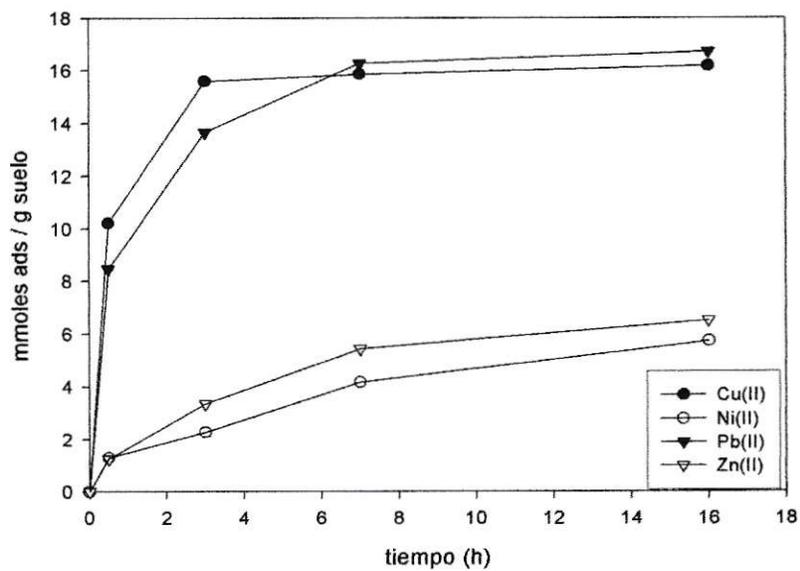


Figura 4: Efecto del tiempo en la adsorción en suelo Ralún.

4.3.1.2 Rangos de Concentración

Los rangos de concentración utilizados en el presente trabajo, por un lado, se encuentran dentro de los límites impuestos por los métodos analíticos, lo cual permite obtener resultados confiables, y por otro se encuentran relacionados con las concentraciones máximas permitidas por el reglamento de CONAMA para niveles de concentración de metales pesados en suelos chilenos destinados a la agricultura y suelos tratados con lodos, a excepción del Pb cuyo rango de concentración fue excedido con el fin de obtener una mejor descripción experimental de la isoterma, dada la alta adsorción observada.

4.3.2 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción

Para observar el efecto de la fuerza iónica en la adsorción de los cationes se procedió a realizar un ensayo para obtener curvas de adsorción, bajo tres condiciones distintas para preparar las soluciones equilibrantes; en el primer caso se utilizó KNO_3 0,1M en el segundo caso se utilizó KNO_3 0,001M y el tercer caso se utilizó agua bidestilada. El suelo seleccionado para el ensayo fue Diguillín y el catión fue Pb(II) . Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5 y en la Figura 5, donde se puede observar claramente que a medida que disminuye la cantidad de KNO_3 en el medio equilibrante, la concentración del catión en el sobrenadante también disminuye, lo cual indica que la cantidad adsorbida aumenta.

Lo anterior se explica debido a que con el aumento de la concentración de KNO_3 , el ion K^+ compite por un sitio activo en el suelo, disminuyendo la cantidad del metal adsorbido.

La mayor afinidad que presenta este catión monovalente, por un sitio activo en el suelo, es debido a su mayor radio iónico (Tabla 6), y por ende a su menor radio iónico hidratado lo cual facilita el acceso a los sitios de intercambio. Sin embargo más adelante se va a observar que el cobre no se adsorbe bajo este principio. Este factor, junto a otros, como el tipo de interacción con la superficie, será importante al momento de estudiar la competencia de los metales pesados.

Tabla 5: Concentraciones de Pb(II) en el sobrenadante, suelo Diguillín, 25°C. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción.

| tubo | Conc M Ofrecido $\times 10^{-5}$ | Agua bidestilada | | KNO_3 0,001M | | KNO_3 0,1M | |
|------|----------------------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|
| | | Conc. M equil $\times 10^{-5}$ | pH | Conc. M Equil $\times 10^{-5}$ | pH | Conc. M equil $\times 10^{-5}$ | pH |
| 1 | 96 | 0,000 | 5,95 | 0,183 | 5,65 | 1,180 | 5,49 |
| 2 | 193 | 0,082 | 5,89 | 0,227 | 5,64 | 1,650 | 5,44 |
| 3 | 241 | 0,425 | 5,60 | 0,439 | 5,64 | 2,520 | 5,41 |
| 4 | 265 | 0,574 | 5,63 | 0,632 | 5,62 | 3,050 | 5,38 |
| 5 | 289 | 0,632 | 5,55 | 0,835 | 5,61 | 3,980 | 5,30 |
| 6 | 313 | 0,661 | 5,53 | 1,040 | 5,59 | 4,400 | 5,23 |
| 7 | 337 | 0,763 | 5,51 | 1,380 | 5,51 | 5,430 | 5,20 |
| 8 | 362 | 1,490 | 5,49 | 1,870 | 5,49 | 5,390 | 5,19 |
| 9 | 386 | 1,680 | 5,43 | 2,610 | 5,42 | - | - |
| 10 | 410 | 2,600 | 5,35 | 2,510 | 5,45 | 7,530 | 5,16 |
| 11 | 434 | 3,780 | 5,29 | 2,990 | 5,38 | 9,040 | 5,16 |

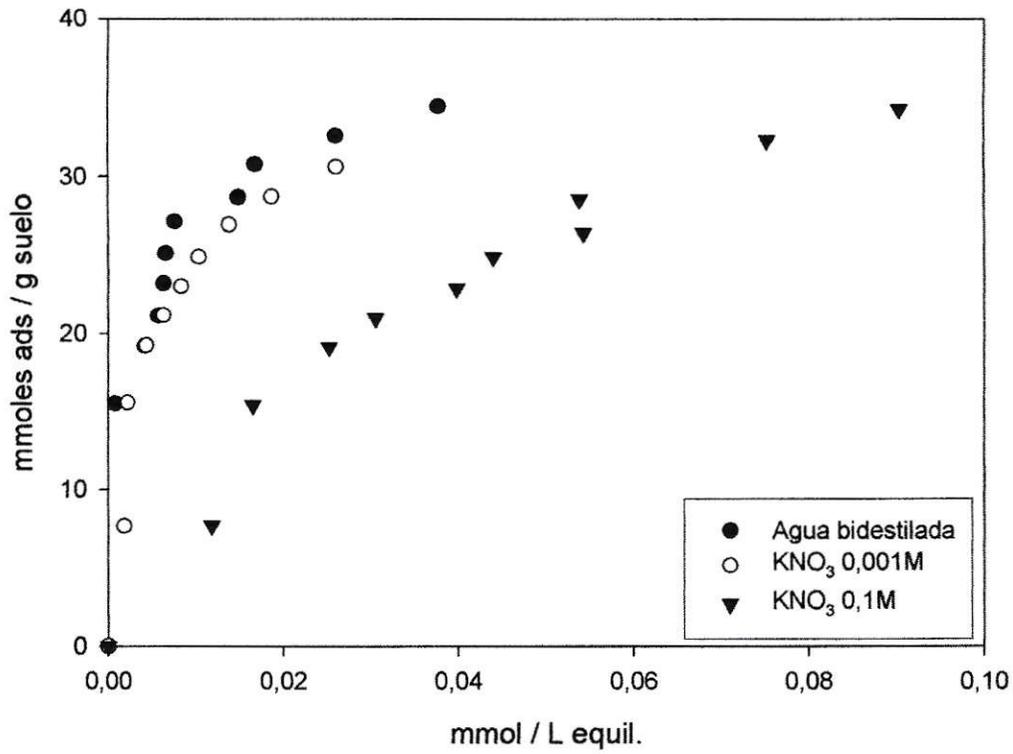


Figura 5: Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de Pb(II) en suelo Diguillín.

Tabla 6: Radios iónicos cationes en estudio.

| Catión | Radio iónico (pm) |
|-----------|-------------------|
| K^+ | 138 |
| Pb^{+2} | 132 |
| Zn^{+2} | 83 |
| Ni^{+2} | 78 |
| Cu^{+2} | 72 |

Para discutir el efecto de la fuerza iónica en la adsorción hay que considerar algunos factores; por un lado el radio iónico hidratado de las especies en estudio puede explicar el hecho de que la adsorción de K^+ aumente y por lo tanto compita con el Pb^{+2} , sin embargo no ayuda a explicar la preferencia de los suelos por el ión Cu^{+2} , como se analizará posteriormente.

Al aumentar la fuerza iónica del sistema se incrementa la carga del suelo, por lo tanto debería aumentar la adsorción total produciéndose una mayor adsorción de Pb^{+2} con respecto al K^+ . Al observar la Figura 5, se puede ver que esto último no se cumple. La explicación puede estar en un tercer factor a considerar, el pH, ya que al aumentar la fuerza iónica del sistema estamos acidificando el suelo, lo cual implica una disminución de la carga negativa del mismo (ó un aumento de la carga positiva), por lo tanto la disminución de la adsorción total podría estar asociado a un menor número de sitios de intercambio y no a un problema de acceso ó competencia con K^+ .

La aplicación del software GEOCHEM-PC a los datos, indica que cuando se utiliza agua bidestilada en el medio equilibrante, se encuentra un 99% del ión $Pb(II)$ libre en la solución y no existe la presencia de complejos de Pb monovalente. Un resultado similar se encuentra cuando el medio equilibrante es preparado con KNO_3 0,001M con un porcentaje de $Pb(II)$ libre en la solución de un 97 a un 98%. Sin embargo, cuando se utiliza KNO_3 0,1M, el porcentaje de $Pb(II)$ libre en la solución decrece a un 60%.

Los resultados pueden ser explicados por la formación de un complejo monovalente con nitrato, que corresponde a un par iónico de baja interacción entre especies. Este también es un factor que puede estar asociado a la disminución de la adsorción del catión bajo esta última condición de fuerza iónica.

Al usar KNO_3 0,001M la fuerza iónica cambia a medida que aumenta la concentración de los cationes en la solución equilibrante con el consiguiente cambio de la carga superficial punto a punto en la isoterma.

Así, la condición de fuerza iónica seleccionada fue KNO_3 0,1M, ya que a pesar de que pareciera ser desfavorable para estudiar al Pb(II), la fuerza iónica constante asegura que las condiciones de equilibrio en el sistema sean similares, a medida que aumente la concentración.

4.4 Isotermas de Adsorción aisladas de Cu, Pb, Ni y Zn

Al haber determinado las condiciones óptimas de trabajo, fue posible llevar a cabo, el estudio de la adsorción de los metales pesados mediante las isotermas de adsorción. Estas isotermas se obtienen graficando mmoles del catión adsorbido / g de suelo versus mmoles del catión por litro (L) de solución sobrenadante.

4.4.1 Isoterma de Adsorción de Cu(II)

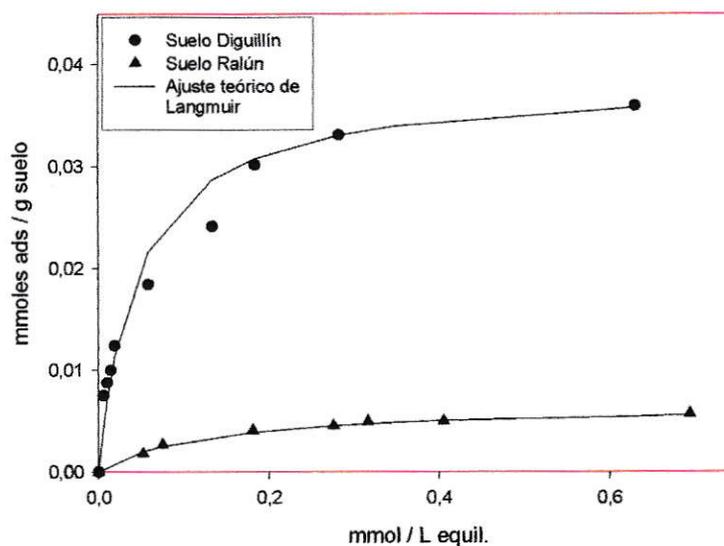
Las isotermas de adsorción para Cu(II) se realizaron a un pH promedio de 4,9 a 25°C y con soluciones equilibrantes preparadas en KNO₃ 0,1M en el rango de concentración previamente establecido. De esta manera se obtuvieron las curvas de adsorción para el Cu(II), en los dos suelos seleccionados (Tabla 7 y Figura 6). Estas mostraron que para el caso del suelo Diguillín la cantidad de ión adsorbido aumenta significativamente conforme aumenta la cantidad ofrecida al suelo.

En las curvas se observa una adsorción máxima. Por lo tanto el suelo Diguillín presenta una adsorción máxima, lo cual significa que superada esta concentración de Cu(II), si se sigue agregando, quedara un gran remanente disponible en el sobrenadante, lo cual en la naturaleza, se traduce en una mayor disponibilidad para las plantas.

Para el suelo Ralún se observa que la cantidad adsorbida aumenta en menor magnitud que en el suelo Diguillín conforme aumenta la cantidad de Cu(II) ofrecida, es decir, la capacidad de este suelo para retener a este catión es menor a la experimentada por el suelo Diguillín y, por tanto, la saturación de los sitios de adsorción para este metal se alcanza más rápidamente. La discusión respecto a dicho comportamiento se realizará mas adelante.

Tabla 7: Concentraciones de Cu(II) agregadas y adsorbidas por los suelos

| Muestra | Diguillín | | | Ralún | | |
|---------|------------------|-------------------|-----|------------------|-------------------|-----|
| | Mmoles agregados | Mmoles equilibrio | pH | Mmoles agregados | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,9441 | 0,0057 | 5,2 | 0,1573 | 0,0425 | 4,9 |
| 2 | 1,1014 | 0,0102 | 5,2 | 0,3147 | 0,0521 | 4,9 |
| 3 | 1,2588 | 0,0146 | 5,2 | 0,4720 | 0,0751 | 4,8 |
| 4 | 1,5735 | 0,0188 | 5,1 | 0,7867 | 0,1812 | 4,8 |
| 5 | 2,3603 | 0,0583 | 5,2 | 0,9441 | 0,2758 | 4,8 |
| 6 | 3,1471 | 0,1337 | 5,1 | 1,1014 | 0,3164 | 4,7 |
| 7 | 3,9339 | 0,1842 | 5,1 | 1,2588 | 0,4052 | 4,7 |
| 8 | 4,4059 | 0,2826 | 5,1 | 1,5735 | 0,6942 | 4,7 |
| 9 | 4,7206 | 0,3493 | 5,0 | 2,3603 | 1,4634 | 4,7 |
| 10 | 5,1140 | 0,6304 | 5,0 | 3,1471 | 2,2398 | 4,7 |

**Figura 6: Isotermas de adsorción de Cu(II), en KNO₃ 0,1M a 25°C**

4.4.2 Isoterma de adsorción Zn(II)

Las isotermas de adsorción de Zn(II) se realizaron a un pH promedio de 4,9 a 25°C y con soluciones equilibrantes preparadas en KNO₃ 0,1M, en el rango de concentración previamente establecido.

Las curvas de adsorción de Zn(II), en el suelo Diguillín y Ralún, se presentan en la Tabla 8 y Figura 7. Al comparar las curvas obtenidas para ambos suelos, se aprecia que existe una mayor adsorción de Zn en el suelo Diguillín, lo cual indica que en éste existe una mayor cantidad de sitios de adsorción disponibles para ser ocupados por el Zn. Por otro lado, en el caso suelo Ralún, la cantidad del ión adsorbido aumenta en menor proporción que en el suelo anterior.

Tabla 8: Concentraciones de Zn(II) agregadas y adsorbidas por los suelos.

| Muestra | Diguillín | | | Ralún | | |
|---------|------------------|-------------------|-----|------------------|-------------------|-----|
| | Mmoles agregados | Mmoles equilibrio | pH | Mmoles agregados | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,3059 | 0,0346 | 5,3 | 0,6118 | 0,3747 | 5,1 |
| 2 | 0,6118 | 0,0823 | 4,9 | 0,9177 | 0,5223 | 5,1 |
| 3 | 0,9177 | 0,1598 | 5,0 | 1,2236 | 0,7194 | 5,1 |
| 4 | 1,2236 | 0,2477 | 5,1 | 1,5295 | 0,9857 | 4,9 |
| 5 | 1,5295 | 0,2810 | 5,1 | 2,1413 | 1,3482 | 4,8 |
| 6 | 1,8354 | 0,4353 | 4,9 | 2,7531 | 1,7971 | 4,8 |
| 7 | 2,1413 | 0,5401 | 5,0 | 3,0590 | 2,0312 | 4,7 |
| 8 | 2,7531 | 0,9206 | 5,0 | 3,8237 | 2,6491 | 4,7 |
| 9 | 3,0590 | 1,2107 | 4,8 | 4,5885 | 3,3710 | 4,8 |
| 10 | 3,8237 | 1,8660 | 4,8 | 5,3533 | 4,0991 | 4,7 |

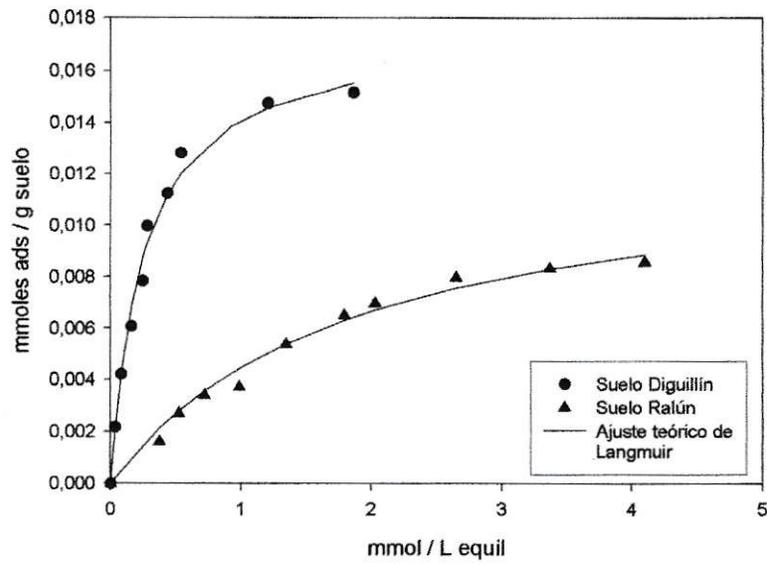


Figura 7: Isotermas de adsorção Zn(II), em KNO₃ 0,1M, 25°C.

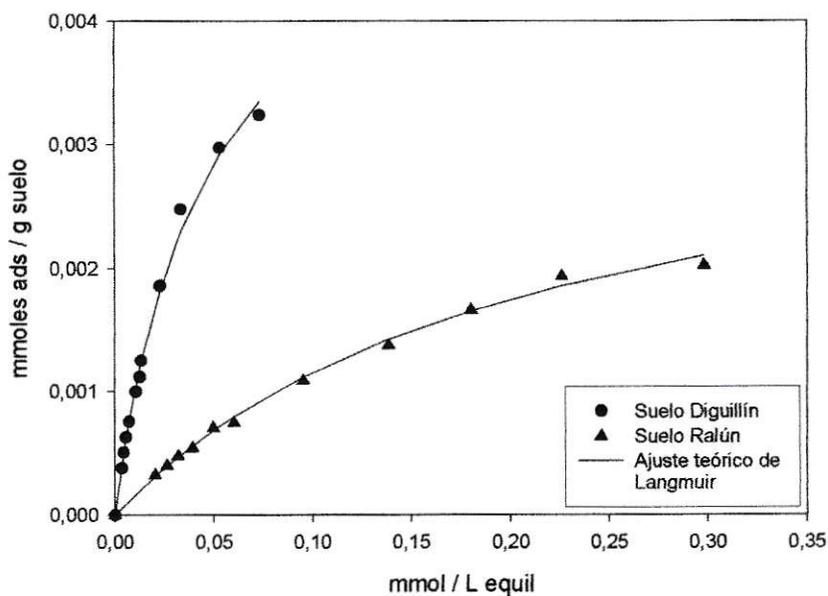
4.4.3 Isoterma adsorción Ni(II)

Las isotermas de adsorción para Ni(II) se realizaron a un pH promedio de 5,1 a 25°C y con soluciones equilibrantes preparadas en KNO₃ 0,1M, en el rango de concentración previamente establecido.

Las curvas de adsorción para el Ni(II), en los dos suelos seleccionados se presentan en la Tabla 9 y Figura 8. El suelo Diguillín muestra una gran adsorción a bajas concentraciones agregadas del ión, lo cual indica que en este suelo hay una rápida ocupación de los sitios de adsorción disponibles en el suelo, sin embargo la saturación de los sitios no se logra. De igual forma, se observa que frente a este catión, el suelo Diguillín posee una capacidad de adsorción más alta, ya que si se le sigue ofreciendo una mayor cantidad, siguen existiendo sitios activos por ocupar. Por otro lado, se observa que en el caso del suelo Ralún, la cantidad del ión adsorbido aumenta en menor proporción que el caso anterior, esto significa que este tipo de suelo ofrece una menor cantidad de sitios activos por ocupar. Estos resultados pueden indicar que las condiciones de disponibilidad del catión al medio son más favorables, y los problemas de disponibilidad para las plantas o lixiviación a napas subterráneas son mayores en este suelo.

Tabla 9: Concentraciones de Ni(II) agregadas y adsorbidas por los suelos.

| Muestra | Diguillín | | | Ralún | | |
|---------|------------------|-------------------|-----|------------------|-------------------|-----|
| | Mmoles agregados | Mmoles equilibrio | pH | Mmoles agregados | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,0511 | 0,0035 | 5,3 | 0,0681 | 0,0204 | 5,2 |
| 2 | 0,0681 | 0,0046 | 5,3 | 0,0851 | 0,0264 | 5,2 |
| 3 | 0,0851 | 0,0057 | 5,3 | 0,1022 | 0,0321 | 5,2 |
| 4 | 0,1022 | 0,0073 | 5,2 | 0,1192 | 0,0393 | 5,1 |
| 5 | 0,1362 | 0,0109 | 5,2 | 0,1533 | 0,0497 | 5,1 |
| 6 | 0,1533 | 0,0127 | 5,2 | 0,1703 | 0,0603 | 5,0 |
| 7 | 0,1703 | 0,0134 | 5,1 | 0,2555 | 0,0954 | 5,0 |
| 8 | 0,2555 | 0,0229 | 5,1 | 0,3407 | 0,1386 | 5,0 |
| 9 | 0,3407 | 0,0335 | 5,1 | 0,4258 | 0,1802 | 4,9 |
| 10 | 0,4258 | 0,0531 | 5,1 | 0,5110 | 0,2260 | 5,0 |

**Figura 8: Isotermas de adsorción Ni(II), en KNO₃ 0,1M a 25°C.**

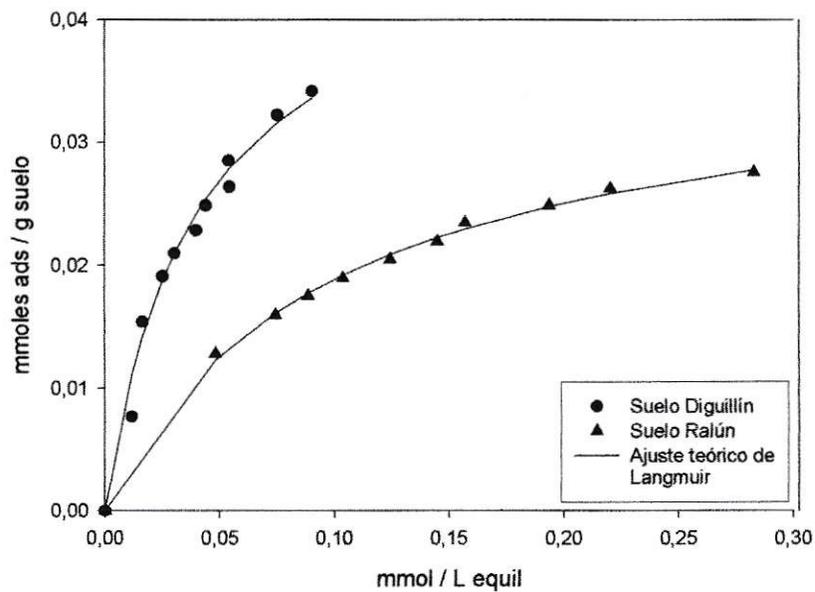
4.4.4 Isotermas de adsorción Pb(II)

Las isotermas de adsorción de Pb(II) se realizaron a un pH promedio de 5,2 a 25°C y con soluciones equilibrantes preparadas en KNO₃ 0,1M.

El suelo Diguillín muestra una gran adsorción a bajas concentraciones agregadas de Pb(II) lo cual significa que este rango de concentración fue insuficiente para alcanzar la saturación de los sitios de adsorción, por ende, el suelo puede seguir adsorbiendo Pb(II) (Tabla 10 y Figura 9). La mayor capacidad de retención que presenta este suelo por el Pb disminuye la posibilidad de disponibilidad o lixiviación de este último controlando de esta forma una posible contaminación. Por otro lado, se observa que el suelo Ralún, presenta menor capacidad de adsorción, esto significa que este suelo alcanza la saturación de los sitios de adsorción antes que el suelo Diguillín. Por lo tanto, las condiciones de disponibilidad del catión al medio son más favorables, y los problemas de disponibilidad para las plantas o lixiviación a napas subterráneas son más probables en este suelo.

Tabla 10: Concentraciones de Pb(II) agregadas y adsorbidas por los suelos.

| Muestra | Diguillín | | | Ralún | | |
|---------|------------------|-------------------|-----|------------------|-------------------|-----|
| | Mmoles agregados | Mmoles equilibrio | pH | Mmoles agregados | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,9653 | 0,0118 | 5,5 | 1,9305 | 0,0482 | 5,4 |
| 2 | 1,9305 | 0,0165 | 5,4 | 2,4131 | 0,0743 | 5,4 |
| 3 | 2,4131 | 0,0252 | 5,4 | 2,6544 | 0,0887 | 5,4 |
| 4 | 2,6544 | 0,0305 | 5,4 | 2,8957 | 0,1038 | 5,4 |
| 5 | 2,8957 | 0,0398 | 5,3 | 3,1370 | 0,1244 | 5,3 |
| 6 | 3,1370 | 0,0440 | 5,2 | 3,3783 | 0,1451 | 5,3 |
| 7 | 3,3781 | 0,0543 | 5,2 | 3,6196 | 0,1569 | 5,2 |
| 8 | 3,6192 | 0,0539 | 5,2 | 3,8610 | 0,1937 | 5,2 |
| 9 | 4,1025 | 0,0753 | 5,1 | 4,1023 | 0,2202 | 5,1 |
| 10 | 4,3432 | 0,0904 | 5,1 | 4,3436 | 0,2829 | 5,1 |

**Figura 9: Isotermas de adsorción Pb(II), en KNO₃ 0,1M a 25°C.**

Los resultados de las isotermas de Pb, Cu, Ni y Zn en el suelo Diguillín y Ralún indican una mayor capacidad de adsorción por parte del suelo Diguillín la cual puede ser explicada por un pH y una CIC más alta que el suelo Ralún. Esto se traduce en una mayor cantidad de sitios de adsorción presentes en el primer suelo y por lo tanto una mayor capacidad de retención de los cationes en estudio.

Las Figuras 10 y 11, permiten evaluar el comportamiento de los cuatro metales en estudio en forma aislada para el suelo Diguillín y Ralún. Para el caso del suelo Diguillín (Figura 10), se puede observar claramente la preferencia que tiene este suelo por el Cu(II) y el Pb(II) por sobre el Ni(II) y el Zn(II). Este comportamiento podría indicarnos que la adsorción de estos dos últimos está limitada a interacciones más débiles con la fase sólida de las partículas del suelo (interacciones de tipo electrostático). Mientras que el Pb y Cu pueden estar interactuando más específicamente con los sitios de adsorción pudiendo producir enlaces covalentes, que son más irreversibles que los primeros.

Es esperable entonces que en caso de una competencia entre los cationes en estudio, se produzca una fuerte competencia por los sitios de adsorción entre el Pb y el Cu, por sobre el Zn y el Ni.

Un estudio de la adsorción en competencia de estos cationes en similares condiciones puede ser una buena aproximación de lo que ocurre en la realidad.

En el caso del suelo Ralún (Figura 11), se observa un comportamiento similar, sin embargo el Zn y el Ni presentan mayor retención en éste que en el suelo Diguillín debido a su mayor contenido de materia orgánica. Esto se explica debido a que la materia orgánica reacciona con los metales formando complejos de cambio y quelatos. Los metales una vez que forman quelatos o complejos pueden migrar con mayor facilidad a lo largo del perfil, quedando disponibles para las plantas.

La materia orgánica puede adsorber tan fuertemente a algunos metales, que pueden quedar en posición no disponible por las plantas como la tendencia que se observó para el Cu y el Pb. Por eso algunas plantas, de suelos orgánicos, presentan carencia de ciertos elementos.

La complejación por la materia orgánica del suelo es una de los procesos que gobiernan la solubilidad y la bioasimilación de metales pesados. La toxicidad de los metales pesados se potencia en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, lo que facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión. La estabilidad de muchos de estos complejos frente a la degradación por los organismos del suelo es una causa muy importante de la persistencia de la toxicidad. Pero también la presencia de abundantes quelatos puede reducir la concentración de otros iones tóxicos en la solución del suelo.

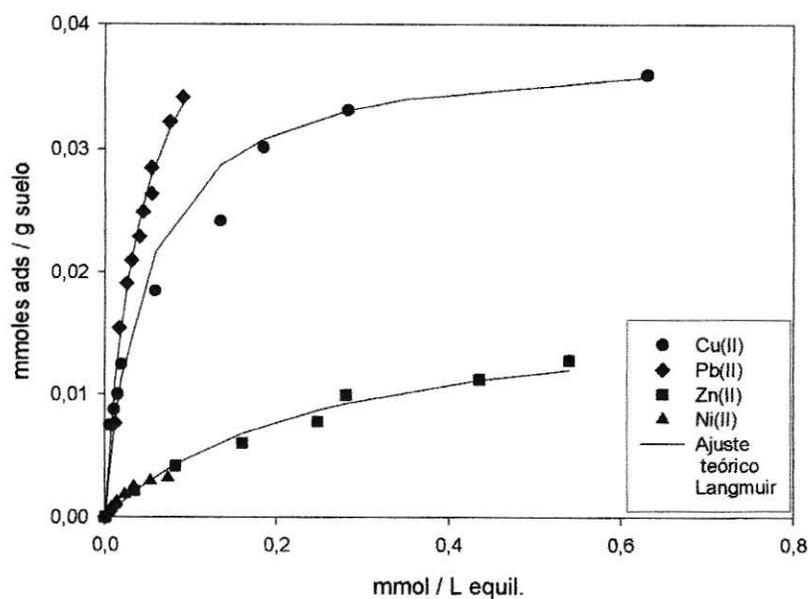


Figura 10: Isotermas de adsorción aisladas de Cu(II), Pb(II), Ni(II) y Zn(II) en suelo Diguillín.

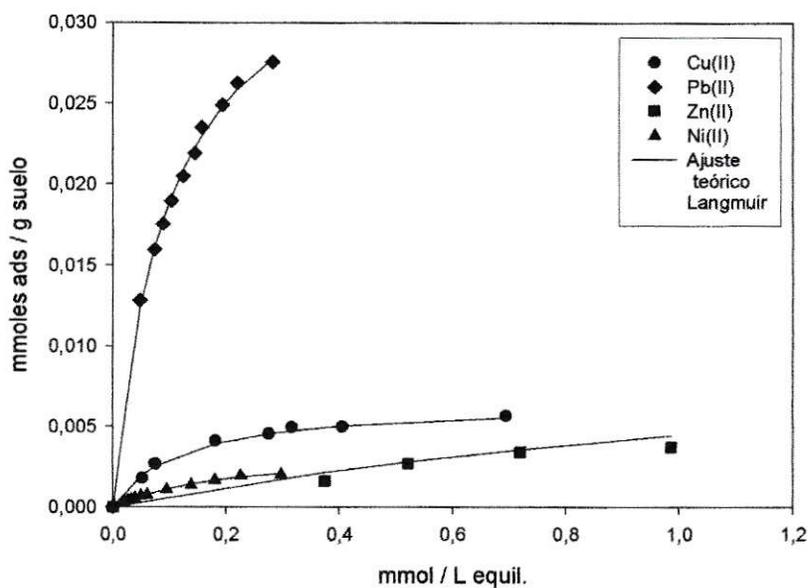


Figura 11: Isotermas de adsorción aisladas de Cu(II), Pb(II), Ni(II) y Zn(II) en suelo Ralún.

4.5 Isotermas de adsorción en competencia de Cu, Pb, Ni y Zn en suelo Ralún

Para estudiar la competencia de cationes por un sitio activo en el suelo, se procedió a preparar una solución equilibrante compuesta por los cuatro cationes en estudio, los rangos de concentraciones fueron los mismos utilizados para cada catión en el estudio de adsorción aislado de cada uno de ellos. Así, distintas concentraciones de dicha solución fueron agregadas a ambos suelos y se procedió como en los experimentos anteriores.

Las Figuras 12, 13, 14 y 15 muestran el efecto de la competencia en la adsorción de los cuatro cationes en estudio en el suelo Ralún.

Se puede observar que para el caso del Zn, Cu y Ni no existe efecto significativo de la presencia de otros competidores en la adsorción por un sitio de adsorción en la fase sólida del suelo, esto se podría deber a que, ambos iones tienden a formar complejos más estables (quelatos) con los grupos funcionales de diversos componentes de la materia orgánica, de pesos moleculares bajos (por ejemplo, ácido fúlvico). Esto implica que estos cationes se adsorben en los mismos sitios de adsorción independiente de la presencia de otros cationes.

Por otra parte la adsorción de Pb, disminuye dramáticamente cuando está en presencia de otros competidores, debido a la disminución de los sitios de adsorción disponibles producto de la competencia que se produce con los otros iones.

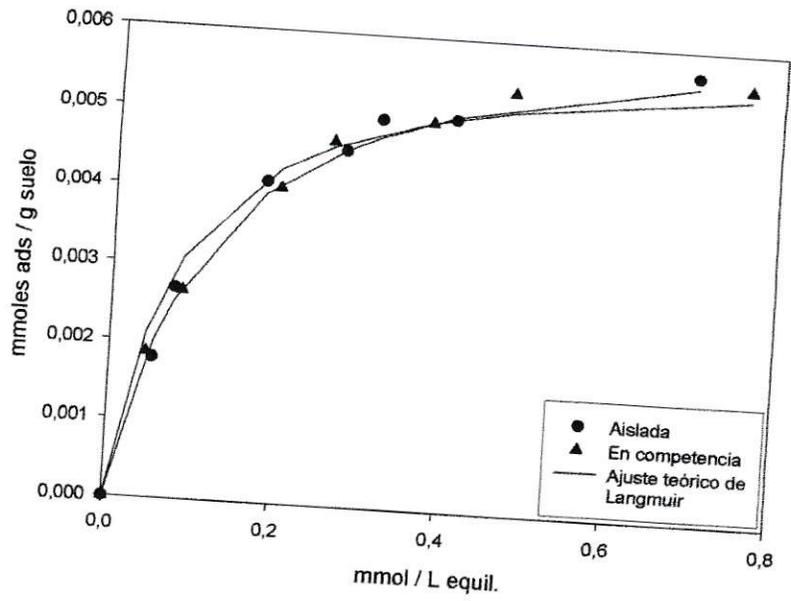


Figura 12: Isotherma de adsorción de Cu en suelo Ralún, con y sin la presencia de otros cationes en la solución equilibrante.

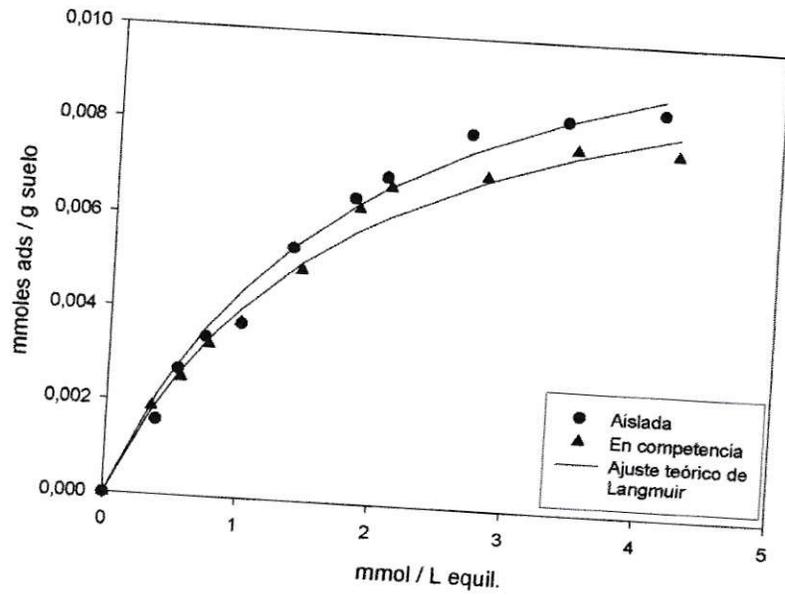


Figura 13: Isotherma de adsorción de Zn en suelo Ralún, con y sin la presencia de otros cationes en la solución equilibrante.

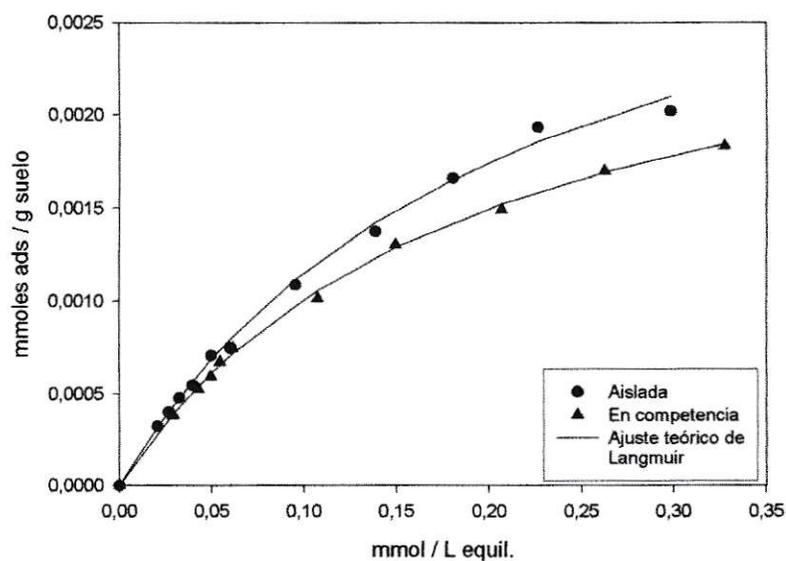


Figura 14: Isoterma de adsorción de Ni en suelo Ralún, con y sin la presencia de otros cationes en la solución equilibrante.

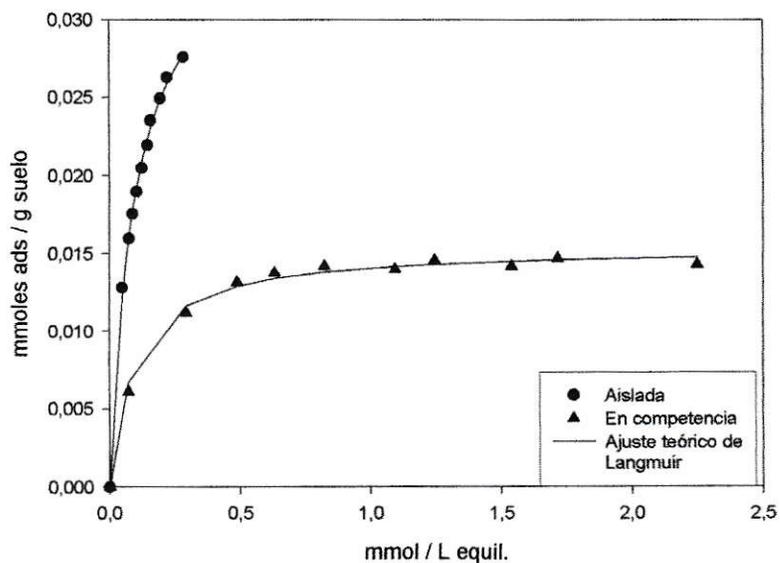


Figura 15: Isoterma de adsorción de Pb en suelo Ralún, con y sin la presencia de otros cationes en la solución equilibrante.

4.6 Ajuste matemático de las isotermas en la adsorción de Cu, Pb, Ni y Zn en el suelo Ralún

En la Tabla 11 se incluyen los parámetros de Langmuir y Freundlich para el suelo Ralún determinados a partir de las isotermas de adsorción. Las isotermas obtenidas para Cu y Ni presentaron una forma similar a la tipo C (Giles y col., 1974), mientras que para Zn y Pb presentaron la forma tipo L o de alta afinidad (Giles y col., 1974).

De acuerdo a los valores del coeficiente de determinación r^2 obtenidos para las isotermas de adsorción, los parámetros que pueden ayudarnos de mejor manera a interpretar los resultados experimentales obtenidos, son los determinados según el modelo de Langmuir. Los coeficientes de determinación entregados por éste modelo varían en el intervalo 0,9842 - 0,9969 para los metales individuales y en el intervalo 0,9737 - 0,9992 para los metales adsorbidos en competencia. Se puede observar que el valor de la constante de adsorción "Xm" para el Cu, no cambia cuando el estudio se realiza en competencia, lo cual coincide con la grafica obtenida anteriormente. Un fenómeno similar es el que sucede con el Zn, sin embargo con el Ni y el Pb la constante muestra una mayor adsorción cuando el metal se estudia en forma aislada. Esto último, también es coherente con las graficas obtenidas, ya que la adsorción en competencia implica una menor disponibilidad de sitios de adsorción.

Un análisis interesante resulta al observar, por ejemplo, la constante de adsorción del Pb, según muestra la tabla 11, el valor de dicha constante en el estudio del metal aislado corresponde a 0,037 mmoles ads/g suelo. Cuando el estudio se realiza en competencia el valor de la constante corresponde a 0,015 mmoles ads/g suelo. Esto significaría que los sitios de adsorción presentes en un gramo de suelo adsorben específicamente 0,015 mmoles de Pb y los otros 0,022 mmoles compiten por un sitio común para todos los metales.

Tabla 11: Parámetros de Langmuir y Freundlich para las isotermas de adsorción en el suelo Ralún.

| | pH | Parámetros Langmuir | | | Parámetros Freundlich | | |
|-------|-----|---------------------|-------|----------------|-----------------------|--------|----------------|
| | | Xm | a | R ² | K | n | R ² |
| Cu-A | 4,8 | 0,0065 | 8,455 | 0,9932 | 0,0062 | 0,3081 | 0,7941 |
| Cu-EC | 5,3 | 0,0060 | 12,40 | 0,9992 | 0,0058 | 0,2001 | 0,9274 |
| Ni-A | 5,1 | 0,0036 | 4,720 | 0,9842 | 0,0052 | 0,6922 | 0,9911 |
| Ni-EC | 5,3 | 0,0029 | 5,363 | 0,9958 | 0,0041 | 0,6381 | 0,9864 |
| Pb-A | 4,9 | 0,0371 | 10,18 | 0,9969 | 0,0494 | 0,4236 | 0,9812 |
| Pb-EC | 5,3 | 0,0150 | 10,64 | 0,9985 | 0,0141 | 0,2627 | 0,8729 |
| Zn-A | 5,3 | 0,0132 | 0,526 | 0,9862 | 0,0040 | 0,7318 | 0,9647 |
| Zn-EC | 5,3 | 0,0121 | 0,545 | 0,9737 | 0,0039 | 0,5900 | 0,9638 |

A: aislada

EC: en competencia

a: L /mmoles

Xm: mmoles / g

K y n : ctes. empíricas

4.7 Isotermas de adsorción en competencia de Cu, Pb, Ni y Zn en suelo Diguillín

Las Figuras 16, 17, 18 y 19 muestran el efecto de la competencia y de la presencia de la materia orgánica incorporada en el suelo Diguillín a través del tratamiento con lodo en la adsorción de los cuatro cationes en estudio. En dichas Figuras se puede observar que existe un efecto negativo en la adsorción, ya que al estar en presencia de otros competidores la adsorción de los iones disminuye. Esto implica que los sitios de adsorción ocupados en este suelo por los cuatro cationes son los mismos, y en consecuencia estos deben competir por un lugar disponible.

En las mismas figuras es posible observar que cuando la competencia se lleva a cabo en el mismo suelo, pero tratado con lodo la adsorción en este último aumenta significativamente. Esto es debido a que al incorporar la materia orgánica proveniente del lodo, el suelo queda más reactivo, sin embargo, los sitios de adsorción son los mismos. En consecuencia bajo esta condición se produce una rápida saturación del sistema debido a la rápida ocupación de los sitios de adsorción.

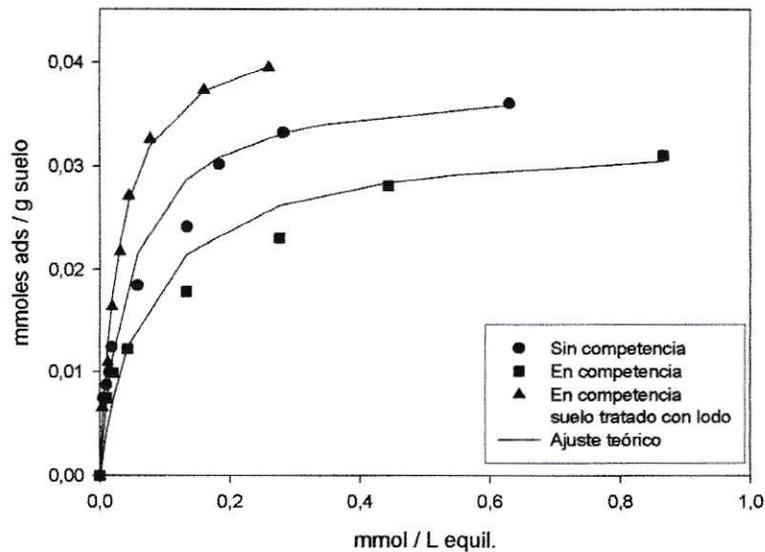


Figura 16: Isotermas de adsorción de Cu con y sin competencia en suelo Diguillín y en suelo Diguillín tratado con lodo.

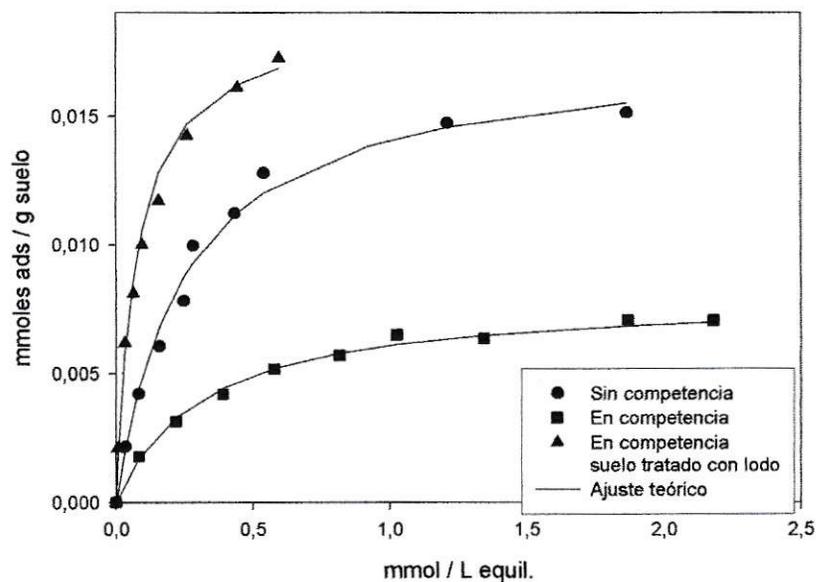


Figura 17: Isotermas de adsorción de Zn con y sin competencia en suelo Diguillín y en suelo Diguillín tratado con lodo.

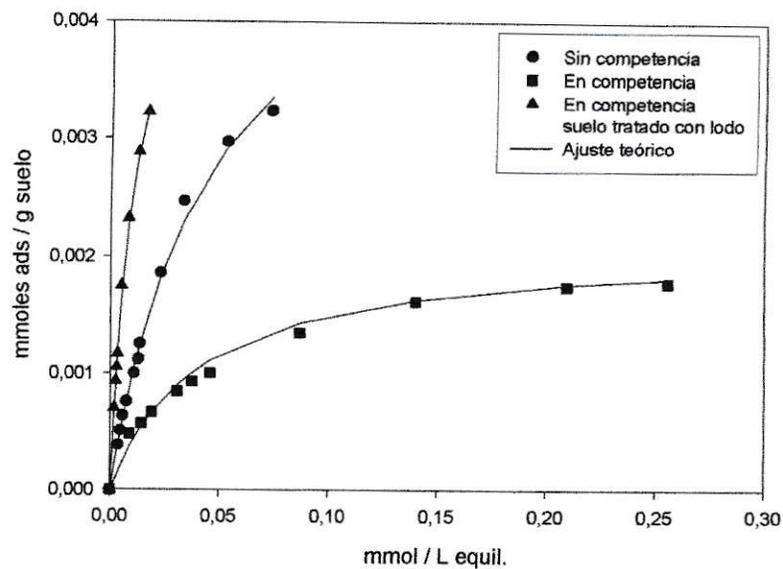


Figura 18: Isotermas de adsorción de Ni con y sin competencia en suelo Diguillín y en suelo Diguillín tratado con lodo.

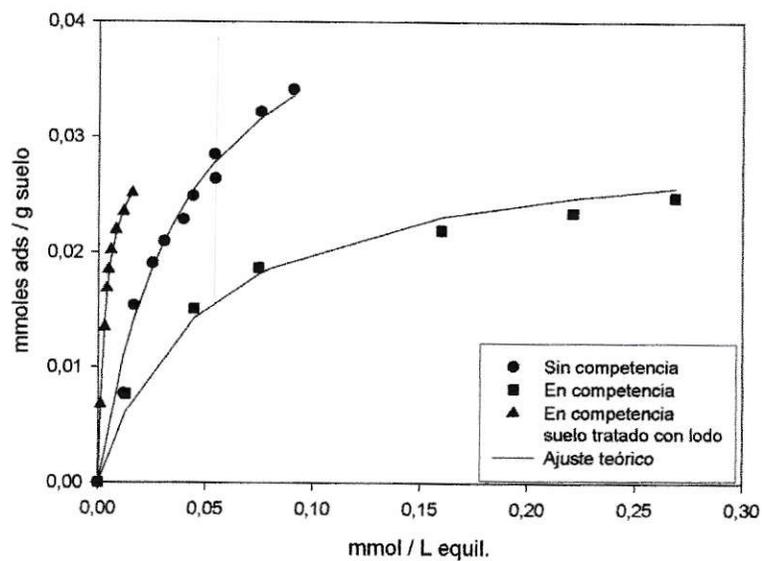


Figura 19: Isotermas de adsorción de Pb con y sin competencia en suelo Diguillín y en suelo Diguillín tratado con lodo.

4.8 Ajuste matemático de las isotermas en la adsorción de Cu, Pb, Ni y Zn en el suelo Diguillín

En la Tabla 12 se incluyen los parámetros de Langmuir y Freundlich para el suelo Diguillín. De acuerdo a los valores del coeficiente de determinación r^2 obtenidos para las isotermas de adsorción en el suelo Diguillín, los parámetros que pueden ayudarnos de mejor manera a interpretar los resultados experimentales obtenidos, son los determinados según el modelo de Langmuir. Los coeficientes de determinación entregados por éste modelo varían en el intervalo 0,9808 - 0,9944 para los metales individuales y en el intervalo 0,9952 - 0,9976 para los metales adsorbidos en competencia.

De los resultados obtenidos para el modelo de Langmuir se puede observar que para el caso de los cuatro metales la constante de afinidad "a", que refleja la velocidad relativa de adsorción, es más alta cuando los metales en estudio son incorporados al suelo en forma individual, en cambio cuando los metales son agregados en competencia, se obtienen valores más bajos de "a". Se puede decir que los valores de "a" representan adecuadamente lo obtenido experimentalmente.

Para el caso de la constante de adsorción "Xm", los valores obtenidos en los estudios aislados, son notablemente mayores a los obtenidos en la condición de competencia. Estos resultados representan muy bien los resultados obtenidos experimentalmente.

Tabla 12: Parámetros de Langmuir y Freundlich para las isotermas de adsorción en el suelo Diguillín.

| | pH final | Parámetros Langmuir | | | Parámetros Freundlich | | |
|-------|----------|---------------------|-------|----------------|-----------------------|--------|----------------|
| | | Xm | a | R ² | K | n | R ² |
| Cu-A | 5,1 | 0,0382 | 22,10 | 0,9939 | 0,0500 | 0,3675 | 0,9836 |
| Cu-EC | 5,5 | 0,0333 | 14,13 | 0,9952 | 0,0335 | 0,3179 | 0,9797 |
| Ni-A | 5,2 | 0,0054 | 22,20 | 0,9850 | 0,0251 | 0,7201 | 0,9831 |
| Ni-EC | 5,5 | 0,0021 | 24,58 | 0,9961 | 0,0036 | 0,4252 | 0,9892 |
| Pb-A | 5,0 | 0,0481 | 29,97 | 0,9808 | 0,1090 | 0,4747 | 0,9906 |
| Pb-EC | 5,4 | 0,0300 | 21,95 | 0,9975 | 0,0331 | 0,2251 | 0,9358 |
| Zn-A | 5,3 | 0,0180 | 4,00 | 0,9944 | 0,0165 | 0,5539 | 0,9594 |
| Zn-EC | 5,4 | 0,0081 | 3,21 | 0,9976 | 0,0058 | 0,4242 | 0,9538 |

A: aislada

EC: en competencia

a: L /mmoles

Xm: mmoles / g

En la Tabla 13 se ilustran los parámetros de Langmuir y Freundlich obtenidos para el suelo Diguillín tratado con lodo, comparados con los parámetros obtenidos para el mismo suelo, pero sin tratar. Según los coeficientes de determinación r^2 obtenidos, estas isotermas, también se interpretan de mejor manera por el modelo de Langmuir.

A partir de los valores obtenidos para las constantes de afinidad “a” y de adsorción “Xm”, se puede observar que en los cuatro metales en estudio el valor de estas constantes es significativamente mayor comparada con los datos obtenidos para el suelo sin tratamiento con lodo.

El resultado observado coincide con los contenidos de materia orgánica que presentan estos suelos, ya que la adición de lodo implica un aporte de materia orgánica (Chang y Asano, 1993), que al parecer juega un papel muy importante en la adsorción de éstos metales en el suelo aumentando la reactividad del mismo.

Por otro lado, se observó que al graficar los datos teóricos obtenidos a partir de los parámetros calculados se obtuvo un buen ajuste de las isotermas experimentales.

Tabla 13: Parámetros de Langmuir y Freundlich para las isotermas de adsorción en el suelo Diguillín con lodo.

| | pH final | Parámetros Langmuir | | | Parámetros Freundlich | | |
|--------|----------|---------------------|--------|----------------|-----------------------|--------|----------------|
| | | a | Xm | R ² | K | n | R ² |
| Cu-EC | 5,5 | 0,0330 | 14,13 | 0,9952 | 0,0335 | 0,3179 | 0,9797 |
| Cu-ECL | 5,8 | 0,0441 | 33,72 | 0,9973 | 0,1083 | 0,4914 | 0,9654 |
| Ni-EC | 5,5 | 0,0021 | 24,58 | 0,9961 | 0,0036 | 0,4252 | 0,9892 |
| Ni-ECL | 5,8 | 0,0055 | 85,19 | 0,9918 | 0,0502 | 0,6534 | 0,9836 |
| Pb-EC | 5,4 | 0,0301 | 21,95 | 0,9975 | 0,0331 | 0,2251 | 0,9358 |
| Pb-ECL | 5,8 | 0,0310 | 295,55 | 0,9974 | 0,1100 | 0,3428 | 0,9202 |
| Zn-EC | 5,4 | 0,0081 | 3,21 | 0,9976 | 0,0058 | 0,4242 | 0,9538 |
| Zn-ECL | 5,8 | 0,0191 | 13,19 | 0,9936 | 0,0252 | 0,4432 | 0,9694 |

EC: en competencia

ECL: en competencia en suelo tratado con lodo.

a: L /mmoles

Xm: mmoles / g

La Figura 20 muestra que para el suelo Diguillín, existe una mayor preferencia a la adsorción para los iones Pb(II) y Cu(II), mientras que la capacidad de adsorción para el Zn(II) y el Ni(II) es menor. Por esto la competencia es considerable entre los dos primeros metales.

Mc Bride (1989, 1994) ha sostenido que la retención de Zn es más dependiente de las interacciones electrostáticas con los sitios de intercambio de la fase sólida, mientras que la retención de Cu y Pb es menos dependiente de este tipo de adsorción y más dependiente de las interacciones covalentes con las estructuras minerales. Y como este suelo utilizado, poseen una CIC relativamente baja, la adsorción de Zn y Ni por la fase sólida es más limitada.

Los datos de adsorción de Zn y Ni muestran que a altas concentraciones de las soluciones equilibrantes se establece una saturación de los sitios de adsorción, lo cual indica que hay una mayor disponibilidad de estos metales para las plantas de cultivo, lo cual, como se ha dicho anteriormente, representa un potencial riesgo de contaminación.

Tanto el Cu como el Pb, no presentan saturación de los sitios de adsorción en este suelo, por el contrario, a medida que aumenta la concentración de los iones pareciera ser que la competencia por un sitio de adsorción es más fuerte. Esto coincide con trabajos realizados anteriormente (Miller y col., 1983).

La Figura 21 muestra que para el suelo Ralún, existe un comportamiento distinto al caso anterior, ya que, a pesar que el plomo y el cobre siguen liderando la competencia, ésta no es tan fuerte como en el suelo Diguillín. Esto podría estar produciéndose, debido a la mayor cantidad de materia orgánica que presenta el suelo Ralún (Tabla 3).

El Zn y el Ni siguen siendo los menos adsorbidos, ya que en este suelo la CIC también es relativamente baja, la retención de estos iones esta más limitada.

Un caso particular es lo que ocurre con el Pb, ya que al aumentar la concentración se tiende a establecer un máximo de adsorción bastante definido, cuya constante de adsorción “ X_m ” es bastante superior a los otros tres metales.

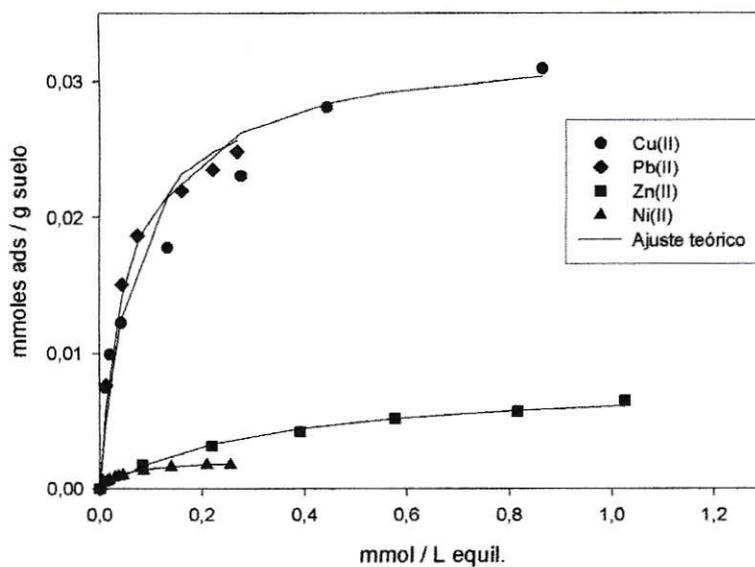


Figura 20: Isotermas de adsorción en competencia para suelo Diguillín.

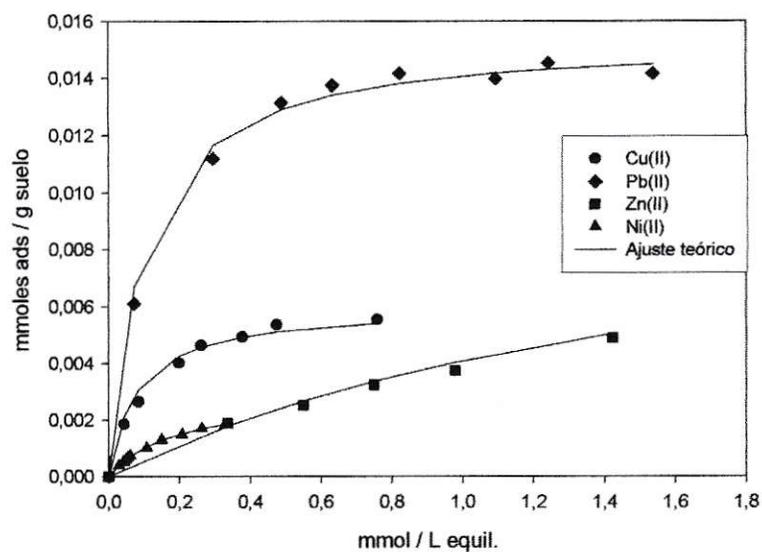


Figura 21: Isotermas de adsorción en competencia para suelo Ralún.

CONCLUSIONES

En la caracterización de los suelos Diguillín, Ralún, Diguillín con lodo y lodo, se encontró que éste último difiere bastante de los suelos especialmente en conductividad eléctrica y contenido de materia orgánica.

Las concentraciones de los metales pesados Cu, Pb, Ni y Zn encontradas tanto en los suelos como en el lodo, a través de los métodos de extracción total utilizados, están muy por debajo de lo que establece el reglamento.

El suelo Diguillín presenta una mayor capacidad de adsorción que el suelo Ralún, debido a los sitios activos que posee, a pesar de que el suelo Ralún presenta una mayor cantidad de materia orgánica.

Tanto el suelo Diguillín como el suelo Ralún presentan una preferencia en la adsorción de Pb y Cu por sobre el Zn y Ni.

La menor adsorción de Zn y Ni se debería a que estos iones interactúan electrostáticamente con la superficie de los suelos. Mientras que tanto el Pb como el Cu se adsorben específicamente con los sitios activos en los suelos llegando a formar uniones más fuertes.

En el suelo Ralún la adsorción de Cu y Zn no se ve afectada por la presencia de otros competidores, debido a que estos metales tienden a formar quelatos estables con la materia orgánica, en cambio para Pb y Ni la adsorción es afectada por la presencia de los otros cationes.

En el suelo Diguillín la adsorción de los cuatro metales en estudio se ve afectada por la competencia que se produce entre ellos cuando son agregados simultáneamente.

La adsorción en suelo tratado con lodo es mayor debido a que la incorporación de materia orgánica proveniente del lodo genera una mayor reactividad del suelo ofreciendo a los cationes un mayor número de sitios de adsorción. Esto produce que los metales queden inmovilizados, ya sea por mecanismos de adsorción y/o precipitación, por tanto, el impacto que puede ejercer la aplicación de lodos en el suelo Diguillín, es la acumulación de Cu, Pb, Ni y Zn en el mismo.

Las isothermas experimentales se ajustan muy bien a las isothermas teóricas, siendo el modelo más adecuado para interpretar dichas curvas, el de Langmuir.

REFERENCIAS

- Amacher, M.C., J. Kotuby-Amacher, H. M. Selim, and I. K. Iskandar. 1986. Retention and release of metals by soils: Evaluation of several models. *Geoderma* 38:131-154.
- Barrow, N., 1978. The description of phosphate adsorption curves. *J. Soil Sci.* 29: 447-462.
- Bernas, B. 1968. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 40(11):1682-1686.
- Berti, W.R. and L.W. Jacobs. 1996. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. *J. Environ. Qual.* 12:1025-1032.
- Bittel, J.E. and R.J. Miller. 1974. Lead, cadmium, and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite, and kaolinite. *J. Environ. Qual.* 3:250-253.
- Bohn, H.L., B.L. Mc Neal and G.A. O'Connor, 1979. *Soil Chemistry*. John Wiley and Sons.
- Bruggenwert, M.G.M. and A. Kamphorst. 1979. Survey of experimental information on cation exchange in soil systems. pp. 141-203. In: G. H. Bolt (ed.), *Soil Chemistry. B. Physico-Chemical Models*. Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands.
- Chang, A. And Asano, T. 1993. *Developing Human Health-Related chemical guidelines for reclaimed wastewater and sludge applications in agriculture*. World Health Organization.
- Chang A.C., J.E. Warneke, A.L. Page, and L. Lund. 1984. Accumulation of heavy metals in sewage sludge treated soils. *J. Environ. Qual.* Vol 13.
- Christensen, T.H. 1984. Cadmium soil sorption at low concentrations. II. Reversibility, effects of changes in solute composition, and effect of soil aging. *Water air soil pollut.* 21:115-125.
- Christensen, T.H. 1987. Cadmium soil sorption at low concentrations. V. Evidence of competition by other heavy metals. *Water Air Soil pollut.* 34:293-303.
- CONAMA, Anteproyecto de reglamento, "Manejo de Lodos no peligrosos generados en Plantas de Tratamiento de Aguas", Anteproyecto publicado en el Diario Oficial del día 29 de junio de 2000.

- E.J. Elzinga, J.J.M. Van Grinsven and F.A. Swartjes. 1999. General purpose Freundlich isotherms for Cadmium, copper and zinc in Soils. *European Journal of soil Science*, 50, 139-149.
- Giles, C. H., D. Smith and J. Huitson, 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47:755-765.
- Harmsen, K. 1979. Theories of cation adsorption by soil constituents: Discrete-site models. Pp. 77-139. In: G. H. Bolt (ed.), *Soil Chemistry. B. Physico-Chemical Models*. Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands.
- Harter, R.D. 1979. Adsorption of copper and lead by Ap and B2 horizons of several northeastern United States soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43:679-683.
- Holford, J.C.R., R.W. Weddburn and G.E.G. Mattingly. 1974. A Langmuir two- surface equation as a model phosphate adsorption by soils. *J. Soil Sci.* 25:242-255.
- Holford, J.C.R., 1978. Soil adsorption phenomena and the Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42:986-987.
- Holmgren, G.G.S. and C.S. Holzhey, 1984. *Soil Sci. Am. J.*, 48, 1374-1378.
- Hsu, P. H. 1989. Aluminum oxides and oxyhydroxides. Pp. 331-378. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (eds.), *Minerals in Soil Environments*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Mc Bride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, NY.
- Mc Bride, M.B. 1989. Surface Chemistry of Minerals. pp. 35-88. In: J. B. Dixon and S. B. Weed (ed.), *Minerals in soil Environments*. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Miller, W.P., W.W. McFee, and J.M. Kelly. 1983. Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. *J. Environ. Qual.* 12:579-584.
- Murali, V. and L. A. G. Aylmore. 1983a. Competitive adsorption during solute transport in soils. 1. Mathematical models. *Soil Sci.* 135:143-150.
- Murali, V. and L.A.G. Aylmore. 1983b. Competitive adsorption during solute transport in soils. 3. A review of experimental evidence of competitive adsorption and an evaluation of simple competition models. *Soil Sci.* 136:279-290.

- Nriagu, J.O., and J.M. Pacyna. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. 333:134-139.
- Obrador A., M.I. Rico, J.M. Alvarez and J. Mingot. 1998. Mobility and extractability of heavy metals in contaminated sewage sludge-soil incubated mixtures. *Environmental Technology*, vol 19. Pp 30-314.
- Parfitt, R.L., 1978. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.* 30:1-50.
- Parker, D.R., W.A. Norvell, and R.L. Chaney. 1995. GEOCHEM-PC: A chemical speciation program for IBM and compatible personal computers. P. 253-269. In R. H. Loeppert et al. (ed.) *Chemical equilibrium and reaction models*. SSSAcSpec. Publ. 42, ASA and SSSA, Madison, WI (in press).
- Sadzawka, M.A., 1990. *Métodos de análisis de suelos*. INIA, serie La Platina n°16, Santiago.
- Sánchez, A.P. 1976. *Properties and management of soils in the tropics*. John Wiley and Sons.
- Schmitt, H.W. and H. Sticher. 1986. Long-term trend analysis of heavy metal content and translocation in soils. *Geoderma*. 38:195-207.
- Schwertmann, U. And R.M. Taylor. 1989. Iron oxides. Pp. 379-438. In: J.B. Dixon and S.B. Weed (eds.), *Minerals in Soil Environments*. American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Shoji, S., Nanzyo, M. and Dahlgren, R.A. 1993. Volcanic ash soils. *Developing in soil Science* 21. Elsevier, Amsterdam. pp. 288.
- Sposito, G. and S.V. Mattigod. 1980. GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solution and other natural water systems. *Kearney Foundation of soil Science*, Universidad of California, Riverside.
- Sposito, G., 1984. *The surface chemistry of soil*. Oxford Univ. Press New York.
- Veith, J.A. and G. Sposito, 1977. On the use of the Langmuir equation on "adsorption" phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41:697-702.

APENDICE TABLAS

Tabla 14: Concentraciones de Cu(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por los suelos.

| Muestra | Diguillín | | | Ralún | | |
|---------|------------------|-------------------|-----|------------------|-------------------|-----|
| | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,9441 | 0,0110 | 5,7 | 0,3147 | 0,0437 | 5,8 |
| 2 | 1,2588 | 0,0204 | 5,7 | 0,4720 | 0,0843 | 5,5 |
| 3 | 1,5735 | 0,0432 | 5,6 | 0,7867 | 0,1985 | 5,5 |
| 4 | 2,3603 | 0,1332 | 5,5 | 0,9441 | 0,2604 | 5,3 |
| 5 | 3,1471 | 0,2760 | 5,5 | 1,1014 | 0,3776 | 5,2 |
| 6 | 3,9339 | 0,4443 | 5,4 | 1,2588 | 0,4739 | 5,1 |
| 7 | 4,4059 | 0,5490 | 5,3 | 1,5735 | 0,7589 | 5,1 |
| 8 | 4,7206 | 0,8670 | 5,3 | 2,3603 | 1,5156 | 5,0 |
| 9 | 5,1140 | 1,2624 | 5,2 | 3,1471 | 2,3131 | 5,0 |

Tabla 15: Concentraciones de Ni(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por los suelos.

| Muestra | Diguillín | | | Ralún | | |
|---------|------------------|-------------------|-----|------------------|-------------------|-----|
| | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,0681 | 0,0088 | 5,7 | 0,0851 | 0,0289 | 5,8 |
| 2 | 0,0851 | 0,0143 | 5,7 | 0,1192 | 0,0425 | 5,5 |
| 3 | 0,1022 | 0,0190 | 5,6 | 0,1362 | 0,0494 | 5,5 |
| 4 | 0,1362 | 0,0306 | 5,5 | 0,1533 | 0,0545 | 5,3 |
| 5 | 0,1533 | 0,0374 | 5,5 | 0,1703 | 0,0613 | 5,2 |
| 6 | 0,1703 | 0,0459 | 5,4 | 0,2555 | 0,1073 | 5,1 |
| 7 | 0,2555 | 0,0868 | 5,3 | 0,3407 | 0,1492 | 5,1 |
| 8 | 0,3407 | 0,1398 | 5,3 | 0,4258 | 0,2066 | 5,0 |
| 9 | 0,4258 | 0,2095 | 5,2 | 0,5110 | 0,2623 | 5,0 |

Tabla 16: Concentraciones de Zn(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por los suelos.

| Muestra | Diguillín | | | Ralún | | |
|---------|------------------|-------------------|-----|------------------|-------------------|-----|
| | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,3059 | 0,0845 | 5,7 | 0,6118 | 0,3364 | 5,8 |
| 2 | 0,6118 | 0,2194 | 5,7 | 0,9177 | 0,5506 | 5,5 |
| 3 | 0,9177 | 0,3915 | 5,6 | 1,2236 | 0,7494 | 5,5 |
| 4 | 1,2236 | 0,5781 | 5,5 | 1,5295 | 0,9788 | 5,3 |
| 5 | 1,5295 | 0,8167 | 5,5 | 2,1413 | 1,4224 | 5,2 |
| 6 | 1,8354 | 1,0263 | 5,4 | 2,7531 | 1,8354 | 5,1 |
| 7 | 2,1413 | 1,3429 | 5,3 | 3,0590 | 2,0648 | 5,1 |
| 8 | 2,7531 | 1,8690 | 5,3 | 3,8237 | 2,7837 | 5,0 |
| 9 | 3,0590 | 2,1818 | 5,2 | 4,5885 | 3,4567 | 5,0 |
| 10 | 3,8237 | 2,9351 | 5,2 | 5,3533 | 4,2214 | 5,0 |

Tabla 17: Concentraciones de Pb(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por los suelos.

| Muestra | Diguillín | | | Ralún | | |
|---------|------------------|-------------------|-----|------------------|-------------------|-----|
| | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,9652 | 0,0126 | 5,7 | 0,9652 | 0,0722 | 5,8 |
| 2 | 1,9305 | 0,0445 | 5,7 | 1,9305 | 0,2934 | 5,5 |
| 3 | 2,4131 | 0,0747 | 5,6 | 2,4131 | 0,4879 | 5,5 |
| 4 | 2,6544 | 0,0802 | 5,5 | 2,6544 | 0,6317 | 5,3 |
| 5 | 2,8957 | 0,1597 | 5,5 | 2,8957 | 0,8228 | 5,2 |
| 6 | 3,1370 | 0,2210 | 5,4 | 3,1370 | 1,0936 | 5,1 |
| 7 | 3,3783 | 0,2683 | 5,3 | 3,3783 | 1,2427 | 5,1 |
| 8 | 3,6196 | 0,3619 | 5,3 | 3,6196 | 1,5376 | 5,0 |
| 9 | 3,8610 | 0,4729 | 5,2 | 3,8610 | 1,7142 | 5,0 |
| 10 | 4,3436 | 0,7239 | 5,2 | 4,3436 | 2,2480 | 5,0 |

Tabla 18: Concentraciones de Cu(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por el suelo Diguillín tratado con lodo.

| Diguillín tratado con Lodo | | | |
|----------------------------|------------------|-------------------|-----|
| Muestra | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,9441 | 0,0036 | 6,2 |
| 2 | 1,5735 | 0,0122 | 6,0 |
| 3 | 2,3603 | 0,0190 | 6,0 |
| 4 | 3,1471 | 0,0311 | 5,8 |
| 5 | 3,9339 | 0,0454 | 5,8 |
| 6 | 4,7206 | 0,0780 | 5,6 |
| 7 | 5,5074 | 0,1609 | 5,5 |
| 8 | 5,9008 | 0,2602 | 5,4 |

Tabla 19: Concentraciones de Ni(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por el suelo Diguillín tratado con lodo.

| Diguillín tratado con Lodo | | | |
|----------------------------|------------------|-------------------|-----|
| Muestra | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,1022 | 0,0017 | 6,2 |
| 2 | 0,1362 | 0,0023 | 6,0 |
| 3 | 0,1533 | 0,0028 | 6,0 |
| 4 | 0,1703 | 0,0032 | 5,8 |
| 5 | 0,2555 | 0,0049 | 5,8 |
| 6 | 0,3407 | 0,0083 | 5,6 |
| 7 | 0,4258 | 0,0126 | 5,5 |
| 8 | 0,4770 | 0,0166 | 5,4 |

Tabla 20: Concentraciones de Zn(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por el suelo Diguillín tratado con lodo.

| Diguillín tratado con Lodo | | | |
|----------------------------|------------------|-------------------|-----|
| Muestra | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,3059 | 0,0055 | 6,2 |
| 2 | 0,9177 | 0,0328 | 6,0 |
| 3 | 1,2236 | 0,0625 | 6,0 |
| 4 | 1,5295 | 0,0952 | 5,8 |
| 5 | 1,8354 | 0,1569 | 5,8 |
| 6 | 2,2942 | 0,2600 | 5,6 |
| 7 | 2,7531 | 0,4435 | 5,5 |
| 8 | 3,0590 | 0,5965 | 5,4 |

Tabla 21: Concentraciones de Pb(II) en competencia, ofrecidas y adsorbidas por el suelo Diguillín tratado con lodo.

| Diguillín tratado con Lodo | | | |
|----------------------------|------------------|-------------------|-----|
| Muestra | Mmoles ofrecidos | Mmoles equilibrio | pH |
| 1 | 0,9652 | 0,0010 | 6,2 |
| 2 | 1,9305 | 0,0029 | 6,0 |
| 3 | 2,4131 | 0,0039 | 6,0 |
| 4 | 2,6544 | 0,0047 | 5,8 |
| 5 | 2,8957 | 0,0058 | 5,8 |
| 6 | 3,1370 | 0,0081 | 5,6 |
| 7 | 3,3783 | 0,0116 | 5,5 |
| 8 | 3,6196 | 0,0156 | 5,4 |

APENDICE CÁLCULOS

Cálculo de los parámetros de la isoterma de adsorción de Langmuir

Para la obtención de los parámetros, se utilizó la forma lineal del modelo matemático de Langmuir.

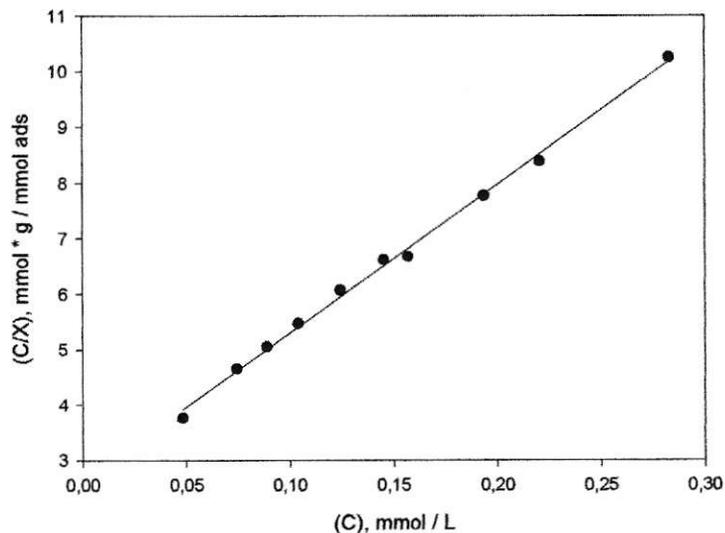
Para Langmuir: $C / X = (1 / K * q) + (C / q)$

donde, C: corresponde a la concentración del metal en el equilibrio

X: es la concentración del metal adsorbido.

Al graficar C versus C/X, se obtiene una línea recta cuya pendiente $m = 1/q$ y el intercepto $n = 1/K * q$

Por ejemplo: Para el suelo Ralún la isoterma de adsorción en competencia de plomo en su forma lineal según éste modelo es el siguiente:



$$C/X = 26,736 * C + 2,6253 ; \quad R^2 = 0,9969$$

En este caso la pendiente es:

$$m = 1/q = 26,736 \quad q = 1/m = 1/26,736 = 0,0374$$

El intercepto es:

$$n = 1/K * q = 2,6253 \quad K = (1/q) * (1/n) = 26.736 * (1/2,6253) = 10,18$$

Cálculo de los parámetros de la isoterma de adsorción de Freundlich

Para la obtención de los parámetros, se utilizó la forma lineal del modelo matemático de Langmuir.

$$q = kC^n$$

ó en su forma lineal $\log q = \log k + n \log C$

donde;

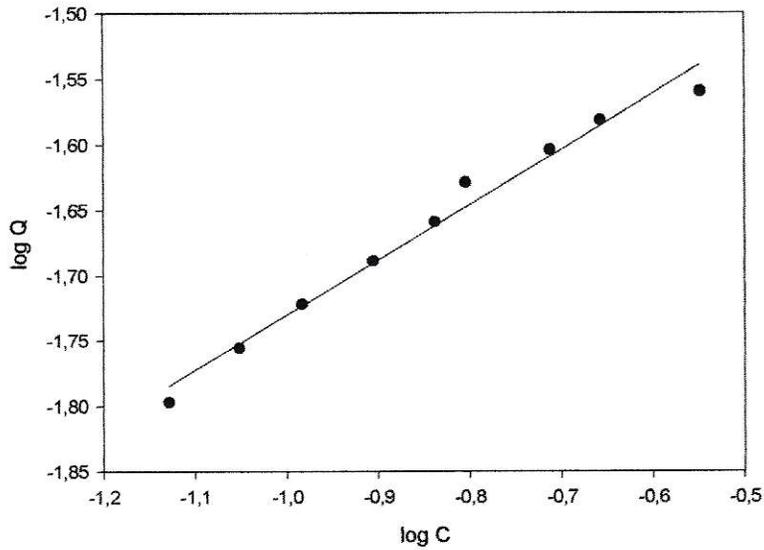
q = Cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente

c = Concentración del catión en el equilibrio

k y n son constantes empíricas de cada sistema

Para obtener k se graficó, en todos los casos, la concentración en equilibrio del compuesto en fase acuosa (C) versus la concentración del mismo adsorbida por el suelo (q).

Por ejemplo: Para el suelo Ralún la isoterma de adsorción en competencia de cobre en su forma lineal según éste modelo es el siguiente:



$$\text{Log } Q = 0,4236 * \text{log } C - 1,3067$$

$$R^2 = 0,9812$$

La pendiente es:

$$n = 0,4236$$

y el intercepto es:

$$\text{log}(K) = -1,3067 \quad \text{antilog}(-1,3067) = K = 0,0494$$

Ajuste teórico de las curvas experimentales

Para poder ajustar las isotermas experimentales a las teóricas se utilizaron los parámetros obtenidos a partir del modelo de Langmuir y se calcularon los puntos teóricos, luego, éstos se graficaron sobre la isoterma experimental.

Por ejemplo para el mismo caso del Pb en el suelo Ralún los parámetros de Langmuir calculados fueron los siguientes:

| | | |
|--------|-------|----------------|
| Xm | a | R ² |
| 0,0371 | 10,18 | 0,9969 |

Utilizando la expresión convencional del modelo de Langmuir

$$Q = a * X_m * c / (1 + a * c)$$

Se reemplazaron los parámetros en la ecuación y se procedió a determinar los puntos teóricos a partir de las concentraciones en el equilibrio.

Tabla 22: Concentración adsorbida teórica versus concentración adsorbida experimental, para Pb en el suelo Ralún.

| C mmol / L | mmoles /g teórico | mmoles / g experimental |
|---------------|----------------------|----------------------------|
| 0,04826 | 0,01232 | 0,01283 |
| 0,07432 | 0,01611 | 0,01596 |
| 0,08871 | 0,01775 | 0,01755 |
| 0,10386 | 0,01922 | 0,01898 |
| 0,12442 | 0,02090 | 0,02050 |
| 0,14517 | 0,02231 | 0,02196 |
| 0,15700 | 0,02301 | 0,02353 |
| 0,19373 | 0,02482 | 0,02492 |
| 0,22027 | 0,02587 | 0,02627 |
| 0,28292 | 0,02776 | 0,02758 |
| 0,25227 | 0,02692 | 0,02779 |

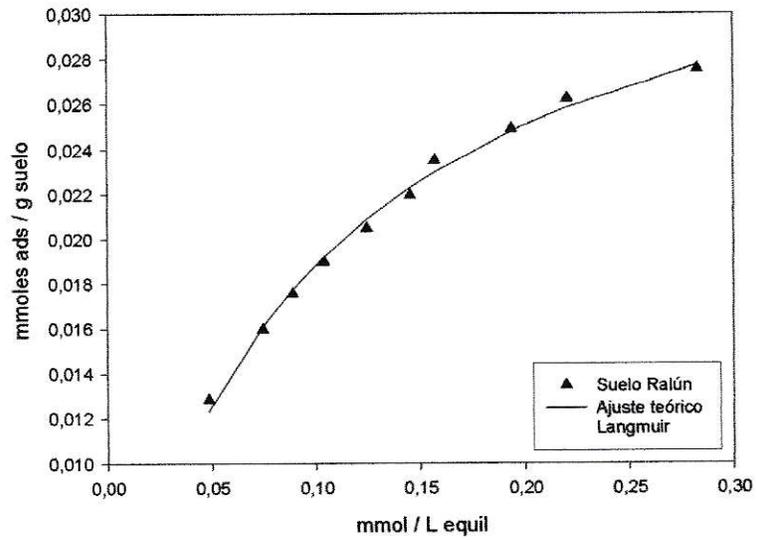


Figura 22: Ajuste teórico isoterma experimental de Pb en el suelo Ralún.