

UCH-FC
Q. Ambiental
F3BS
C.1



UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE PREGRADO

**“ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN
DE Cu, Mn, Pb y Zn EN SUELOS CHILENOS”**

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

QUÍMICA AMBIENTAL

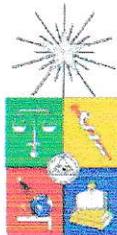
DANITZA D. FERRER BUSTOS



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

Enero 2017
Santiago-Chile

ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

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

DANITZA D. FERRER BUSTOS

“ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE ADSORCIÓN–DESORCIÓN DE LOS METALES Cu, Mn, Pb y Zn EN SUELOS CHILENOS”

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

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

M. Cs. Sylvia V. Copaja C.

Directora Seminario de Título

Dr. Richard Toro

Presidente

Dra. Marcia Cazanga

Corrector

[Signature]
[Signature]
[Signature]



Santiago de Chile, Enero 2017

DEDICATORIA

Dedicado con todo mi amor a mis padres Aurora Bustos y Juan Ferrer, como un humilde gesto de retribución por todo lo que me han entregado, por brindarme los valores y herramientas necesarias para mi formación personal y profesional, por confiar siempre en mis capacidades, apoyarme en todo momento, y por permitir creer que todos los sueños se pueden hacer realidad con esfuerzo y perseverancia.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primero que todo a mi directora de seminario, la profesora Sylvia Copaja, por abrirme las puertas de su laboratorio, confiar en mí y otorgarme todas las herramientas necesarias para el desarrollo de este trabajo. También al profesor Héctor Bravo, que en conjunto con la profesora Sylvia son los pilares fundamentales del Laboratorio de Química Orgánica y Ambiental, lugar en donde no solo forman con dedicación a sus alumnos sino que también han creado un ambiente familiar en donde es grato trabajar, compartir experiencias y momentos especiales.

A Marisol Aravena, por guiarme en cada paso de todo mi proceso Universitario, sobre todo en esta etapa final, con su buena onda, su enorme voluntad, disposición y paciencia para responder todas las dudas, inquietudes y tonteras que me surgieron. Por ser siempre tan proactiva y eficiente, atenta y empática. Formará siempre parte de las personas importantes en mi vida universitaria.

A mis padres Aurora y Juan, por confiar en mí al mil por ciento, por dejar cumplir mis etapas tranquila, porque gracias a ellos quiero ser cada día una mejor persona, porque por ellos me voy proponiendo cada día nuevas metas, en donde sé que el lograras sólo depende de mí, de mi esfuerzo y de mi perseverancia, porque son ellos quienes me han demostrado que todo lo que uno se propone se puede conseguir siendo honestos y sin pasar a llevar al que me rodea. Solo quiero que se puedan sentir orgullosos de mí, así como yo lo estoy de ellos, que sientan que todo su esfuerzo valió la pena, que nada de lo que hicieron fue en vano y espero nunca defraudarlos.

A mi mejor amiga y confidente, mi hermana Karen, por apoyarme en cada instancia, por aguantarme en los momentos difíciles, escucharme y aconsejarme cada vez que recurrí a ella. A mi hermano Cristián que también me ha apoyado, se ha preocupado y ha entendido mis momentos complicados y de estrés.

A mi Vychito, que estuvo pendiente y preocupado durante todo el proceso de este seminario, por toda la fé que me tiene. Espero que todo lo que presencié de esta etapa le como una herramienta para cuando le corresponda a él enfrentarse a su futuro confié en

él y no tenga miedo, que sepa que todo lo que se proponga lo podrá lograr si es perseverante y responsable, para que escoja bien a lo que se quiere dedicar porque no hay nada mejor que hacer lo que a uno le gusta. Sé que tiene un gran potencial y será un gran profesional.

A Diego, mi compañero de vida, de viajes, mi alma gemela, por estar siempre ahí apoyándome incondicionalmente, por su infinita paciencia para ayudarme en los primeros años de U con mate y física, por confiar en mí, soportarme en los peores momentos, escucharme y siempre darme su punto de vista objetivo. A su familia, por el cariño, apoyo constante y la transmisión de buenas energía para que todo me saliera bien. Ellos también forman parte de todo mi crecimiento a lo largo de todo este proceso.

A mis amigas las Spice: Cami Guzmán, Claudia, Erica, Francisca, Cami Jara, porque son lo mejor que me pasó en la U, porque con ustedes tengo los mejores momentos, las mejores historias, por entender mi carácter un tanto particular. En especial quiero agradecer a Camila Guzmán porque fue un apoyo súper importante en esta etapa final, ya que al estar en el mismo proceso ambas nos ayudamos con el tema del escrito, la presentación, nos aconsejamos mutuamente y nos acompañamos en cada paso. A Javiera Miranda, Javiera Donoso y Matías que son personitas que quiero mucho y que también formaron parte de todos los buenos y difíciles momentos vividos en esta camino de aprendizaje de la U. Todos ellos son personas que quiero mucho y espero tenerlas siempre presentes en mi vida.

También quiero agradecer a todos los que trabajaron en el LQOYA, durante el periodo en el que realicé el seminario, porque vivimos momentos muy bonitos, nos apoyamos cada vez que algún experimento se complicó o falló, y porque al convivir diariamente durante todos estos meses se formó un ambiente familiar, que hizo muchísimo más amena y entretenida esta experiencia.

Finalmente agradecer al Dr. Richard Toro y la Dra. Marcia Cazanga por su buena disposición, el tiempo dedicado y por los aportes realizados durante la revisión final de este trabajo.

INDICE DE CONTENIDOS

INDICE DE FIGURAS	ix
INDICE DE TABLAS	xi
RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xvii
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Aspectos Generales.....	1
1.1.1 Características del Suelo.....	1
1.1.2 Suelos de uso agrícola.....	2
1.1.3 Metales pesados.....	3
1.1.3.1 Origen de los metales pesados en el suelo.....	5
1.1.3.2 Metales pesados en suelos agrícolas.....	6
1.1.3.3 Características de algunos metales pesados.....	8
1.1.4 Impacto Ambiental.....	10
1.1.5 Proceso de adsorción.....	12
1.1.5.1 Parámetros que determinan la adsorción.....	14
1.1.5.2 Parámetros de adsorción Kd y Koc.....	14
1.1.6 Desorción.....	16
1.1.7 Cinética de adsorción.....	16
1.1.7.1 Modelo cinético de Elovich.....	16
1.1.8 Modelos de adsorción.....	17
1.1.8.1 Modelo de Langmuir.....	18
1.1.8.2 Modelo de Freundlich.....	20
1.1.8.3 Modelo de Temkin.....	20
1.2 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA).....	21
1.3 Aspectos Específicos de los Suelos estudiados.....	23
1.4 Problemática Ambiental.....	24
1.5 Hipótesis.....	25
1.6 Objetivos.....	25
1.6.1 Objetivo General.....	25
1.6.2 Objetivos Específicos.....	25

II. MATERIALES Y MÉTODOS	26
2.1 Material de vidrio y otros.....	26
2.2 Equipos.....	27
2.3 Muestras de Suelo.....	27
2.3.1 Suelo Alhué.....	28
2.3.2 Suelo Nueva Braunau.....	29
2.4 Tratamiento de muestras (secado y tamizado).....	31
2.5 Preparación de material.....	31
2.5.1 Lavado de material para caracterización físico-química de suelos....	31
2.5.2 Lavado material para análisis de metales.....	31
2.6 Caracterización fisicoquímica de los suelos en estudio.....	32
2.6.1 Determinación de pH y conductividad eléctrica (CE).....	32
2.6.2 Textura, por método Bouyoucos.....	32
2.6.3 Determinación de Carbono Orgánico Total. Método de Calcinación.....	33
2.6.4 Materia Orgánica, por método universal de Walkley y Black.....	34
2.6.4.1 Determinación de factor humedad.....	35
2.6.5 Determinación de fósforo soluble, extracción con $\text{NH}_4\text{F-HCl}$ (Bray I. y Kurtz).....	35
2.6.6 Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	36
2.6.7 Nitrógeno Total (Digestión KJELDAHL: Destilación de NH_3).....	37
2.7 Curva de calibración metales.....	39
2.7.1 Curva de calibración de Cu.....	40
2.7.2 Curva de calibración de Mn.....	40
2.7.3 Curva de calibración de Pb.....	40
2.7.4 Curva de calibración de Zn.....	40
2.8 Determinación del contenido de metal total en los suelos estudiados, mediante digestión por microondas.....	41
2.9 Determinación del tiempo de equilibrio o de contacto en suelos Alhué y Nueva Braunau.....	42
2.10 Curvas de adsorción de Cu, Mn, Pb, Zn en suelo Alhué y Nueva Braunau.....	43
2.11 Estudio de desorción de Cu, Mn, Pb, Zn.....	44

III. RESULTADOS y DISCUSIÓN	46
3.1 Caracterización de parámetros físico-químicos de suelo Alhué y Nueva Braunau	46
3.2 Concentración de metales pesados (fracción total).....	52
3.3 Determinación del Tiempo de Contacto.	54
3.3.1 Aplicación del Modelo Cinético de Elovich.....	55
3.4 Procesos de adsorción.....	57
3.4.1 Determinación de los parámetros Kd y Koc.....	57
3.4.2 Isotermas de adsorción.....	60
3.4.3 Modelo de Langmuir (Vega, F.A. y col, 2011).	62
3.4.4 Modelo de Freundlich (Vega, F.A. y col, 2011).....	65
3.4.5 Modelo de Temkin (Vega, F.A. y col, 2011).....	68
3.4.6 Discusión modelos de adsorción utilizados.....	71
3.5 Estudio de desorción	72
3.6 Influencia de las características fisicoquímicas de los suelos en la adsorción – desorción de los metales.	74
IV. CONCLUSIONES.....	75
V. REFERENCIAS.....	76
VI. ANEXO	81
6.1 Parámetros Físico-Químicos.....	81
6.1.1 Textura.....	81
6.1.2 Humedad – Factor humedad.....	83
6.1.3 Carbono Orgánico Total.....	83
6.1.4 Materia orgánica (MO).....	84
6.1.5 Fósforo Soluble.....	86
6.1.6 Nitrógeno Kjeldahl.....	87
6.1.7 Capacidad de Intercambio Catiónico.....	88
6.2 Curva de calibración Cu, Mn, Pb y Zn.....	89
6.3 Metal total.....	90
6.4 Tiempo de Equilibrio.....	90
6.4.1 Modelo Cinético de Elovich.....	92
6.5 Isotermas de adsorción.....	93
6.5.1 Modelo de Langmuir.....	95
6.5.2 Modelo de Freundlich.....	96
6.5.3 Modelo de Temkin.....	98

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Principales fuentes de metales pesados en el suelo.....	5
Figura 2.- Diagrama de metales pesados en sistema agrario.	7
Figura 3.- Tipos generales de isotermas de adsorción.....	13
Figura 4.- Isotermas básicas de adsorción; a) Isoterma de Tipo I, b) Isoterma de Tipo II.	18
Figura 5.- Esquema del funcionamiento del equipo de EAA.	22
Figura 6.- Mapa físico de suelo Serie Alhué (AHE), comuna Alhué.	28
Figura 7.- Suelo Alhué.....	29
Figura 8.- Mapa físico de suelo Serie Nueva Braunau (NBU), Provincia de Llanquihue.	30
Figura 9.- Suelo Nueva Braunau.....	30
Figura 10.- Determinación de la Textura de suelos, Método de Bouyoucos.	33
Figura 11.- Carbono Orgánico Total.....	33
Figura 12.- Materia Orgánica, Método de Walkley y Black.....	34
Figura 13.- Equipo de Digestión Nitrógeno Kjeldahl.	38
Figura 14.- Equipo de destilación Nitrógeno Kjeldahl.	39
Figura 15.- Horno Microondas.....	41
Figura 16.- Tubos de teflón con solución resultante de la digestión HNO_3 : HCl = 3:1. 42	
Figura 17.- Diagrama de la metodología para Tiempo de Equilibrio.	43
Figura 18.- Esquema ensayo para determinación de Adsorción.....	44
Figura 19.- Tiempo de Equilibrio: a) Cu, b) Mn, c) Pb y d) Zn suelo Alhué y Nueva Braunau.	54
Figura 20.- Modelo cinético Elovich a) Cu Alhué, b) Cu Nueva Braunau, c) Mn Alhué, d) Mn Nueva Braunau, e) Pb Alhué, f) Pb Nueva Braunau, g) Zn Alhué y h) Zn Nueva Braunau.....	56

Figura 21.- Isotermas de adsorción de a) Cu Alhué, b) Cu Nueva Braunau, c) Mn Alhué, d) Mn Nueva Braunau, e) Pb Alhué, f) Pb Nueva Braunau, g) Zn Alhué y h) Zn Nueva Braunau.....	61
Figura 22.- Isoterma de Adsorción utilizando el modelo de Langmuir de a) Cu Alhué, b) Cu Nueva Braunau, c) Mn Alhué, d) Mn Nueva Braunau, e) Pb Alhué, f) Pb Nueva Braunau, g) Zn Alhué y h) Zn Nueva Braunau.....	63
Figura 23.- Isoterma de Adsorción utilizando el modelo de Freundlich de a) Cu Alhué, b) Cu Nueva Braunau, c) Mn Alhué, d) Mn Nueva Braunau, e) Pb Alhué, f) Pb Nueva Braunau, g) Zn Alhué y h) Zn Nueva Braunau.....	66
Figura 24.- Isoterma de Temkin de a) Cu Alhué, b) Cu Nueva Braunau, c) Mn Alhué, d) Mn Nueva Braunau, e) Pb Alhué, f) Pb Nueva Braunau, g) Zn Alhué y h) Zn Nueva Braunau.....	69
Figura 25.- Triángulo textural según USDA (Construnatura, Agricultura ecológica, 2013).....	82
Figura 26.- a) Curva de titulación Blanco vs mL FeSO ₄ , b) Primera derivada Blanco vs mL FeSO ₄ , c) Curva de titulación Nueva Braunau vs mL FeSO ₄ , d) Primera derivada Nueva Braunau vs mL FeSO ₄	85
Figura 27.- Curva de calibración P soluble.....	86
Figura 28.- Curva de calibración Na ⁺	88
Figura 29.- Curva de calibración Cu, Mn, Pb y Zn.....	89

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Propiedades de algunos metales pesados.	4
Tabla 2.- Principales fuentes antropogénicas de contaminación por metales pesados en suelos europeos.	6
Tabla 3.- Referencias de Kelley para la clasificación de suelos contaminados en (mgkg^{-1}).	11
Tabla 4.- Tiempo de residencia de algunos metales pesados en el suelo.	11
Tabla 5.- Características de los suelos en estudio.	23
Tabla 6.- Programa digestión Microondas.	41
Tabla 7.- Condiciones de trabajo equipo EAA.	45
Tabla 8.- Valores experimentales y de referencia de pH y CE de los suelos Alhué y Nueva Braunau.	47
Tabla 9.- Resultados caracterización fisico-química del suelo Alhué y Nueva Braunau.	48
Tabla 10.- Interpretación de MO, P, CIC y N total en el suelo.	49
Tabla 11.- % Arena-Limo y Arcilla para suelo Alhué y Nueva Braunau, clasificación textura.	51
Tabla 12.- Clases texturales de suelos, basado en la clasificación del USDA de las partículas según su tamaño.	52
Tabla 13.- Concentración obtenida de la fracción total de los metales en estudio para Alhué y Nueva Braunau.	52
Tabla 14.- Valores de referencia de concentraciones medias normales en suelos.	53
Tabla 15.- Valores de R^2 y %ARE calculados a partir del ajuste del Modelo de Elovich para ambos suelos.	57
Tabla 16.- Valores promedio de K_d y K_{oc} de Cu, Mn, Pb y Zn calculados para el suelo Alhué y Nueva Braunau. El valor corresponde al promedio de dos mediciones. Preparación 50/50.	58
Tabla 17.- Valores de referencia de K_{oc}	59
Tabla 18.- Parámetros de Langmuir.	64

Tabla 19.- Parámetros de Freundlich de Cu, Mn, Pb y Zn en suelo Alhué y Nueva Braunau	67
Tabla 20.- Parámetros modelo de Temkin	70
Tabla 21.- Resumen de parámetros correspondientes a los modelos aplicados para los cuatro metales en ambos suelos.	71
Tabla 22.- Porcentaje de desorción de Cu, Mn, Pb y Zn en suelo Alhué y suelo Nueva Braunau. Cada valor corresponde al promedio de dos repeticiones.	72
Tabla 23.- Valores de la lectura de temperatura y del hidrómetro para determinar textura del suelo Alhué y Nueva Braunau	81
Tabla 24.- Datos experimentales necesarios para el cálculo de humedad y fh en los suelos en estudio.....	83
Tabla 25.- Datos experimentales para calcular % COT del Suelo Nueva Braunau.	84
Tabla 26.- Datos experimentales de titulación de blanco y suelos con FeSO ₄	84
Tabla 27.- Datos experimentales para la determinación de MO en Alhué y Nueva Braunau.	85
Tabla 28.- Resultados de %C y %MO de Alhué y Nueva Braunau.....	86
Tabla 29.- Ecuación de la recta curva de calibración P.	86
Tabla 30.- Resultados experimentales de fósforo método Bray I.	87
Tabla 31.- Datos experimentales para el cálculo del % de N Kjeldahl.....	87
Tabla 32.- Ecuación de la recta Na ⁺	88
Tabla 33.- Masas suelos Alhué y Nueva Braunau, para cálculo de CIC.....	88
Tabla 34.- Datos experimentales, obtenidos a partir de la emisión de Sodio.	89
Tabla 35.- Ecuación de la recta de Cu, Mn, Pb y Zn.	89
Tabla 36.- Datos experimentales de la concentración de metal en la fracción total obtenidos del equipo de EAA.....	90
Tabla 37.- Valores de Ce y Cs para Cu, Mn, Pb y Zn para la determinación del tiempo de equilibrio en el suelo Alhué.....	90
Tabla 38.- Valores de Ce y Cs para Cu, Mn, Pb y Zn para la determinación del tiempo de equilibrio en el suelo Nueva Braunau.	91

Tabla 39.- Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich en el suelo Alhué	92
Tabla 40.- Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich en el suelo Nueva Braunau	92
Tabla 41.- Datos experimentales para curva de adsorción, suelo Alhué y Nueva Braunau	94
Tabla 42.- Valor calculado de C_s/C_e para Isoterma de Langmuir en suelo Alhué y Nueva Braunau	95
Tabla 43.- Valores de $\text{Log } C_e$ y $\text{Log } C_s$ para Isoterma de Freundlich en suelo Alhué...96	
Tabla 44.- Valores de $\text{Log } C_e$ y $\text{Log } C_s$ para Isoterma de Freundlich en suelo Nueva Braunau	97
Tabla 45.- Valores de $\text{Ln } C_e$ para Isoterma de Temkin en suelo Alhué y Nueva Braunau	98

RESUMEN

El estudio de los procesos de adsorción – desorción de metales pesados en suelos es crucial para la propuesta de estrategias efectivas de mitigación, reducción o eliminación de éstos en los sistemas naturales. En este seminario de título se presenta un estudio de los procesos de adsorción y desorción de Cu, Mn, Pb y Zn en dos suelos chilenos: Alhué (VI Región) y Nueva Braunau (X Región), ambos de origen volcánico y uso agrícola. Se utilizó estos suelos porque al pertenecer a diferentes zonas (centro y sur de Chile) se espera que poseen características diferentes.

Las muestras de los suelos estudiados fueron secadas y tamizadas según fracción requerida (< 2 mm o < 0,63 mm). La caracterización fisicoquímica: pH, CE, MO, COT, N, P, CIC y textura se realizó mediante métodos descritos. La fracción total de cada metal se obtuvo mediante digestión por microondas con HNO₃ y HCl. El tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio, se determinó dejando el suelo con la solución del metal a diferentes tiempos (3, 6, 12, 24, 48 y 72 horas). El proceso de adsorción se realizó mediante un experimento en batch, mezclando diferentes alícuotas de solución del metal con solución equilibrante (KNO₃) 0,1 M para luego determinar el tipo de isoterma que describe el comportamiento de adsorción. La desorción se hizo a partir de la solución 50/50 metal/solución equilibrante, mediante la extracción con KNO₃ 0,1 M. Los metales en las diferentes muestras de suelo y la fracción total en el suelo fueron determinados por EAA.

El pH del suelo Alhué es moderadamente ácido mientras que el del suelo Nueva Braunau tiene un pH muy fuertemente ácido; ambos suelos presentan valores de CE correspondiente a suelos no salinos y una textura franco arenosa, con porcentajes de arena y limo similares, diferenciándose particularmente por el contenido de arcilla que en el suelo Alhué es mayor. El suelo Alhué tiene una CIC con valores bajos, mientras que los para el suelo Nueva Braunau se encuentran en el rango medio. Con respecto a la fertilidad del suelo, el suelo Nueva Braunau resultó tener mayor COT, mayor porcentaje de MO, P soluble y N total en relación con el suelo Alhué. Los resultados permiten establecer que el suelo Nueva Braunau es más fértil que el suelo Alhué.

En cuanto al estudio de los metales Cu, Mn, Pb y Zn en los suelos, la distribución de la fracción total de los metales en orden decreciente según su concentración es en el suelo Alhué: $Mn > Pb > Cu > Zn$ y en el suelo Nueva Braunau: $Mn > Pb > Zn > Cu$. Se determinó que el tiempo de contacto en el cual los metales alcanzan el equilibrio con el suelo es a las 48 horas para ambos suelos, ajustando adecuadamente con el modelo de Elovich.

Las isotermas de adsorción permiten describir capacidad de retención de los metales por los componentes del suelo, debido a ello, es que resulta importante conocer el tipo de adsorción que presenta el suelo para determinar la movilidad de los metales pesados en él, ya que de esto depende la lixiviación del metal. La adsorción se calcula con el coeficiente de distribución (K_d), que indica la capacidad que posee un suelo para retener un contaminante que puede ser removido a la fase líquida. El K_d permite comparar la capacidad de adsorción de diferentes materiales adsorbentes, pero no es un valor constante y varía de acuerdo a las propiedades del suelo, por esta razón es que se normaliza de acuerdo al CO contenido en el suelo estudiado (K_{oc}). De acuerdo a los valores de K_d y K_{oc} de los metales, se logró determinar que la fracción orgánica del suelo, no afecta el orden de retención de los metales, ya que este se mantuvo. El orden decreciente de adsorción es en el suelo Alhué es: $Cu > Zn > Pb > Mn$ y en el suelo Nueva Braunau: $Cu > Pb > Zn > Mn$.

La determinación del tipo de adsorción se realizó a través de la aplicación de modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin. Langmuir describe una adsorción química que se da sobre superficies homogéneas, este modelo determina la saturación de los sitios, permitiendo conocer el punto hasta el que el suelo puede aceptar una carga de metales pesados sin movilizarlos, ya sea por difusión o lixiviación; entre los metales estudiados, Cu ajustó de acuerdo al modelo Langmuir en ambos suelos. El modelo de Freundlich representa adsorción física que se da en superficies heterogéneas, y permite conocer la capacidad de cada suelo para adsorber metales agregados; para este modelo, los metales que ajustaron de manera lineal fueron Cu y Zn en ambos suelos. El modelo de Temkin permite determinar si se trata de una adsorción química o una

adsorción física en base al valor de la Constante de Temkin (B), que corresponde a la pendiente de la ecuación, la cual si es $< 8 \text{ kJmol}^{-1}$ describirá proceso de quimisorción en donde la interacción adsorbato adsorbente es fuerte, de lo contrario corresponderá a procesos de fisisorción; con este modelo no se encontró ajuste de los metales en ambos suelos, a pesar de que su pendiente indicaría procesos de quimisorción. Ninguno de los modelos aplicados logró describir adecuadamente el tipo de adsorción existente de los metales Mn y Pb en los suelos estudiados, probablemente porque poseen características fisicoquímicas más complejas, que requieren el uso de otros modelos.

El estudio de desorción de los metales, explica la tendencia del metal a ser extraído de los compartimientos del suelo, adquiriendo movilidad, aumentando así la biodisponibilidad y posible lixiviación. Los resultados de desorción son: suelo Alhué: $\text{Pb} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$ y suelo Nueva Braunau: $\text{Mn} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu}$; estos son consistentes con los resultados obtenidos en la adsorción para Cu y Zn y con características fisicoquímicas de Mn y Pb como radio iónico, esfera de hidratación y forma química en la que se presenta a pH con tendencia ácida.

Este seminario permitió determinar que a pesar de que los suelos estudiados poseen características fisicoquímicas diferentes, muestran comportamientos de adsorción/desorción similares, encontrando que de las características analizadas, es el pH y el porcentaje el contenido y de arcillas, los que más influyeron en la adsorción de metales. El suelo Alhué, con pH y contenido de arcillas mayor que el suelo Nueva Braunau, obtuvo valores más altos en los coeficientes de los modelos que determinan la capacidad de ser adsorbidos y retenidos por el suelo. A partir de los resultados de adsorción/desorción en ambos suelos, Cu no sería un potencial contaminante del suelo, ya que fue el más adsorbido y no se detectó desorción, por lo que no tendría la posibilidad de lixiviar y ser movilizado a través del mismo suelo otros componentes ambientales, como por ejemplo otros suelos o hacia aguas subterráneas, mientras que el Mn si lo sería, dado que fue el menos adsorbido y el más desorbido. Con respecto a Pb y Zn, pueden lixiviar y moverse hacia otros componentes ambientales, pero en menor magnitud que Mn.

ABSTRACT

The study of the adsorption/desorption processes of heavy metals in soils is crucial for the proposal of effective strategies of mitigation, reduction or elimination of these in natural systems. In this seminar we present a study of the adsorption and desorption processes of Cu, Mn, Pb and Zn in two Chilean soils: Alhué (VI Region) and Nueva Braunau (X Region), both of volcanic origin and agricultural use. These soils were used because they belong to different zones (central and south of Chile) and are expected to have different characteristics.

Samples of the soils studied were dried and screened according to the fraction required (< 2 mm or $< 0,63$ mm). The physicochemical characterization: pH, CE, MO, COT, N, P, CIC and texture was performed by described methods. The total fraction of each metal was obtained by microwave digestion with HNO_3 and HCl. The contact time required to reach equilibrium was determined by leaving the soil with the metal solution at different times (3, 6, 12, 24, 48 and 72 hours). The adsorption process was performed by a batch experiment, mixing different aliquots of solution of the metal with equilibrating solution (KNO_3) 0,1 M and then determining the type of isotherm that describes the adsorption behavior. The desorption was made from the 50/50 metal/equilibration solution, by extraction with 0,1 M KNO_3 . The metals in the different soil samples and the total fraction in the soil were determined by EAA.

The pH of Alhué soil is moderately acid while that of New Braunau soil has a very strongly acidic pH. Both soils have EC values corresponding to non-saline soils and a sandy loam texture, with similar sand and silt percentages, being particularly differentiated by the clay content that is higher in the Alhué soil. The Alhué soil has a low-value CIC, while the Nueva Braunau soil is in the middle range. With respect to soil fertility, the Nueva Braunau soil was found to have higher TOC, higher percentage of OM, soluble P and total N in relation to Alhué soil. The results allow us to establish that the Nueva Braunau soil is more fertile than the Alhué soil.

As for the study of metals Cu, Mn, Pb and Zn in soils, the distribution of the total fraction of the metals in decreasing order according to their concentration is in the soil Alhué: $Mn > Pb > Cu > Zn$ and in the soil New Braunau: $Mn > Pb > Zn > Cu$. It was determined that the contact time at which the metals reach equilibrium with the soil is at 48 hours for both soils, adjusting adequately with the Elovich model.

The adsorption isotherms allow to describe the retention capacity of the metals by the soil components, due to it, is that it is important to know the type of adsorption that the soil presents to determine the mobility of the heavy metals in it, since this depends on the leaching of the metal. Adsorption is calculated with the distribution coefficient (Kd), which indicates the ability of a soil to retain a contaminant that can be removed to the liquid phase. The Kd allows to compare the adsorption capacity of different adsorbent materials, but it is not a constant value and varies according to the soil properties, for this reason it is normalized according to the CO content in the studied soil (Koc). According to the values of Kd and Koc of the metals, it was possible to determine that the organic fraction of the soil, does not affect the order of retention of the metals, since this one was maintained. The decreasing order of adsorption is in the Alhué soil: $Cu > Zn > Pb > Mn$ and in the soil New Braunau: $Cu > Pb > Zn > Mn$.

The determination of adsorption type was carried out through the application of Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption models. Langmuir describes a chemical adsorption that occurs on homogeneous surfaces, this model determines the saturation of the sites, allowing to know the point until the soil can accept a load of heavy metals without mobilizing them, either by diffusion or leaching. Among the studied metals, Cu adjusted according to the Langmuir model in both soils. The Freundlich model represents physical adsorption that occurs in heterogeneous surfaces, and allows to know the ability of each soil to adsorb aggregate metals. For this model, the metals that adjusted linearly were Cu and Zn in both soils. The Temkin model allows to determine if it is a chemical adsorption or a physical adsorption based on the value of the Temkin Counter (B), which corresponds to the slope of the equation, which if $< 8 \text{ kJmol}^{-1}$ will describe the process of chemisorption in which the adsorbent adsorbate interaction is

strong, otherwise it will correspond to physisorption processes. With this model no adjustment of the metals was found in both soils, although its slope would indicate processes of chemisorption. None of the models applied adequately described the type of adsorption of metals Mn and Pb in the soils studied, probably because they have more complex physicochemical characteristics, which require the use of other models.

The study of desorption of metals explains the tendency of the metal to be extracted from the soil compartments, acquiring mobility, thus increasing the bioavailability and possible leaching. The desorption results are: Alhué soil: $Pb > Mn > Zn > Cu$ and soil New Braunau: $Mn > Pb > Zn > Cu$. These are consistent with the results obtained in adsorption for Cu and Zn and with physicochemical characteristics of Mn and Pb as ionic radius, sphere of hydration and chemical form in which it is presented at pH with acid tendency.

This seminar allowed to determine that although the studied soils have different physicochemical characteristics, they show similar adsorption/desorption behavior, finding that of the analyzed characteristics, it is the pH and the percentage the content and of clays, which most influenced the adsorption of metals. Alhué soil, with pH and clay content higher than the Nueva Braunau soil, obtained higher values in the coefficients of the models that determine the capacity to be adsorbed, and retained by the soil. From the adsorption/desorption results in both soils, Cu would not be a potential contaminant of the soil, since it was the most adsorbed and no desorption was detected, so it would not have the possibility of leaching and be mobilized through the same soil other environmental components, such as other soils or groundwater, while the Mn would be, since it was the least adsorbed and the most desorbido. With respect to Pb and Zn, they can leach and mobilize towards other environmental components, but to a lesser extent than Mn.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Aspectos Generales.

1.1.1 Características del Suelo.

El suelo es la parte más superficial de la litósfera, se encuentra formado a través de un conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos sobre el medio rocoso original (meteorización), constituye el soporte material para el desarrollo de organismos vivos; es tridimensional y variable en el espacio y el tiempo. Corresponde a un agregado de minerales no consolidados y de partículas orgánicas producidas por la acción combinada del viento, el agua y los procesos de degradación orgánica. Los constituyentes minerales (inorgánicos) de los suelos normalmente están compuestos de pequeños fragmentos de roca y minerales de varias clases. Las clases más importantes de partículas inorgánicas con fracción < 2 mm en el suelo son: arena, limo y arcilla.

El suelo es un recurso natural limitado que puede deteriorarse con un mal manejo; su formación implica miles o millones de años. Los suelos son expresiones naturales del entorno en el que se constituyeron. De acuerdo a lo anterior, es que se han reconocido cinco factores principales que influyen en la formación del suelo: material parental, clima, factores biológicos, topografía y tiempo. Todos estos factores dan como resultado que el suelo este constituido de tres fases que se corresponden con los estados de la materia: sólida, líquida y gaseosa, donde se encuentran minerales, materia orgánica, microorganismos, flora, fauna, aire y agua entre sus constituyentes. El suelo es esencial para la vida, es por ello que es uno de los recursos naturales más importantes, de ahí la necesidad de mantener su calidad estableciendo un equilibrio entre prácticas agrícolas adecuadas en la producción de alimentos y cuidado del mismo.

Entre las propiedades del suelo relacionadas con el entorno ambiental, se encuentran su poder de amortiguación (inerticidad frente a cambios de pH) y de depuración (posibilidad de inmovilizar sustancias químicas), esto depende

principalmente del contenido y tipo de arcillas y materia orgánica, siendo estas diferentes para cada suelo. Por ejemplo, se ha encontrado que la materia orgánica forma complejos con metales (complejo órgano-metálicos). Por otro lado es conocido que las arcillas pueden interactuar con metales mediante el proceso denominado capacidad de intercambio catiónico (CIC).

La salud de un ecosistema en el suelo, hace alusión a la habilidad de éste para mantener la productividad en el tiempo y bajo modificaciones agroecológicas que pueden surgir a través de: cambios climáticos, económicos, elección de cultivos, entre otros, lo que permite tener respuesta a situaciones de estrés y recobrar el equilibrio después de haber sido perturbado (Conti, M., 2009).

1.1.2 Suelos de uso agrícola.

Las propiedades y características de los suelos agrícolas y las condiciones ambientales imperantes afectan las propiedades fisicoquímicas de las sustancias almacenadas y condicionan su capacidad amortiguadora hasta un punto tal que llegan a comportarse como sustancias tóxicas o contaminantes, lo cual a su vez afecta la sostenibilidad y la preservación de los ecosistemas y la biodiversidad (Valladares, G.S. y col, 2009).

Debido a las necesidades tecnológicas de la agricultura moderna y a los cambios en los patrones de uso del suelo, las diferentes prácticas agronómicas se han centrado en el aumento de la productividad, el control de plagas y enfermedades. Para ello se han empleado productos fitosanitarios con consecuencias positivas para el rendimiento de los cultivos. Sin embargo, debido a su uso indiscriminado han acelerado la incorporación de diferentes sustancias que contienen metales pesados, los cuales pueden llegar a ser tóxicos para los cultivos, degradar los suelos, disminuir la biodiversidad y contaminar los cuerpos de agua (Mico, C., 2005; Diez, M., 2006).

El interés ambiental por los metales pesados en suelos agrícolas está relacionado con su carácter acumulativo, su persistencia, su capacidad de inadvertida acumulación en el perfil del suelo hasta concentraciones tóxicas y su interacción con diferentes

propiedades del suelo que determinan su acumulación, movilidad y biodisponibilidad hacia otros componentes del ecosistema (Alloway, B.J., 1995). La biodisponibilidad es el grado de libertad en que se encuentra un elemento o compuesto de una fuente potencial para ser capturado por un organismo.

1.1.3 Metales pesados.

En la actualidad, no existe una definición universal sobre los metales pesados, sin embargo, se considera que son aquellos elementos que presentan una densidad $\geq 5 \text{ mgL}^{-1}$, son tóxicos en concentraciones pequeñas, y presentan un número atómico mayor a 20, excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos. La abundancia de los metales pesados en la corteza terrestre no supera el 0,01%, por esto en algunas ocasiones se les denomina metales trazas.

Es posible clasificar los metales pesados en dos grandes grupos: **esenciales** y **no esenciales**. En el primero se destacan los oligoelementos o micronutrientes, los cuales son requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por las plantas y animales, debido a que permiten completar el ciclo de vida de los organismos. Sin embargo, cuando estos elementos traza superan un cierto umbral se vuelven tóxicos. En este grupo se encuentra: Cobalto (Co), Cromo (Cr), Cobre (Cu), Hierro (Fe), Níquel (Ni) y Zinc (Zn).

El segundo grupo son aquellos que carecen de función biológica, puesto que su presencia en cantidades mínimas en los seres vivos, incluidos los seres humanos, llegan a causar graves disfunciones orgánicas, además resultan ser altamente tóxicos y pueden acumularse en los organismos vivos. A esta categoría pertenecen: Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), Plata (Ag), Arsénico (As) y Plomo (Pb) (Moolenaar, S.W. y col, 1997). El As no es considerado un metal pesado, sino que un **metaloides**, sin embargo, a menudo se incluye en esta clasificación.

En la Tabla 1, se muestran las principales características de algunos metales.

Tabla 1.- Propiedades de algunos metales pesados (Micó, C., 2005).

Metal	Densidad (gcm ⁻³)	Nº Atómico	Concentración referencial Suelos (mgkg ⁻¹)	Esencial para	Tóxico para
Cd	8,7	48	0,35	-	A, P, H
Co	8,9	27	8	A, P, H	A, P, H
Cr	7,2	24	40	A, H	P, H
Cu	8,9	29	30	A, P, H	P
Fe	7,9	26	25x10 ³	A, P, H	H
Mn	7,4	25	1000	A, P, H	P
Ni	8,9	28	20	A, P, H	A, P, H
Pb	11,3	82	20	-	A, P, H
Zn	7,1	30	20	A, P, H	P

A: Animales; P: Plantas; H: Humanos.

La distribución de los metales pesados en los perfiles del suelo, así como su disponibilidad está controlada por las propiedades intrínsecas del metal y las características de los suelos (Colombo, L.D. y col., 1998). Los metales tienden a acumularse en la superficie del suelo quedando accesibles para ser asimilado por las plantas (Baird, C., 1999).

Las plantas cultivadas en suelos contaminados absorben en general más oligoelementos y la concentración de éstos en los tejidos vegetales está a menudo directamente relacionada con su abundancia en los suelos, y especialmente en la solución del suelo; concentraciones excesivas de metales en el suelo podrían impactar la seguridad de la producción de cultivos y la salud del medio ambiente, ya que estos se mueven a través de la cadena alimenticia mediante el consumo de plantas por animales y estos a su vez por humanos (Gulson, B.L. y col., 1996).

Los metales acumulados en la superficie del suelo se pueden perder lentamente mediante la lixiviación, asimilación por las plantas, escorrentía y la erosión.

1.1.3.1 Origen de los metales pesados en el suelo.

Los metales pesados pueden ser de naturaleza geogénica, es decir que provienen de procesos naturales de meteorización de las rocas y de ciclos biogeoquímicos, entre estos se encuentran erupciones volcánicas y disolución por aguas lluvias entre otras; o pueden ser de origen antropogénico, que derivan de actividades industriales, mineras y agrícolas. La procedencia de los últimos, puede convertirlos en contaminantes potenciales para el agua, aire y suelo. En el esquema de la Figura 1 se muestran las fuentes más importantes de los metales pesados en el suelo.

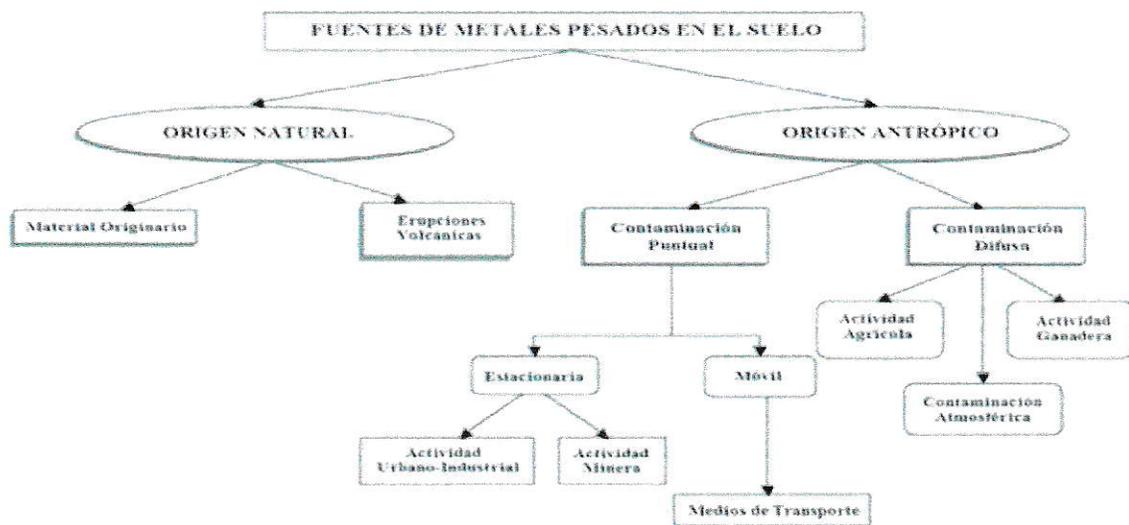


Figura 1.- Principales fuentes de metales pesados en el suelo (Micó, C., 2005).

Los metales pesados presentes en el suelo se pueden encontrar en siete formas diferentes en función de su origen, de las características del metal, de las propiedades edáficas y de las condiciones ambientales. Estas formas son:

- En la solución del suelo como metal libre, formando complejos o asociados a coloides móviles.
- En las posiciones de intercambio de los constituyentes inorgánicos del suelo.
- Adsorbidos específicamente a los constituyentes inorgánicos.
- Adsorbidos a la materia orgánica insoluble.
- Precipitados en forma de carbonatos, fosfatos, hidróxidos, entre otros.
- En la estructura de los minerales secundarios.
- En la estructura de los minerales primarios.

Los metales pesados que han sido introducidos a través de las actividades humanas suelen encontrarse en las cinco primeras formas, mientras que los metales pesados de origen natural pueden presentarse en cualquiera de las formas mencionadas, relacionados con la formación y evolución del suelo. En ambos casos, la solución del suelo y las reacciones de equilibrio entre las diferentes fracciones representan los factores más importantes que determinan el comportamiento y la movilidad de estos metales.

En la Tabla 2, se muestra las principales fuentes antropogénicas que aportan metales pesados en suelos.

Tabla 2.- Principales fuentes antropogénicas de contaminación por metales pesados en suelos europeos (Keller, C. y col, 1992).

Fuente	Cd	Cu	Pb	Zn
Deposición atmosférica	+	+	+++	+
Plaguicidas	-	+ / +++	-	+ / +++
Estiércol y purines	+	++	+	++
Fertilizantes minerales (principalmente fosfatos)	+++	+ / +++	+	+
Lodos de aguas residuales	+ / +++	+ / +++	+ / +++	+ / +++

-: Sin aporte; +: aporte bajo; ++: aporte moderado; +++: aporte alto.

Sería importante contar con esta información con más metales en suelos chilenos, en especial, por los aportes generados en las minerías.

Para los suelos estudiados en este trabajo, las fuentes antropogénicas que podrían aportar los metales pesados Cd, Cu Ni y Zn considerando su ubicación, condiciones climáticas y uso, serían: Plaguicidas, Estiércol y/o purines y fertilizantes.

1.1.3.2 Metales pesados en suelos agrícolas.

Los metales pesados en suelos agrícolas generalmente aparecen de forma natural en bajas concentraciones y presentan una gran variabilidad debido a la composición del material parental y los procesos de formación y evolución del suelo, de modo que su

presencia puede no ser, en principio, un indicativo de contaminación antrópica. Sin embargo, estas concentraciones se pueden modificar e incrementar por diversas prácticas agronómicas, como la aplicación de fertilizantes minerales y agroquímicos, fertilizantes orgánicos de origen animal o vegetal, enmiendas orgánicas, lodos de plantas de tratamiento y aguas residuales domésticas utilizadas para riego, que constituyen las principales fuentes de estos metales. Las prácticas agrícolas pueden modificar los ciclos biogeoquímico de estos elementos (Figura 2).

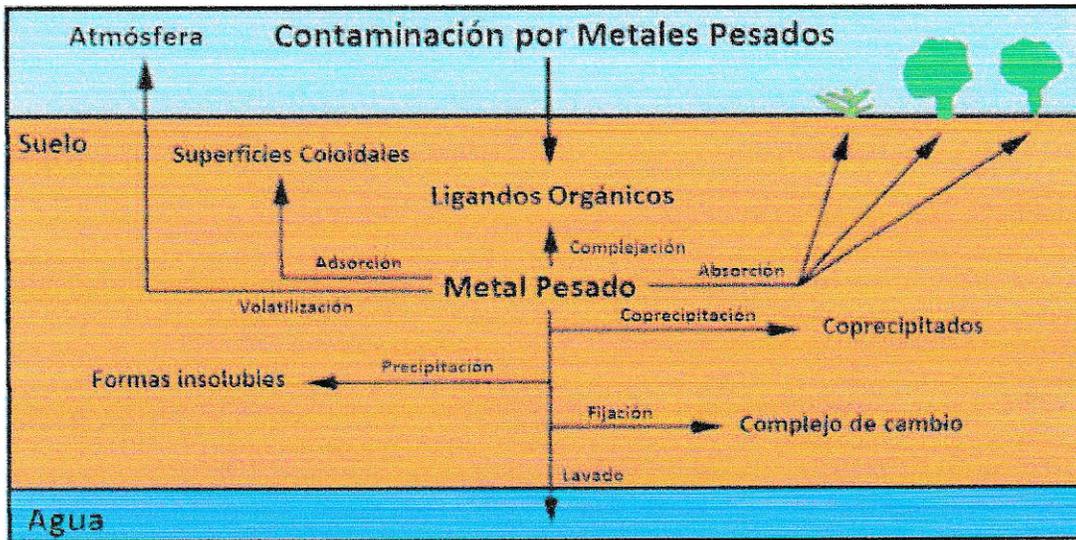


Figura 2.- Diagrama de metales pesados en sistema agrario (Yagnentkovsky, N., 2011).

Para que se produzca extracción de metales por las plantas, estos deben estar **biodisponibles**. La interacción entre los distintos procesos como intercambio catiónico, adsorción/desorción, precipitación/disolución y formación de complejos, afectan la distribución de los metales entre la solución suelo y la fase sólida, siendo responsables de su movilidad y biodisponibilidad.

La biodisponibilidad, movilidad de los metales en los suelos, y su posterior lixiviación hacia aguas subterráneas, depende de sus características físico- químicas como pH, conductividad eléctrica, textura, materia orgánica, carbono orgánico total, fósforo disponible, determinación de nitrógeno, presencia de aniones y la capacidad de intercambio catiónico (Rieuwerts, J.S., 1998).

1.1.3.3 Características de algunos metales pesados.

- ✦ **Cu:** Metal de transición de color pardo rojizo, brillante, dúctil y maleable, resistente a la corrosión y es un buen conductor de electricidad y calor. Se encuentra como fuente natural como sulfuro de cobre (CuS_2), calcopirita (CuFeS_2) y a través de drenaje de minas. En cuanto a la fuente antropogénica, se obtiene a partir de actividades de minería, industrias, tratamiento de maderas, pirometalúrgica, plaguicidas, entre otros (Prasanna, Y. y col., 2010; Gamze, N., y col., 2011). A nivel biológico, las sales de cobre tienen efectos astringentes, con desnaturalización de proteínas y efecto irritante. También posee propiedades fungicidas. En cuanto a la toxicología, la exposición a cobre provoca un aumento rápido en un periodo de 6 a 12 horas, en las concentraciones tisulares (Tapia, R., 1990).
- ✦ **Mn:** Es un metal duro, de color blanco, refractario y muy reactivo. En mucho de sus estados tiende a formar compuestos muy coloridos. Es el duodécimo elemento más abundante en la corteza terrestre, se encuentra en forma de menas, siendo la principal la pirolusita (MnO_2), también se presenta como, psilomelana ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), braunita ($3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$), rodocrosita (MnCO_3), entre otros (Lenntech 2012). El manganeso es un oligoelemento, por lo que es esencial para todas las formas de vida; es necesario en el metabolismo de la mayoría de los seres vivos del suelo, especialmente para el crecimiento de muchas plantas (Chamorro, A.F. y col., 2012).

A pesar de que el manganeso es un componente esencial en nuestro organismo, la inhalación excesiva y prolongada de partículas de Mn puede causar alteraciones en el sistema nervioso central, en el sistema respiratorio, en el hígado, en el sistema cardiovascular, entre otros.

✦ **Pb:** Es un metal sólido de color gris azulado, blando, maleable, dúctil, de elevada densidad y mal conductor de la electricidad. Se encuentra principalmente en la galena (mineral del grupo de los sulfuros), de donde se extrae. Es uno de los elementos metálicos más estudiados, debido a que es tóxico por ingestión y por inhalación. No se encuentra comúnmente en su estado elemental, sino que como sulfuro de plomo (PbS); otros minerales de plomo son cerusita (PbCO_3), anglesita (PbSO_4), piromorfita ($\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$), vanadinita ($\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$), entre otros. El plomo no posee función biológica; pero si posee efectos biológicos, los cuales al igual que las sales de cobre, las sales de plomo tienen efectos astringentes, con desnaturalización de proteínas y efecto irritante. En cuanto a la toxicología el plomo es transportado por la albúmina a nivel plasmático, éste se moviliza unido al glóbulo rojo (Tapia, R., 1990).

✦ **Zn:** Es un elemento puro, esencial y beneficioso a bajas concentraciones para el crecimiento humano, es de color blanco azulado. Es lustroso, moderadamente duro, es dúctil y maleable, pudiéndose enrollar y tensar. Es uno de los elementos menos comunes y forma parte de la corteza terrestre en un 0,012%. Su principal mineral es la blenda (ZnS) y marmatita ($(\text{ZnFe})\text{S}$). El zinc es un nutriente esencial para el desarrollo y sostenibilidad de plantas y demás organismos vivos (Chamorro, A.F., y col., 2012). Los efectos biológicos de las sales de zinc al igual que las del cobre y plomo, es que tienen efectos astringentes, con desnaturalización de proteínas y efecto irritante. Con respecto a la toxicología del zinc al igual que el cobre, la exposición a zinc provoca un aumento rápido en un periodo de 6 a 12 horas, en las concentraciones tisulares. El zinc induce su síntesis a nivel hepático. (Tapia, R., 1990).

1.1.4 Impacto Ambiental.

El suelo no es solamente un receptor geoquímico para los contaminantes sino que también actúa como un regulador natural que controla el transporte de elementos químicos y sustancias a la atmósfera, hidrósfera y biota.

La contaminación de un suelo ocurre cuando un elemento o sustancia está presente en concentraciones mayores que la natural ("Blackground" o línea base) como un resultado de la actividad humana y tiene un efecto negativo sobre el ambiente y sus componentes. Sin embargo, puede haber suelos que su línea base natural ya se encuentre alterada, lo cual no permitiría establecer un parámetro para determinar cuán contaminado podría estar el suelo, por causas antrópicas. Es por dicha razón que se ha modificado el concepto para determinar si un suelo se encuentra contaminado y en qué grado; en el cual los suelos no se consideran contaminados a menos que exista una concentración umbral que empiece a afectar los procesos biológicos. La Unión Europea ha propuesto las directivas de Kelley (Tabla 3), para clasificar los suelos según grado de contaminación por metales pesados y establece cinco categorías (E.C, 2003):

- 1) No contaminado.
- 2) Contaminación ligera.
- 3) Contaminación.
- 4) Contaminación alta.
- 5) Contaminación inusualmente alta.

Tabla 3.- Referencias de Kelley para la clasificación de suelos contaminados en (mgkg⁻¹).

Parámetro	Valores típicos para suelos no contaminados	Contaminación ligera	Contaminación	Contaminación alta	Contaminación inusualmente alta
mgkg ⁻¹ suelo seco					
pH (ácido)	6 - 7	5 - 6	4 - 5	2 - 4	< 2
pH alcalino	7 - 8	8 - 9	9 - 10	10 - 12	> 12
Arsénico (As)	0 - 30	30 - 50	50 - 100	100 - 500	> 500
Cadmio (Cd)	0 - 1	1 - 3	3 - 10	10 - 50	> 50
Cromo (Cr)	0 - 100	100 - 200	200 - 500	500 - 2500	> 2500
Cobre disponible (Cu)	0 - 100	100 - 200	200 - 500	500 - 2500	> 2500
Plomo (Pb)	0 - 500	500 - 1000	1000 - 2000	2000 - 1%	> 1%
Plomo disponible (Pb)	0 - 200	200 - 500	500 - 1000	1000 - 5000	> 5000
Manganeso (Mn)	0 - 500	500 - 1000	1000 - 2000	2000 - 1%	> 1%
Niquel disponible (Ni)	0 - 20	20 - 50	50 - 200	200 - 1000	> 1000
Zinc disponible (Zn)	0 - 250	250 - 500	500 - 1000	1000 - 5000	> 5000

Como se ha indicado anteriormente una de las características más importantes de los metales pesados es su persistencia, lo que lleva a que ellos se puedan trasladar a través de los diferentes componentes de la trama trófica y además bioacumularse. En la Tabla 4, se muestra el tiempo de residencia de algunos metales en el suelo.

Tabla 4.- Tiempo de residencia de algunos metales pesados en el suelo (Bowen, H.J.M., 1980).

Metal	Tiempo de residencia (años)
Ni	1000 a 3000
Cu	1000 a 3000
Zn	1000 a 3000
Se	1000 a 3000
Cd	75 a 380
Hg	500 a 1000
Pb	1000 a 3000

El efecto de los metales pesados en la vida de los microorganismos del suelo y en los principales procesos biológicos como la degradación de la materia orgánica, fijación de nitrógeno, respiración es de consideración. Los microorganismos son más sensibles al estrés por metales pesados que los animales del suelo o plantas (Giller, K. y col, 1998).

La mayor parte del riesgo ecológico se asocia con los metales pesados que se encuentran biológicamente disponibles para la absorción. Los metales pesados no son degradados en los suelos. El riesgo para la salud humana y de los ecosistemas depende de la solubilidad y biodisponibilidad del metal en el suelo, por ende, la inmovilización química de estos contaminantes reduciría el riesgo ecológico (Basta, N.T., 2004). La acumulación de metales pesados en suelos agrícolas es un riesgo para la vida de los organismos y la salud humana, sus efectos negativos dependen de la concentración del metal y las propiedades específicas del suelo (Gjoka, F. y col., 2010)

Para evaluar el impacto ambiental de estas sustancias contaminantes, durante muchos años se han realizado investigaciones sobre esta problemática y su correlación con los niveles encontrados en condiciones normales, lo que ha permitido la identificación de suelos contaminados a partir de la identificación de criterios de umbral de contaminación. Estos han permitido diferenciar entre las concentraciones de estos elementos en un suelo natural y uno alterado por la actividad antropogénica, su nivel de riesgo, a quien afecta, el nivel de tolerancia y las prioridades de recuperación (Castillo, M., y col., 2002).

1.1.5 Proceso de adsorción.

El proceso de **adsorción** corresponde a un fenómeno mediante el cual se extrae una especie desde una fase y se concentra sobre la superficie de otra, generalmente una fase sólida (Fassbender y Bornemisza, 1987). En suelos, este proceso se atribuye a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato (especie química presente en la solución suelo). Las interacciones que se presentan pueden ser de dos tipos, adsorciones físicas o fisisorción y adsorciones químicas o quimisorción.

La **adsorción física**, resulta de las fuerzas de atracción secundarias (débiles) que se dan entre las partículas, dentro de las que se encuentran las fuerzas de Van der Waals y las interacciones dipolo-dipolo como los puentes de Hidrógeno (Fisorción energía $< -25 \text{ kJmol}^{-1}$) (Atkins, P.W., 1999).

Por otro lado la **quimisorción** se caracteriza por la formación de enlaces químicos. Esta interacción se traduce en una interacción química entre el adsorbato y el adsorbente, la cual puede ser de tipo electrostático (Quimisorción energía $> -40 \text{ kJmol}^{-1}$) (Atkins, P.W., 1999).

El fenómeno de adsorción generalmente se describe mediante curvas denominadas **isotermas de adsorción** que representan la cantidad de compuesto adsorbido por gramo de suelo en función de la concentración en el equilibrio del adsorbato a una temperatura constante (Rodríguez R. y col. 2009). El proceso de adsorción de los solutos puede ser favorable o no, descrito de manera general en la Figura 3.

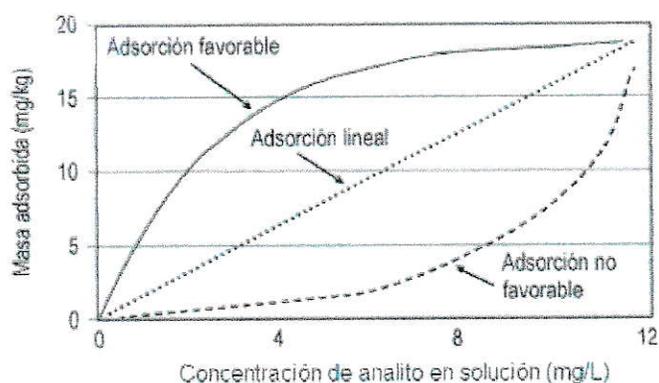


Figura 3.- Tipos generales de isotermas de adsorción

La adsorción depende de una interacción favorable (“afinidad”) entre una sustancia (adsorbato) y una superficie (adsorbente). Por ejemplo, cuando una molécula, de un gas, se adsorbe sobre la superficie de un sólido, se produce una disminución en los grados de libertad de los cuales la molécula dispone por lo que se reduce la entropía. Si el proceso de adsorción ha de ser favorable, el cambio de entalpía tiene que ser negativo. Por esta razón, todos los procesos de adsorción son exotérmicos. Cuando la isoterma es



lineal, no cambia la superficie de adsorción, mientras que, cuando es no favorable esa “afinidad” no se observa.

1.1.5.1 Parámetros que determinan la adsorción.

El grado de los procesos de adsorción depende de algunas características del suelo como pH, contenido de materia orgánica, tipo y porcentaje de arcillas, de la naturaleza del metal y la competencia con otros metales (Kerndorf, H. y col., 1980). También existen otras propiedades influyentes del suelo en los procesos de adsorción como, contenido de carbonato y capacidad de intercambio catiónico (Gomes, P.C. y col., 2001; Vega, F.A. y col., 2006)

Por ejemplo, tanto Cu como Pb son más solubles en suelos con pH ácido que básico; su movilidad y biodisponibilidad en suelos ácidos dependerá principalmente de la capacidad de los componentes sólidos del suelo para capturar e inmovilizar el metal en diferentes formas. En general la capacidad de adsorción se incrementa con el aumento de pH, al igual que con la materia orgánica, que tiende a adsorber más metal a medida que el pH se eleva (Tessier, A., y col., 1989; Kooner, Z.S., 1993).

1.1.5.2 Parámetros de adsorción K_d y K_{oc} .

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



Generalmente, la adsorción se define por el **constante de distribución** de las concentraciones (Ecuación 2):

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

Donde C_s es la concentración analítica del ión sorbido en la fase sólida y C_e es la concentración analítica del adsorbato en la solución. K_d representa la afinidad de la adsorción del metal por la fase sólida del suelo, por lo tanto indica la capacidad de un suelo para retener un contaminante y que puede llegar a ser removido a la fase líquida.

Dicho coeficiente resulta de gran utilidad para comparar la capacidad de adsorción de diferentes materiales adsorbentes para un elemento en particular.

El concepto de K_d requiere que se cumplan dos condiciones:

- ✦ Existe una infinita oferta de sitios de adsorción en la superficie de los sólidos ($\equiv\text{SOH} \gg \equiv\text{SOHR}$).
- ✦ Todas las superficies del adsorbente tienen igual afinidad para las diferentes especies químicas del adsorbato.

El valor de K_d no es constante y varía considerablemente en función de las propiedades del suelo estudiado (Beltrán, J., y col, 1995). Debido a ello, es que se utiliza una forma que permite normalizar los valores de la constante de distribución que es en base al contenido de carbono orgánico del suelo, para obtener una **constante de adsorción** K_{oc} , aplicable a todo tipo de suelo (Ecuación 3).

$$K_{oc} = \frac{K_d \cdot 100}{\%CO} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Este parámetro fisicoquímico es una medida de la tendencia de un compuesto orgánico para ser adsorbido (retenido) por un suelo.

1.1.6 Desorción.

La **desorción** es un fenómeno que se produce cuando los sitios de intercambio (o activos) en el suelo se saturan, o bien existe un lavado de este, lo que provoca que el metal quede biodisponible y además tenga libertad para moverse a través del suelo, hecho que genera un problema, ya que el potencial contaminante puede ser liberado en grandes cantidades hacia otros sistemas, causando la expansión a través de la trama trófica. Cuando esto ocurre, la respuesta o efecto adverso que se presenta en los sistemas biológicos, pueden causar daños a estructuras, funciones, muertes, entre otros, ocasionando un posible problema ambiental.

Debido a este fenómeno es que el proceso de adsorción es fundamental cuando se trata de inmovilizar en el suelo un elemento que podría ser tóxico.

1.1.7 Cinética de adsorción.

Existen varios factores que afectan la rapidez del fenómeno de adsorción, tales como la concentración de los reactivos, la temperatura, la existencia de catalizadores y la superficie de contacto de los reactivos.

En el caso de las organoarcillas, los sitios activos se encuentran en la superficie externa y espacio interlaminar, por lo que, se puede suponer que la velocidad de adsorción depende tanto del transporte externo de masa como del transporte interparticular. En el primer mecanismo las moléculas del soluto se transfieren desde la solución hasta la superficie de la organoarcilla y en el segundo las moléculas se difunden en el espacio interlaminar ocupado por la fase orgánica de la organoarcilla.

1.1.7.1 Modelo cinético de Elovich.

La cinética del proceso de adsorción permite determinar la cantidad de adsorbato que se recupera en un tiempo establecido (Mancheno P, 2009), es por tal razón que se utiliza el modelo cinético de Elovich.

El modelo cinético de Elovich (Turner, N.H., 1975) fue aplicado por muchos años para la interpretación de la quimisorción de un gas por un sólido, siendo sugerida como el mejor procedimiento disponible para describir la cinética de quimisorción.

Este modelo considera un intercambio de especies en la superficie del sólido, donde los sitios activos de adsorbente son heterogéneos. Esto, produce que las Energías de Activación son diferentes, debido a procesos de reacciones de segundo orden. En forma especial este modelo se aplica para establecer el tiempo de contacto en que se logra el equilibrio en la interacción entre un adsorbente y un adsorbato. Su aplicación está determinada por la siguiente ecuación.

$$C_s = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde C_s es la cantidad de adsorbato adsorbido; t es el tiempo en horas; a es la velocidad de adsorción inicial y b es la constante de desorción.

Para determinar si el ajuste realizado mediante el modelo cinético es bueno, se analizan dos parámetros experimentales: $R^2 > 0,8$ y el ARE (error relativo) $< 10\%$, que diferencia entre los valores experimentales y los obtenidos a partir del modelo (Isern Roselló, R. y col, 2011).

1.1.8 Modelos de adsorción.

Los modelos de adsorción en superficies de sólidos que tienen mayor aceptación entre los diferentes investigadores, particularmente en suelos, son los modelos de Langmuir y Freundlich, sin embargo son también los más sencillos, dado que no tienen en cuenta interacciones entre especies adsorbato/adsorbente que otros modelos sí consideran. De acuerdo a estos modelos, las isothermas que describen estos procesos se pueden clasificar en dos tipos (Figura 4).

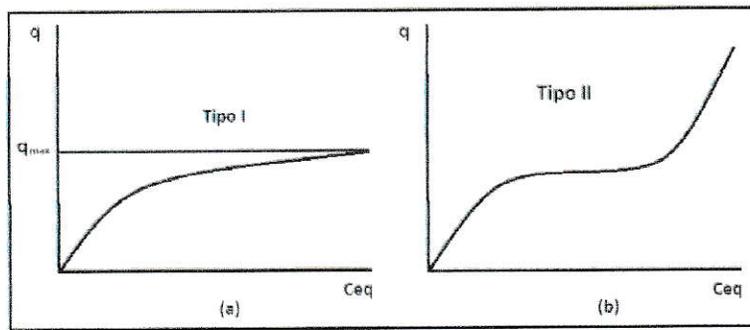


Figura 4.- Isothermas básicas de adsorción; a) Isotherma de Tipo I, b) Isotherma de Tipo II (Chamorro, A.F., 2012).

La isoterma de Tipo I considera la adsorción química del metal a las partículas del suelo, es decir, adsorción en una monocapa, y se estudian a través del modelo de Langmuir, entre otros modelos de mayor complejidad. Por el contrario, las isothermas de Tipo II describen la adsorción en multicapas (fisisorción), que tienen en cuenta interacciones débiles que pueden resultar en una mayor cantidad de metal adsorbido al suelo.

Existen diversos modelos de adsorción, que se utilizan para determinar el tipo de isoterma que posee el analito estudiado, sin embargo hay tres modelos que son los más utilizados en este tipo de estudios, estos son: Langmuir que describe una isoterma de tipo I, Freundlich y Temkin, que describen isothermas de tipo II.

1.1.8.1 Modelo de Langmuir.

El modelo de la isoterma de Langmuir, tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

- Todos los sitios del sólido tienen la misma actividad para la adsorción.
- No hay interacciones entre las moléculas adsorbidas.
- Toda la adsorción se presenta por medio del mismo mecanismo y cada complejo del adsorbente tiene la misma estructura.
- El grado de adsorción, es no más de una capa monomolecular sobre la superficie.

La isoterma de Langmuir es el modelo de adsorción más ampliamente utilizado para describir el equilibrio de una especie sobre una superficie, y en términos prácticos, determina la capacidad máxima de adsorción de una especie en la superficie de un sólido, es decir, el modelo considera que la superficie del material adsorbente (suelo) es termodinámicamente homogénea, y por lo tanto, solamente una molécula de la especie puede ser adsorbida en un sitio, sin presentar interacción entre ellas.

La ecuación del modelo de Langmuir (5) viene dado por:

$$C_s = \frac{Q_0 b C_e}{1 + C_e} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Sin embargo, dicha ecuación corresponde a la forma no linealizada del modelo. La ecuación de Langmuir linealizada, aplicada al sistema en estudio está dada la siguiente ecuación:

$$\frac{C_s}{C_e} = \frac{b}{Q_0} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde C_e es la concentración en el equilibrio; C_s es la concentración adsorbida en el suelo; Q_0 representa un límite de capacidad de adsorción del adsorbente, asumiendo que la superficie está completamente cubierta con el adsorbente; y b es la constante de Langmuir, relacionada con la afinidad de los sitios de enlace de la superficie.

Una característica esencial de la isoterma de Langmuir se encuentra en la constante adimensional denominada factor de separación o parámetro de equilibrio (R_L), definida mediante la expresión de la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_a} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde b es la constante de Langmuir en el equilibrio, y C_a es la concentración agregada del metal en (mgL^{-1}). De R_L se puede inferir la afinidad de la adsorción sobre superficies homogéneas, sus valores se deben encontrar entre 0 – 1 para determinar que una adsorción en monocapa es favorable (Chamorro, A.F., 2012).

1.1.8.2 Modelo de Freundlich.

El modelo de Freundlich (Yuh – Shan y col., 2005) se basa en una adsorción en multicapas sobre superficies heterogéneas, donde los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente la fuerza de enlace decrece logarítmicamente al incrementar la ocupación de sitios de adsorción. Este modelo, permite describir la dinámica del proceso de adsorción mediante la determinación de la proporción entre la concentración adsorbida en la superficie del adsorbato con la concentración de soluto presente en la fase líquida.

La ecuación del modelo de Freundlich (8) está dada por:

$$C_s = K_F C^n \quad (\text{Ecuación 8})$$

Dicha ecuación no está en su forma linealizada. Para el presente trabajo se utilizó la ecuación linealizada que se detalla en la siguiente ecuación:

$$\text{Log}C_s = n_F \text{Log}C_e + \text{Log}K_F \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde C_s es la concentración adsorbida en el suelo; C_e la concentración de adsorbato en el equilibrio; n_F intensidad de adsorción; K_F es la constante de Freundlich e indica la capacidad de adsorción del adsorbente. Este modelo asume que una intensidad de adsorción mayor a 1, describe una adsorción favorable.

1.1.8.3 Modelo de Temkin.

El modelo de isoterma de Temkin asume que el calor de adsorción disminuye linealmente en todas las capas del adsorbente debido a las posibles interacciones adsorbato/adsorbente, y esta adsorción se caracteriza por ser uniforme sobre toda la superficie de contacto. Su aplicación está determinada por la siguiente ecuación.

$$C_s = B \ln A + B \ln C_e \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde C_s es la concentración adsorbida en el suelo; C_e la concentración de adsorbato en el equilibrio; B la **constante de Temkin** (kJmol^{-1}). Cuando la constante B de Temkin es menor a 8 (kJmol^{-1}) indica que existe una interacción no débil entre el

metal y el suelo, por lo tanto la adsorción no se da sobre superficies heterogéneas, es decir, el fenómeno se describe mejor mediante la isoterma denominada Tipo I (Chamorro, A.F., 2012).

Además de determinar el tiempo de contacto o equilibrio con el debido ajuste de la ecuación de Elovich, los modelos Langmuir y Freundlich permiten una comparación en el comportamiento de diversos suelos. Por un lado Langmuir describe en forma cualitativa el proceso de adsorción, determinando la saturación de los sitios y de esta forma se puede conocer hasta donde un suelo podría aceptar una carga de metales pesados sin movilizarlos, ya sea por difusión o por lixiviación. Freundlich por otro lado ayuda a conocer la capacidad de cada suelo de adsorber metales agregados. Por esto, un aporte al conocimiento de los suelos consiste en conocer cuáles son las características del suelo que participan directamente en este proceso y además cómo la naturaleza de los metales influye en este comportamiento.

1.2 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA).

La espectroscopia de absorción atómica es un método instrumental basado en la atomización de un elemento químico determinado (analito) a partir de una matriz líquida. Comúnmente se utiliza un nebulizador con el fin de crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La temperatura de la llama es lo suficientemente baja para que la llama de por sí no excite los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos de ésta, es realizada por una lámpara de cátodo hueco que debe contener el mismo elemento a analizar, la cual que emite una radiación específica a una determinada longitud de onda (según el elemento) capaz de atomizar los analitos. La radiación absorbida por la muestra es registrada por el monocromador y el detector, los que finalmente envían la señal al computador.

En la Figura 5, se presenta el esquema de funcionamiento del equipo de absorción atómica.

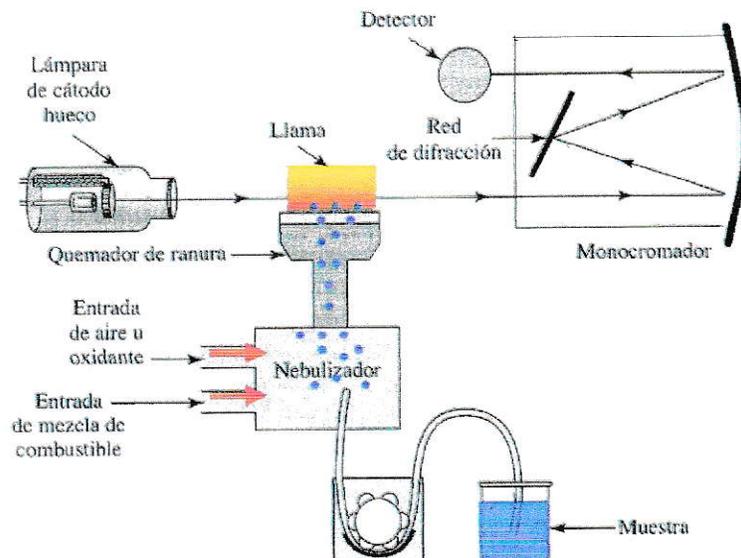


Figura 5.- Esquema del funcionamiento del equipo de EAA.

La técnica de la EAA, se basa en gran medida en la ley de Beer-Lambert, quienes propusieron que la absorbancia de una muestra a determinada longitud de onda depende de la cantidad de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar por la muestra. La energía absorbida (longitud de onda) hace referencia específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento.

Como la cantidad de energía que se pone en la llama, y la cantidad restante en el detector se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert (9), calcular cuantas de las transiciones tiene lugar y de dicha manera obtener una señal que será proporcional a la concentración del elemento que se mide.

$$A = C \times \epsilon \times L \quad (\text{Ecuación 11})$$

Que relaciona la concentración (C), coeficiente de extinción (ϵ) y la longitud del paso óptico (L) con la absorbancia de la muestra (A).

1.3 Aspectos Específicos de los Suelos estudiados.

Los suelos estudiados en este trabajo, fueron seleccionados debido a que al pertenecer a diferentes zonas de Chile, se espera que presenten características fisicoquímicas diferentes. Ambos suelos, Alhué y Nueva Braunau corresponden a la categoría de suelos agrícolas de origen volcánicos, cuyas características informadas en literatura se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5.- Características de los suelos en estudio (Instituto de Investigación de Recursos Naturales, 1964).

Propiedades	Suelo Alhué	Suelo Nueva Braunau
Serie	Alhué AH 522/rte IV - VI	Nueva Braunau NB 523 II
Ubicación y área	A 16 km al Norte de Las Cabras, en el pueblo El Manzano; ocupa un área que se extiende desde la Provincia de Santiago a O'Higgins.	A 10,6 Km al Sur-este de Nueva Braunau en camino a Puerto Toledo, Provincia de Llanquihue. Línea Balmaceda, sector Las Quemadas - Loncotoro, Provincia de Llanquihue.
Geomorfología y Topografía	5Eg8. Suelo de posición intermedia, plano depositacional, ondulado a quebrado.	4Er/e5. Planos depositacionales de topografía plana o lomajes en posiciones bajas o intermedias, terrazas aluviales o terrazas remanentes de topografía plana o de lomajes suaves en posición intermedia. Cenizas volcánicas y limos, sobre conglomerados volcánicos, andesíticos o de composición mixta, parcial o totalmente descompuestos.
Clima		Costa occidental con influencia mediterránea, que se caracteriza por la homogeneidad de las precipitaciones y temperaturas.
Material de origen	Cenizas volcánicas de tipo pumicítico.	Cenizas volcánicas de tipo Trumao.
Pluviometría	De 700 a 1000 mm.	2000 mm.
Drenaje	Externo rápido; interno bueno.	Suelos bien drenados. Escurrimiento superficial rápido, drenaje interno medio.
Erosión	De manto, moderada.	No aparente
Mineralogía	Haloisita - 7 A.	Alofán.

1.4 Problemática Ambiental.

El estudio de los procesos de adsorción-desorción de metales pesados en suelos es crucial en la propuesta de estrategias efectivas de mitigación, reducción, o eliminación de estos tóxicos en los sistemas naturales. (Dali-youcef , N.,y col., 2006).

Los resultados de diversas investigaciones han concluido que la capacidad de retención del metal por los componentes del suelo, puede ser descrita por medio de isothermas de adsorción, y es el parámetro del cual depende la lixiviación del metal en el suelo. De ahí la importancia de conocer el tipo de adsorción que se presenta en el suelo para predecir la movilidad de metales pesados (Chamorro, A.F., y col., 2012).

1.5 Hipótesis.

La adsorción – desorción de metales, se encuentra influenciada por las características fisicoquímicas del suelo.

1.6 Objetivos.

1.6.1 Objetivo General.

Determinar si existen diferencias en la adsorción y desorción de Cu, Mn, Pb y Zn en suelos de composición química diferente.

1.6.2 Objetivos Específicos.

- Determinar propiedades fisicoquímicos de los suelos Alhué (VI Región) y Nueva Braunau (X Región) que puedan ser relevantes en los procesos de adsorción y desorción de Cu, Mn, Pb y Zn. (pH, CE, MO, P soluble, contenido y tipos de arcillas, CIC, N total).
- Determinar la distribución de la fracción total de los metales en ambos suelos.
- Establecer el tiempo de contacto suelo-metal y aplicar el modelo cinético de Elovich.
- Determinar las constantes de adsorción K_d y el efecto del CO con Koc.
- Analizar los resultados a través de modelos físico-químicos: Langmuir, Freundlich y Temkin.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Material de vidrio y otros.

- Bagueta de vidrio.
- Bandeja de plástico.
- Bureta de 25 mL.
- Celdas de cuarzo.
- Crisoles de porcelana.
- Cronómetro digital (Casio HS-80TW).
- Desecador
- Espátula.
- Embudo analítico.
- Equipo de filtración con membrana al vacío.
- Filtro 0,45 μm (Millipore).
- Filtros PVDF 0,45 μm
- Frascos de polietileno de 150 mL.
- Frascos de vidrio de 500 y 1000 mL.
- Frascos de vidrio ámbar de 1 L.
- Guantes de nitrilo.
- Hidrómetro (Taylor, Rochester, N.Y).
- Jeringas plásticas desechables de 5mL.
- Magnetos.
- Matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- Matraz de aforo de 10, 20, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 y 2000 mL.
- Micropipetas de 100–1000 μL y 1–10 mL (Transferpette® Brand).
- Mortero y pistilo de porcelana.
- Navecillas.
- Papel-filtro de poro $< 8 \mu\text{m}$ (Rundfilter MN).
- Pala plástica.
- Parafilm.
- Pipeta Pasteur.
- Puntas plásticas para micropipetas.
- Probetas de 5, 10, 25, 50, 100 y 1000 mL.
- Propipeta.
- Tamiz malla luz diámetro 2 mm y 63 μm (Humboldt Mfg. USA Standard Sieve).
- Termómetro digital (Multi-Thermometer).
- Tubos de centrifuga de 15 y 50 mL.
- Tubos de digestión y destilación nitrógeno Kjeldahl.
- Tubos de llama cónicos para equipo de Absorción atómica.
- Tubos de teflón para digestión en microondas.
- Vasos de precipitado de 10, 50, 100, 250, 500 y 1000 mL.

2.2 Equipos.

- Agitador magnético-térmico (Velp® Científica).
- Agitador orbital (Already Enterprise Inc, modelo DSR-2800A).
- Balanza analítica (Shimadzu modelo AUX 220).
- Balanza de precisión (Acculab® modelo V-600).
- Centrífuga (Boeco Germany, modelo U-320).
- Desionizador (Millipore Simplicity).
- Destilador (VELP® Científica, modelo UDK 127).
- Digestor (VELP® Científica, modelo DK 6).
- EAA (Shimadzu, modelo AA-6800, equipado con auto sampler ASC-6100 y software wizAArd).
- Electrodo de platino (HANNA, modelo HI 111).
- Espectrofotómetro de UV-visible (Shimadzu, modelo Pharmaspec 1700).
- Estufa (Electro Termostathic Oven, modelo DHG-9147A).
- Microondas (CEM, Mars MarsXpress, modelo Mars 240/50 n°907511).
- Mufla (Barnstead International, modelo FB 1300).
- pH-metro y conductivímetro (HANNA, modelo HI 9813 portable).

2.3 Muestras de Suelo.

Los suelos que se estudiarán en este trabajo, corresponden a dos suelos de origen volcánico y de uso agrícola. El primero es un suelo de la Sexta Región y pertenece a la serie Alhué y el segundo es un suelo perteneciente a la Décima Región corresponde a la serie Nueva Braunau.

✚ VI Región del General Libertador Bernardo O'Higgins.

Serie Alhué: 16 Km. al norte de Las Cabras, Pueblo El Manzano, Provincia del Cachapoal.

✚ X Región de Los Lagos.

Serie Nueva Braunau: Línea Balmaceda, sector Las Quemadas-Loncotoro, Provincia de Llanquihue.

En cuanto al uso, cultivos y rendimientos de la serie Alhué (Figura 7), se puede mencionar que son suelos de baja fertilidad natural, por lo que requieren agregaciones de materia orgánica, nitrógeno y fosfato (PO_4^{3-}) para mejorarla. En la actualidad se dedica a cultivo de trigo, empastadas y algunas plantaciones de olivos.



Figura 7.- Suelo Alhué.

2.3.2 Suelo Nueva Braunau.

El suelo Nueva Braunau pertenece a la serie NUEVA BRAUNAU, se encuentra incluido dentro del grupo de los suelos Trumaos. Se encuentra a 10,6 Km al Sur-este de Nueva Braunau en camino a Puerto Toledo, Provincia de Llanquihue y a 100 m sobre el nivel del mar (Figura 8). En el suelo Nueva Braunau la mineralogía de arcillas se encuentra compuesta en una mayor fracción por alofán. El alofán posee un rango de composición variable entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1,0/2,0. Son aluminosilicatos no-cristalinos constituidos por alúmina, sílice y agua en proporciones variables. Se ha descrito como un material con poca o casi nula organización estructural. La forma y tamaño son variables y dependen probablemente de la agregación de las esférulas entre sí o con otros constituyentes del suelo (Besoain, E. y col 1983).

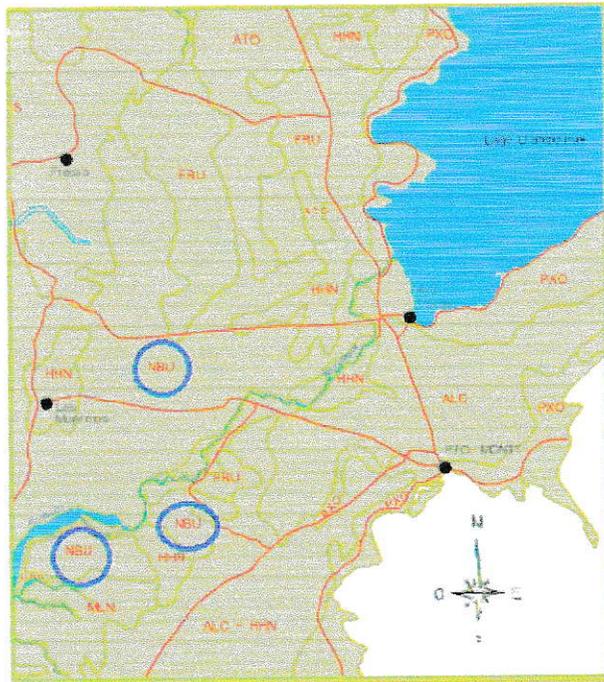


Figura 8.- Mapa físico de suelo Serie Nueva Braunau (NBU), Provincia de Llanquihue (CTCyC, Universidad de Talca).

Posee aptitud principal para todos los cultivos de la zona: trigo, avena, cebada, papas y empastadas (C. Días Vial y col). En la Figura 9, se muestra el suelo nueva Braunau.



Figura 9.- Suelo Nueva Braunau.

2.4 Tratamiento de muestras (secado y tamizado).

Las muestras de suelo se obtuvieron previamente para otros estudios. Se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron en una fracción <2 mm y <63 μm , posteriormente se almacenaron en frascos limpios y secos para la realización de los análisis requeridos.

2.5 Preparación de material.

2.5.1 Lavado de material para caracterización fisico-química de suelos.

El material utilizado para realizar la caracterización fisicoquímica de los suelos, se sometió a un protocolo de limpieza, con el fin de evitar y descartar una posible contaminación y consistió en:

- ✚ Lavar material con Extran® Merck.
- ✚ Enjuagar con abundante agua potable.
- ✚ Enjuagar cinco veces con agua destilada.
- ✚ Enjuagar cinco veces con agua desionizada de grado Milli-Q.

2.5.2 Lavado material para análisis de metales.

Al material utilizado para el análisis de las muestras con los cuatro metales a estudiar, se le aplicó un protocolo de limpieza especial, el cual se detalla a continuación:

- ✚ Se lavó el material con Extran® Merck, se enjuagó con agua potable y luego 3 veces con agua destilada.
- ✚ Se agregó una solución al 10% de ácido nítrico ((HNO_3) 65% suprapur® p.a Merck), dejándolo reposar durante 48 horas, bajo campana (diluir 154 mL de HNO_3 a 1 L con agua desionizada de grado Milli-Q).
- ✚ Se enjuagó 10 veces con agua destilada y 10 veces con agua desionizada de grado Milli-Q.

2.6 Caracterización fisicoquímica de los suelos en estudio (Sadzawka, A., 2006).

2.6.1 Determinación de pH y conductividad eléctrica (CE).

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Solución estándar Buffer pH 4,0-7,0-10,0.
- Solución estándar conductividad 1413 μScm^{-1} .

Procedimiento experimental. Se masó $10 \pm 0,0001$ g de suelo (<2 mm) en un frasco previamente tarado, posteriormente se adicionó al recipiente 25 mL de agua desionizada, se agitó durante dos horas a 120 rpm, se midió el pH y CE, para ello se sumergió el electrodo en el sobrenadante formado hasta que la lectura de los parámetros se estabilizara. Para cada muestra de suelo se realizó duplicado.

2.6.2 Textura, por método Bouyoucos.

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Agua destilada.
- Hexametáfosfato de sodio al 10%. Disolver 10 g de Hexametáfosfato de sodio en 70 mL de agua y luego aforar a 100 mL con agua desionizada de grado Milli-Q.

Procedimiento experimental. Se masó $50 \pm 0,01$ gramos de suelo, se agregó 500 mL de agua destilada y 20 mL de solución de hexametáfosfato, se agitó la solución durante 15 minutos, luego se trasvasijó cuantitativamente la solución a una probeta de 1 L y se enrasó con agua destilada. Se cubrió la probeta con parafilm y se agitó manualmente por un minuto. Posteriormente se dejó en reposo por 4 minutos, se midió la temperatura (T_1) y la lectura del hidrómetro (L_1). Transcurridas dos horas se volvió a medir la temperatura (T_2) y la lectura del hidrómetro (L_2) (Figura 10).

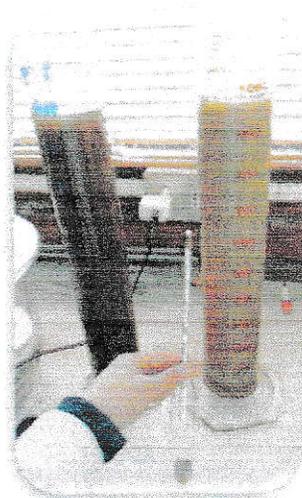


Figura 10.- Determinación de la Textura de suelos, Método de Bouyoucos.

2.6.3 Determinación de Carbono Orgánico Total. Método de Calcinación.

En crisoles de porcelana previamente secos en estufa a 105 °C se adicionó $5 \pm 0,0001$ g de suelo (<2 mm), se dispuso el crisol con el suelo a secar a 105°C durante 5 horas aproximadamente a hasta obtener una masa constante. Posteriormente se introdujo cada crisol en la mufla y se calentó a 550°C durante 11 horas hasta obtener masa constante. Cada ensayo se realizó por duplicado (Figura 11).

El contenido de Carbono Orgánico se obtiene por diferencia en masa (Anexo, pág. 80).

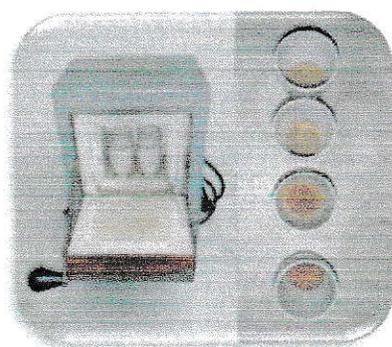


Figura 11.- Carbono Orgánico Total.

2.6.4 Materia Orgánica, por método universal de Walkley y Black.

Reactivos y solventes.

- Ácido fosfórico concentrado ((H_3PO_4) 85% Emsure® p.a Merck).
- Ácido sulfúrico concentrado ((H_2SO_4) 95-97 % Emsure® p.a Merck).
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Dicromato de potasio 0,1667 M ($(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ p.a Merck). Disolver 49,04 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y diluir a 1L.
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado 1 M ($(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$) Emsure® p.a Merck). Disolver 278 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 750 mL de agua desionizada, agregar 15 mL de H_2SO_4 y diluir a 1 L con agua.

Procedimiento experimental. Se masó $0,5 \pm 0,0001$ g de suelo en un matraz, se agregó 10 mL de solución de dicromato y cuidadosamente 20 mL de ácido sulfúrico concentrado se agitó manualmente y se dejó reposar durante 30 minutos bajo campana. Transcurrido el tiempo se adicionó 180 mL de agua desionizada y 10 mL de ácido fosfórico concentrado. La solución resultante se tituló con sulfato de hierro (II) y se determinó potenciométricamente el potencial redox mediante un electrodo de platino a medida que transcurría la titulación. El ensayo se realizó con duplicado y un blanco. En la Figura 12 se ilustra el montaje del sistema de titulación con la solución antes y después del salto de potencial.

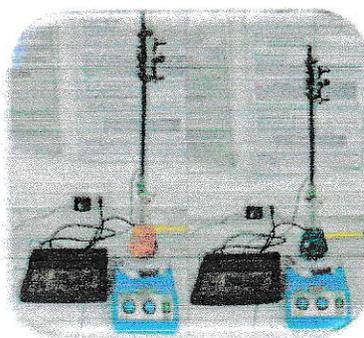


Figura 12.- Materia Orgánica, Método de Walkley y Black.

2.6.4.1 Determinación de factor humedad.

Se masó $10 \pm 0,0001$ g de suelo (<2 mm) en un vaso de precipitado previamente masado, se secó en estufa a 105°C durante 24 horas a masa constante, se registró la masa de suelo junto con el vaso. El ensayo se realizó con duplicado.

2.6.5 Determinación de fósforo soluble, extracción con $\text{NH}_4\text{F-HCl}$ (Bray I. y Kurtz).

Reactivos y solventes.

- Ácido clorhídrico (HCl) 37% p.a Merck) 0,5 M. Diluir 4,3 mL HCl a 100 mL con agua desionizada.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95-97 % Emsure® p.a Merck) 4 M. Lentamente agregar 35 mL de ácido concentrado a 150 mL de agua desionizada, agitando constantemente. Una vez frío diluir a 250 mL con agua.
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Fluoruro de amonio (NH_4F) Emsure®, Merck) 1M. Disolver 3,7 g de NH_4F en agua y diluir a 100 mL.
- Solución de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) Calbiochem). Disolver 1,75 g de ácido ascórbico en 100 mL de agua.
- Solución extractante Bray I. Agregar 15 mL de NH_4F 1 M y 25 mL de HCl 0,5 M a 460 mL de agua desionizada.
- Solución molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) analytical reagent BDH Chemicals). Disolver 4 g de molibdato en 100 mL de agua.
- Solución de tartrato de potasio y antimonio ($\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) p.a Merck). Disolver 0,275 g de tartrato en 100 mL de agua desionizada.
- Reactivo mezclado (preparar antes del uso):
 - 200 mL de agua.
 - 50 mL de H_2SO_4 4 M.
 - 15 mL de solución molibdato de amonio.
 - 5 mL de solución de K y Sb.
 - 30 mL de solución de ácido ascórbico.

- Solución estándar de fósforo de 100 mgL^{-1} . La solución estándar se prepara a partir de una sal de fosfato monoácido (Merck).

Preparación serie de estándares de P. A partir de la solución estándar de P de 100 mgL^{-1} , se preparó una serie de estándares de concentración 0,0-0,4-0,8-1,2-1,6-3,0 mgL^{-1} . Para ello se tomó alícuotas de 0-1-2-3-4-7,5 mL respectivamente del estándar y se enrasó a 250 mL con solución Bray I.

Procedimiento experimental. Se masó $2 \pm 0,0001 \text{ g}$ de suelo ($<2 \text{ mm}$) en un frasco de polietileno, se agregó 14 mL de solución extractante Bray I, se agitó durante 1 minuto a 100 rpm e inmediatamente se filtró con un equipo de filtración simple. Posteriormente se agregó en diferentes tubos de centrifuga 3 mL de la serie de estándares, de los extractos de las muestras y blancos. Se adicionó a cada tubo 3 mL de reactivo mezclado, se agitó y se dejó reposar durante dos horas para revelar el color azul al máximo, finalmente se midió la absorbancia a 820 nm. Para cada muestra se realizó duplicado.

2.6.6 Capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Reactivos y solventes.

- Acetato de Amonio ($(\text{CH}_3\text{COONH}_4)$ Emsure® p.a Merck) 1 M. Disolver 77 g de NH_4Ac en agua desionizada, ajustar el pH a 7,0 con amoniaco o ácido acético diluidos y luego diluir a 1 L.
- Acetato de sodio trihidratado ($(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ Emsure® p.a Merck) 1M. Disolver 136 g de $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada, ajustar el pH a 8,2 y luego diluir a 1 L.
- Ácido nítrico ((HNO_3) Suprapur® p.a Merck).
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Etanol ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ Tec 96° BiosLabChile).
- Solución supresora de cesio, 0,2% en Cs.
- Solución estándar de 100 mgL^{-1} Sodio. Pipetear 10 mL de una solución de Na^+ de 1000 mgL^{-1} (Titrisol®, Merck) y enrasar a 100 mL con agua desionizada.

Preparación serie de estándares de sodio. A partir de la solución estándar de 100 mgL^{-1} , se preparó una serie de estándares de concentración $0,0-0,5-1,0-2,0-2,5 \text{ mgL}^{-1}$. Para ello se tomó alícuotas de $0-125-250-500-625 \mu\text{L}$ respectivamente del estándar, se agregó $12,5 \text{ mL}$ de solución supresora Cs $0,2\%$ y se aforó a 25 mL con agua desionizada.

Procedimiento experimental. Se masó en un matraz Erlenmeyer $5,00 \pm 0,01 \text{ g}$ de suelo ($<2 \text{ mm}$), se adicionó 50 mL de acetato de sodio, se agitó manualmente y se dejó reposar durante la noche. Al día siguiente se transfirió cuantitativamente el contenido del matraz a un embudo provisto de un papel filtro, el filtrado se recibió en otro matraz Erlenmeyer. Se agregó 10 porciones de 10 mL de NaAc, dejando que cada porción pase totalmente antes de agregar la siguiente. Luego se lavó el suelo contenido en el embudo con etanol siguiendo el protocolo anterior. Una vez que el goteo cesó, se lavó el vástago con etanol y se colocó bajo el embudo un matraz de aforo de 100 mL , se continuó el mismo protocolo con NH_4Ac , se completó el volumen con agua desionizada. Finalmente se extrajo 1 mL de filtrado y se agregó 9 mL de solución supresora de cesio $0,2\%$ en un tubo y luego de homogenizar se midió sodio por espectrofotometría de emisión llama (EEL) a 589 nm . Cada ensayo se realizó con blanco y duplicado.

2.6.7 Nitrógeno Total (Digestión KJELDAHL: Destilación de NH_3).

+ Digestión KJELDAHL.

Reactivos y solventes.

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) $95-97 \%$ Emsure® p.a Merck).
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Hidróxido de sodio (en perlas, Vimaroni) 35% . Disolver 350 g de NaOH en 800 mL de agua desionizada, dejar enfriar con vaso cubierto para evitar la absorción de CO_2 , una vez frío diluir a 1 L .
- Mezcla catalítica Devarda (p.a Merck).

Procedimiento experimental. Se masó $1 \pm 0,0001$ g de suelo tamizado (<2 mm) y $1 \pm 0,0001$ g de Devarda en una navecilla, se trasvasijó a un tubo de digestión, luego se adicionó 8 mL de H_2SO_4 bajo campana, se dispuso los tubos en el digester y se realizó la digestión a $420^\circ C$ durante 90 minutos hasta obtener cenizas de color gris-blanquecino, una vez terminada la digestión se dejó enfriar los tubos de digestión a temperatura ambiente. Se realizó blanco y suelos con duplicado.

En la Figura 13 se muestra el equipo de digestión de nitrógeno Kjeldahl.

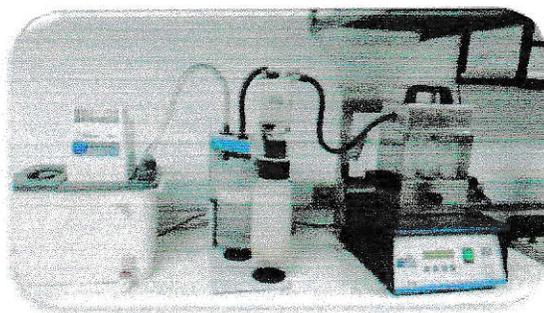


Figura 13.- Equipo de Digestión Nitrógeno Kjeldahl.

✚ Destilación de NH_3 .

Reactivos y solventes.

- Ácido bórico (H_3BO_3) p.a Merck)- indicador. Disolver 10 g de H_3BO_3 en 800 mL de agua desionizada caliente, dejar enfriar y agregar 20 mL de solución indicadora Kjeldahl., diluir a 1 L con agua desionizada y homogeneizar. Almacenar refrigerado en frasco ámbar.
- Ácido clorhídrico (HCl) 37% p.a Merck) 0,01 N. Diluir una alícuota de 1,66 mL de HCl en 2 L de agua desionizada.
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Hidróxido de sodio (en perlas, Vimaroni) 25%. Disolver 500 g de $NaOH$ en 1,5 L de agua desionizada, dejar enfriar con vaso cubierto para evitar la absorción de CO_2 y luego diluir a 2 L.
- Solución indicadora Kjeldahl. Disolver 0,13 g de rojo de metilo (ACS, Reag. Ph Eur, Merck) y 0,20 g de verde de bromocresol (ACS, Merck) en 200 mL de etanol (C_2H_5OH) Tec 96° BiosLabChile).

Procedimiento experimental. Se dispuso el tubo de digestión en el destilador, se agregó 25 mL de solución ácido bórico-indicador en un matraz Erlenmeyer, se depositó bajo el extremo del condensador, se adicionó aproximadamente 40 mL de hidróxido y se realizó la destilación durante 7 minutos. Una vez finalizada la destilación se tituló la solución contenida en el matraz con HCl hasta viraje de color verde a púrpura (Figura 14).

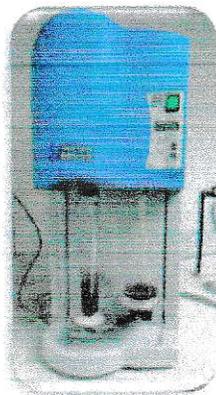


Figura 14.- Equipo de destilación Nitrogeno Kjeldahl.

2.7 Curva de calibración metales.

Se preparó las curvas de calibración de Cu, Mn, Pb, Zn, previo a la determinación del metal total, tiempo de equilibrio, adsorción y desorción en los suelos estudiados.

Reactivos y solventes.

- Ácido nítrico ((HNO₃) 65% Suprapur®, Merck) 2%. Diluir una alícuota de 31 mL de ácido en 1 L con agua desionizada.
- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Solución estándar de 1000 mgL⁻¹ de Cu, Mn, Pb, Zn (Titrisol®, Merck).

Preparación solución estándar de 10 mgL⁻¹ en ácido nítrico para Cu, Mn, Pb, Zn. Se tomó una alícuota de 1 mL del estándar de 1000 mgL⁻¹ de cada metal y se diluyó a 100 mL con HNO₃ 2%. Se homogenizó la solución estándar y se almacenó en frascos de vidrio lavados con el protocolo descrito en el punto 2.5.2 de preparación de material.

2.7.1 Curva de calibración de Cu.

A partir de la solución estándar de 10 mgL^{-1} , se preparó una serie de estándares de concentración $0,0-0,5-0,75-1,0-1,5-2,0 \text{ mgL}^{-1}$. Para ello se tomó alícuotas de $0,0-1,0-1,5-2,0-3,0-4,0 \text{ mL}$ del estándar respectivamente y se aforó a 20 mL con HNO_3 2%.

2.7.2 Curva de calibración de Mn.

A partir de la solución estándar de 10 mgL^{-1} , se preparó una serie de estándares de concentración $0-2-3-4-6 \text{ mgL}^{-1}$. Para ello se tomó alícuotas de $0-4-6-8-10-12 \text{ mL}$ del estándar respectivamente y se aforó a 20 mL con HNO_3 2%.

2.7.3 Curva de calibración de Pb.

A partir de la solución estándar de 100 mgL^{-1} , se preparó una serie de estándares de concentración $0-0,5-1-2-3-4-5 \text{ mgL}^{-1}$. Para ello se tomó alícuotas de $0-125-250-500-750-1000-1250 \mu\text{L}$ del estándar respectivamente, se aforó a 25 mL con HNO_3 2%.

2.7.4 Curva de calibración de Zn.

A partir de la solución estándar de 10 mgL^{-1} , se preparó una serie de estándares de concentración $0,0-0,1-0,2-0,3-0,4-0,5-1,0 \text{ mgL}^{-1}$. Para ello se tomó alícuotas de $0-0,2-0,4-0,6-0,8-1,0-2,0 \text{ mL}$ del estándar respectivamente y se aforó a 20 mL con HNO_3 2%.

2.8 Determinación del contenido de metal total en los suelos estudiados, mediante digestión por microondas.

Reactivos y solventes.

- Ácido clorhídrico ((HCl) 30% Suprapur®, Merck).
- Ácido nítrico ((HNO₃) 65% Suprapur®, Merck).
- Agua desionizada de grado Milli-Q.

Procedimiento experimental. Se masó $0,25 \pm 0,0001$ g de suelo (<0,63 mm), se trasvasijó todo el contenido a un tubo de teflón, luego se agregó bajo campana 9 mL de HNO₃ y 3 mL de HCl, se cerró el tubo según instrucciones de seguridad y se dispuso en el interior del horno microondas que tiene capacidad para 10 tubos (Figura 15). Cada ensayo se realizó con duplicado y se preparó 2 blancos.

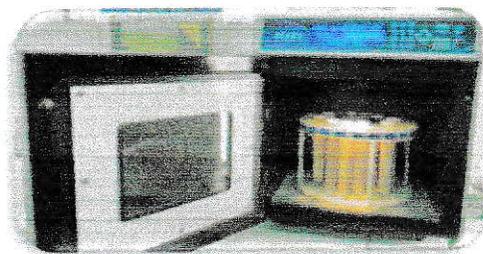


Figura 15.- Horno Microondas.

Para realizar la digestión se realizó dos programas en el microondas, que se detalla en la Tabla 6.

Tabla 6.- Programa digestión Microondas.

	Tiempo de calentamiento	Potencia	Temperatura
Programa 1	5 min	700 W	180 °C
Programa 2	10 min	500 W	180 °C

Finalizado los programas, se dejó enfriar el tubo (Figura 16), se destapó bajo campana para liberar los gases de los ácidos.

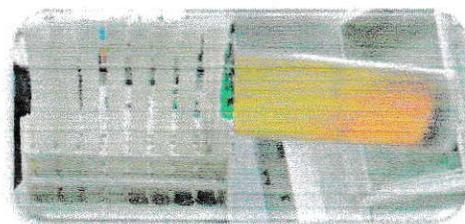


Figura 16.- Tubos de teflón con solución resultante de la digestión HNO_3 : HCl = 3:1.

Enseguida se filtró toda la solución con membrana PVDF $0,45 \mu\text{m}$, se trasvasió a un matraz volumétrico y se diluyó a 25 mL con agua desionizada. La solución obtenida se almacenó en tubo de centrifuga.

2.9 Determinación del tiempo de equilibrio o de contacto en suelos Alhué y Nueva Braunau.

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Solución estándar de 1000 mgL^{-1} de Cu, Mn, Pb, Zn (Titrisol®, Merck).

Preparación solución estándar de 10 mgL^{-1} para cada metal. Se tomó una alícuota de 5 mL del estándar de 1000 mgL^{-1} y diluyó a 500 mL con agua desionizada. Se homogenizó la solución estándar y se almacenó en frascos de vidrio lavados con el protocolo descrito en el punto 2.5.2 de preparación de material.

Procedimiento experimental. Se masó $1 \pm 0,0001 \text{ g}$ de cada suelo ($<2 \text{ mm}$) en frascos de polietileno, lavados según el protocolo mencionado en el punto 2.5.2, se agregó 10 mL del estándar de 10 mgL^{-1} de Cu, Mn, Pb, Zn por separado y se agitó cada frasco a una velocidad de 100 rpm en los tiempos: 3, 6, 12, 24, 48, 72 horas. El ensayo se realizó con duplicado para cada suelo y cada metal. Transcurrido el tiempo de agitación, se centrifugó a 3.500 rpm durante 30 minutos, se guardó el sobrenadante y

se descartó el material sedimentado. El sobrenadante se filtró con membranas PVDF 0,45 μm y se almacenó en refrigerador hasta su posterior análisis por EAA.

En la Figura 17 se muestran los pasos del procedimiento para el tiempo de equilibrio.

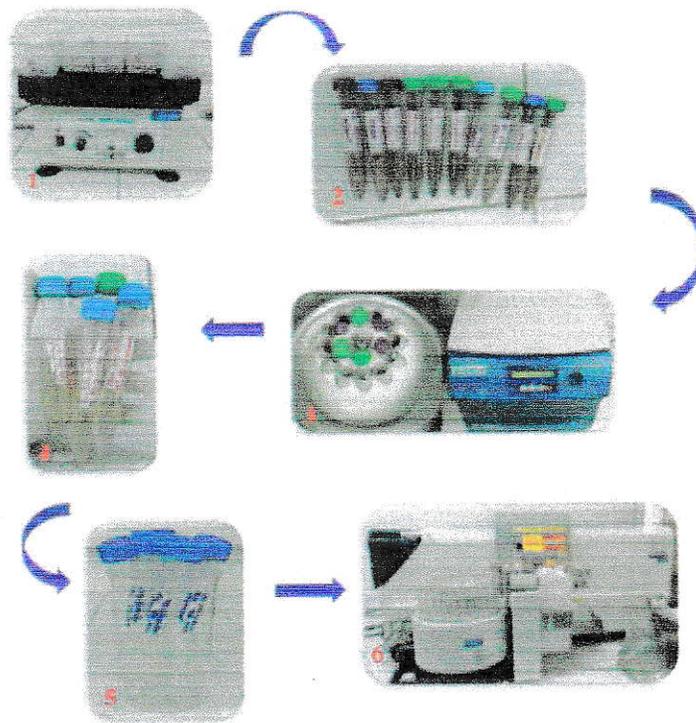


Figura 17.- Diagrama de la metodología para Tiempo de Equilibrio.

2.10 Curvas de adsorción de Cu, Mn, Pb, Zn en suelo Alhué y Nueva Braunau.

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q
- Solución estándar de 10 mg/L de Cu, Mn, Pb, Zn (preparación mencionada en el punto 2.9).
- Solución equilibrante de nitrato de potasio (KNO_3), p.a Merck) 0,1 M. Disolver 20,22 g de KNO_3 en agua desionizada y luego diluir a 2 L con agua desionizada. Almacenar en frasco ámbar.

Procedimiento experimental. Se preparó un set de 11 frascos para cada modelo en estudio, en cada uno de ellos se masó $1 \pm 0,0001$ g de suelo (<2 mm), luego se agregó desde un volumen de 10 mL para el frasco rotulado como 1 hasta un volumen de 0 mL para el frasco 11 de la solución equilibrante, necesaria para mantener la fuerza iónica de la solución, posteriormente se adicionó desde el frasco 1 al frasco 11 un volumen de 0 a 10 mL de la solución estándar del metal correspondiente de 10 mgL^{-1} , de manera que cada uno resultara con un volumen final de 10 mL (Figura 18), una vez listo los frascos con las soluciones se agitó durante 48 horas cada muestra a 100 rpm. Transcurrido el tiempo de agitación se centrifugó cada solución a 3.500 rpm durante 30 minutos, se extrajo el sobrenadante, se filtró con membranas PVDF $0,45 \mu\text{m}$ y se guardó, hasta su posterior análisis en el equipo de EAA. El estudio se realizó en ambos suelos con duplicado y cada metal por separado también con duplicado.

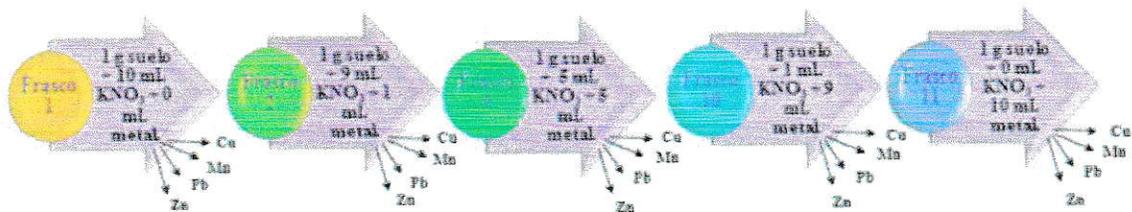


Figura 18.- Esquema ensayo para determinación de Adsorción.

2.11 Estudio de desorción de Cu, Mn, Pb, Zn.

Reactivos y solventes.

- Agua desionizada de grado Milli-Q.
- Nitrato de potasio ((KNO₃), p.a Merck) 0,1 M (preparación mencionada en el punto 2.10).

Procedimiento experimental. La desorción se suele medir después de la adsorción y se basa en la extracción secuencial del metal con la solución equilibrante. Para ello, se guardó los frascos utilizados en el estudio de adsorción de los metales que contenían igual volumen de solución equilibrante y metal, muestras que corresponden al frasco rotulado con el N°6 en la Figura 18. Se seca el suelo residual a 50°C durante 1 hora y 30 minutos, se traspasó cuantitativamente a una navecilla y se masó. Posteriormente se

trasvasija a un frasco y se agrega 3 mL de la solución de KNO_3 0,1 M, se deja agitar durante una hora, se centrifuga durante 30 minutos a 3.500 rpm el sobrenadante y se recolecta en un vaso pp, el proceso se repitió 3 veces. Se filtra con membranas de PDVF de 0,45 μm de poro y se recibe en un matraz de aforo de 10 mL, el volumen restante se completa con agua desionizada. Cada muestra se guarda refrigerada hasta su posterior análisis por EAA. En la Tabla 7 se presentan las condiciones de trabajo del equipo de EAA.

Tabla 7.- Condiciones de trabajo equipo EAA

Parámetro	Cu	Mn	Pb	Zn
Longitud de onda (nm)	324,8	279,5	283,3	213,9
Tipo de Llama	Aire-acetileno			
Flujo (Lmin^{-1})	1,8	2,0	2,0	2,0
Tipo de Lámpara	Inversión			
Intensidad Lámpara (mA)	6-500	10-600	8-300	10-300
Ancho Quemador (mm)	7			
Rendija (nm)	0,5	0,2	1,0	0,5

* La solución KNO_3 permite estabilizar la fuerza iónica de la solución, estabilizar la carga de las partículas sólidas minerales o no minerales y conseguir el mismo nivel de agregado en el medio poroso.

III. RESULTADOS y DISCUSIÓN

Los suelos Alhué y Nueva Braunau fueron caracterizados de acuerdo a métodos descritos (Sadzawka, M.A., 2006) considerando los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica (CE), carbono orgánico total (COT), materia orgánica (MO), fósforo soluble, Nitrógeno total, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y textura.

3.1 Caracterización de parámetros físico-químicos de suelo Alhué y Nueva Braunau.

a. pH y CE. En la Tabla 8 se puede apreciar las diferencias de pH y Conductividad Eléctrica (CE) entre la serie Alhué y Nueva Braunau junto con los valores referenciales para la denominación de valores de pH (Schlatter, J., y col.) y la categorización del suelo según la CE (Honorato, R.I.) respectivamente, para ambos suelos.

Tabla 8.- Valores experimentales y de referencia de pH y CE de los suelos Alhué y Nueva Braunau.

Parámetro	Suelo Alhué	Suelo Nueva Braunau	Denominación	pH
pH	5,70 ± 0,14	4,55 ± 0,07	Extremadamente ácido	< 4,5
			Muy fuertemente ácido	4,5 – 5,0
			Fuertemente ácido	5,1 – 5,5
			Moderadamente ácido	5,6 – 6,0
			Débilmente ácido	6,1 – 6,5
			Neutro	6,6 – 7,3
			Débilmente alcalino	7,4 – 7,8
			Moderadamente alcalino	7,9 – 8,4
			Fuertemente alcalino	8,5 – 9,0
			Muy fuertemente alcalino	> 9,1
CE	0,12 ± 0,01	0,22 ± 0,01	Categoría del suelo	CE (dSm⁻¹)
			No salino	0 – 2,0
			Ligeramente salino	2,0 – 4,0
			Salino	4,0 – 8,0
			Muy salino	8,0 – 12,0
			Extremadamente salino	> 12,0

El suelo Alhué presenta un pH mayor que el suelo Nueva Braunau, lo cual concuerda con sus características pluviométricas y de drenaje (ver antecedentes de los suelos en la Tabla 5, pág. 23). Para un pH neutro o débilmente ácido, predominan en la solución los iones alcalinotérreos, principalmente calcio y Magnesio, y para pH ácido dominan en ésta los iones hidrógeno y Al (III).

La disponibilidad de **elementos nutritivos** es mayor a pH neutro o débilmente ácido (Schlatter, J., y col.), debido a que a pH bajo se produce solubilización de los metales pesados, aumentando su concentración en la solución suelo, por tanto su biodisponibilidad (Alloway, B.J., 1995b; Lasat, M., 2001).

En cuanto a la CE tanto Alhué como Nueva Braunau sus conductividades son propias de suelos no salinos adecuados para su uso en actividades agrícolas (Pérez, P., 2014) (Rioja, A., 2002). Siendo la CE del suelo Nueva Braunau mayor que la del suelo Alhué.

b. Determinación de: COT, MO, P, N, y CIC. En la Tabla 9, es posible observar los resultados obtenidos para el suelo Alhué y Nueva Braunau de los siguientes parámetros: Carbono Orgánico Total (COT), Materia Orgánica (MO), Fósforo disponible (P disponible), Nitrógeno total (N total) y la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). Los valores obtenidos en la determinación de los parámetros: MO, P disponible, CIC y N total, se pueden clasificar según las interpretaciones de la Tabla 10 (Manual de Técnicas de Análisis de Suelos, Ineac), en donde se presentan los valores referenciales para la clasificación y/o categorización del suelo.

Tabla 9.- Resultados caracterización físico-química del suelo Alhué y Nueva Braunau.

Parámetro	Suelo Alhué	Suelo Nueva Braunau
COT (%)	5,79 ± 0,10	12,91 ± 0,29
MO (%)	3,57 ± 0,03	9,77 ± 0,04
P disponible (mgkg⁻¹)	8,25 ± 0,02	13,88 ± 0,12
N total (%)	0,10 ± 5,7E-7	0,38 ± 2,3E-6
CIC (cmol (+) kg⁻¹)	6,31 ± 0,43	20,10 ± 0,10

Tabla 10.- Interpretación de MO, P, CIC y N total en el suelo.

Clase	%MO; P soluble; CIC			% N total	
	MO (%) Suelo Volcánico.	P (mgkg ⁻¹)	CIC (Cmol(+))kg ⁻¹)	Categoría	N total (%)
Muy bajo	< 4,0		< 5	Extremadamente pobre	< 0,032
Bajo	4,1 – 6,0	< 5,5	5 - 15	Pobre	0,032 – 0,063
Medio	6,1 – 10,9	5,5 – 11	15 – 25	Medianamente pobre	0,064 – 0,095
Alto	11,0 – 16,0	> 11	25 – 40	Medio	0,096 – 0,126
Muy alto	> 16,1		> 40	Medianamente rico	0,127 – 0,158
				Rico	0,159 – 0,221
				Extremadamente rico	> 0,221

La relación de la MO con los metales es importante debido a que los grupos carboxilatos (COO⁻) de la materia orgánica forman complejos estables con los metales; además juega un rol muy importante al momento de determinar la fertilidad del suelo, ésta sirve como fuente de alimento y energía para microorganismos, participa en diferentes procesos químicos edáficos y afecta las propiedades químicas del suelo. Entre los procesos químicos de importancia en los que interviene la MO, se encuentra el suministro de elementos nutritivos por la mineralización, en particular la liberación de N, P, S y micronutrientes disponibles para las plantas y también en la capacidad de intercambio catiónico.

De acuerdo a lo obtenido en el análisis, el suelo Alhué tiene un porcentaje bajo de Materia Orgánica (MO) y de CIC, lo cual significa que la formación de complejos entre la MO – metal es baja al igual que el intercambio de cationes, por lo que estos parámetros no tendrían tanta influencia en la retención del metal en los coloides del suelo. El P disponible y N total, se encuentra en valores medios, por lo que basado en

los resultados obtenidos, se puede decir que se trata de un suelo poco fértil. El suelo Nueva Braunau por el contrario posee un porcentaje mayor de MO y también en la CIC quedando en ambos parámetros en el rango medio, por lo que a diferencia del suelo Alhué, tendría mayor formación de complejos entre MO – metal y también mayor intercambio de cationes, permitiendo una mejor adsorción del metal por contribución de estos componentes. Por otro lado, los valores de MO y CIC tienen relación con el alto contenido de P y el porcentaje altamente rico de N total, el que en comparación con lo obtenido para el suelo Alhué son mayores. Con lo ya mencionado es posible establecer que el suelo Nueva Braunau es más fértil que el suelo Alhué. El resultado de esta caracterización concuerda con lo esperado respecto a la topografía, ubicación geográfica y formación vegetal de los respectivos suelos.

El fósforo y nitrógeno en el suelo son importantes puesto que el primero es utilizado como una fuente de energía en los procesos bioquímicos, por otra parte la disponibilidad del nitrógeno es de gran importancia para las plantas, las que absorben nitratos y amonio que utilizan en la síntesis de proteínas y síntesis de otros componentes orgánicos. Las cantidades de N presente en el suelo están controladas, especialmente, por las condiciones climáticas y la vegetación, estas últimas inciden además, en las condiciones locales de topografía, en el material parental, en las actividades del hombre y en el tiempo que estos factores han actuado sobre el suelo.

La CIC es una propiedad química a partir de la cual es posible inferir acerca del tipo de arcilla presente, de la magnitud de la reserva nutrimental y del grado de intemperismo de los suelos (Manual de Técnicas de Análisis de Suelos, Ineec) Controla la disponibilidad de nutrientes para las plantas, además determina el papel del suelo como depurador natural al permitir la retención de elementos contaminantes incorporados al suelo; los principales cambiadores son las arcillas y la MO ya que ambos poseen propiedades coloidales. Mientras más alta sea la capacidad de intercambio catiónico de un suelo, más sitios de intercambio tendrá la fracción coloidal del suelo, los que estarán disponibles para una mayor adsorción y posible inmovilización de los metales (Silviera, M.L.A., y col, 2003).

El % de COT, es mayor en el suelo Nueva Braunau, lo cual es coherente con el resultado obtenido de MO, puesto que el % de MO es mayor en este suelo, por ende es de esperar que al analizar el carbono orgánico total, este sea mayor en Nueva Braunau que en Alhué.

c. Textura. La textura es la propiedad física más importante del suelo, es estable en el tiempo, no modificable a la escala agrícola y afecta esencialmente a todas las otras propiedades físicas y muchas propiedades químicas y biológicas se correlacionan con esta. Entre las influencias que tiene la textura en el suelo y en prácticas agronómicas, se encuentra la fertilidad y contenido de materia orgánica, en el laboreo del suelo, riego, permeabilidad y porosidad del suelo y en la adaptación de algunos cultivos (Honorato, R.I.).

La textura se determinó mediante el método de Bouyoucos y se clasificó según el triángulo textural (Figura 25, pág. 82). Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla (Tabla 11).

Tabla 11.- % Arena-Limo y Arcilla para suelo Alhué y Nueva Braunau, clasificación textura.

Suelo	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Textura (USDA)
Alhué	73,82	13,09	13,09	Franco arenoso
Nueva Braunau	81,53	11,84	6,63	Franco arenoso

Tabla 12.- Clases texturales de suelos, basado en la clasificación del USDA de las partículas según su tamaño (Honorato, R. I).

Nombres vulgares de los suelos (Textura general)	Texturas del suelo (%)			Clase textural
	Arenoso	Limoso	Arcilloso	
Textura gruesa	70 - 86	0 - 30	0 - 15	Franco arenoso
Textura moderadamente gruesa	50 - 70	0 - 50	0 - 20	Franco arenoso

La determinación de textura para ambos suelos resultó ser franco arenosa, sin embargo, de acuerdo a los porcentajes de Arena, Limo y Arcilla obtenidos para cada suelo, se tiene que Alhué posee textura moderadamente gruesa, mientras que Nueva Braunau presenta una textura gruesa (Tabla 12). Lo que implica que los metales podrían ser retenidos mayormente en el suelo Alhué debido a que posee mayor porcentaje de arcilla que el suelo Nueva Braunau.

3.2 Concentración de metales pesados (fracción total).

En la Tabla 13 es posible apreciar la concentración existente de los metales Cu, Mn, Pb y Zn en los suelos Alhué y Nueva Braunau.

Tabla 13.- Concentración obtenida de la fracción total de los metales en estudio para Alhué y Nueva Braunau.

Suelo	Cu (mgkg ⁻¹)	Mn (mgkg ⁻¹)	Pb (mgkg ⁻¹)	Zn (mgkg ⁻¹)
Alhué	68,03 ± 6,27	398,00 ± 8,84	72,58 ± 27,37	64,95 ± 9,85
Nueva Braunau	91,56 ± 2,96	648,20 ± 2,79	180,20 ± 1,71	135,10 ± 2,70

En la Tabla 14, se muestra un resumen de los valores típicos para suelos no contaminados de las referencias de Kelley (Tabla 3, pág. 11) para Cu, Mn, Pb y Zn

Tabla 14.- Valores de referencia de concentraciones medias normales en suelos.

	Cu (diponible)	Mn	Pb (disponible)	Zn (disponible)
Valor Referencial (mgkg ⁻¹)	0 - 100	0 - 500	0 - 200	0 - 250

En base a estos datos, se puede decir que las concentraciones de Cu, Mn Pb y Zn en el suelo Alhué se encontrarían en los dentro de los rangos típicos para suelos no contaminados; para el suelo Nueva Braunau Cu, Pb y Zn se encontrarían en concentraciones típicas para suelos no contaminados, mientras que Mn se encuentra sobre el límite máximo, quedando según las referencias de Kelley clasificado como un suelo con contaminación ligera (500 – 1000 mgkg⁻¹).

La distribución de los metales en suelo Alhué se encuentra en el siguiente orden: Alhué: Mn > Pb > Cu > Zn; mientras que en suelo Nueva Braunau el orden es: Mn > Pb > Zn > Cu, las mayores concentraciones se encontraron para Mn y Pb en ambos suelos.

A pesar que el Mn en el suelo Nueva Braunau posee una concentración que supera el límite para suelo no contaminados, se podría explicar su presencia mayoritaria debido a que el Mn es fijado en la superficie positiva de los cationes de intercambio y como es posible observar en la Tabla 9 (pág. 48), la CIC, es casi tres veces mayor en Nueva Braunau, por lo cual existe una mayor posibilidad de fijar el Mn.

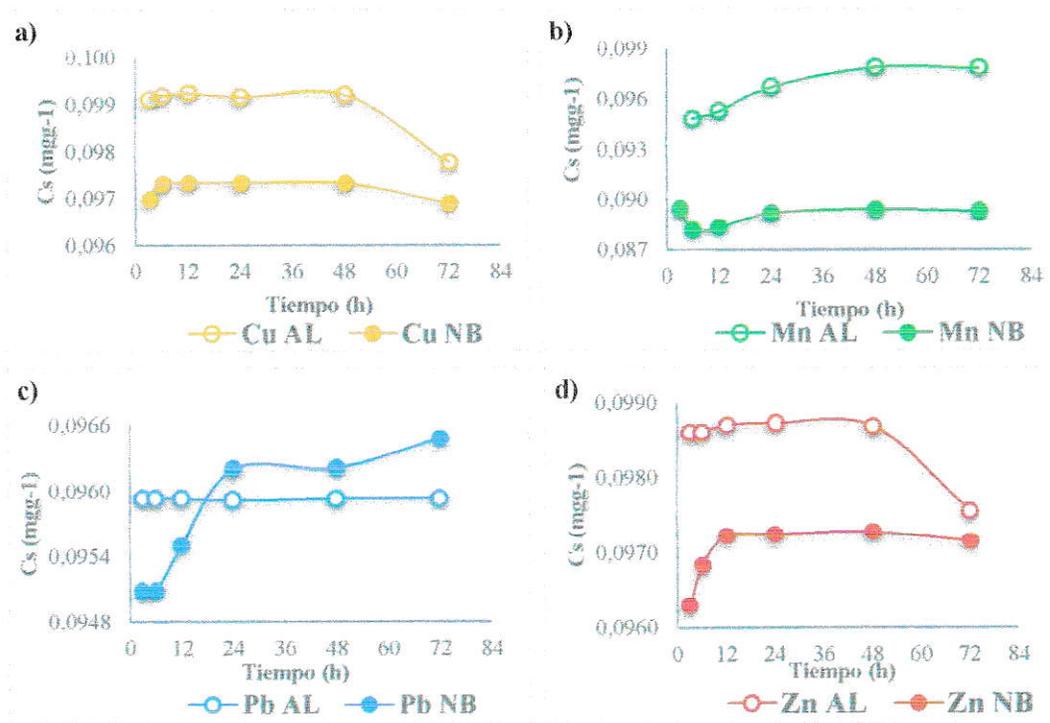
Por otro lado, el pH también es un factor importante en la retención de Mn, ya que al decrecer el valor del pH aumenta la concentración de iones Mn²⁺ disponible para las plantas en la solución suelo. El alto contenido de Pb en la fracción total se puede explicar además de su contenido natural por plaguicidas; mientras que la presencia de Cu y Zn en los suelos puede provenir de plaguicidas, también por el estiércol o purines.

Los metales pesados, pueden estar presentes en el suelo debido a actividades desarrolladas por los humanos que ya han sido mencionadas anteriormente, sin embargo, su presencia también se atribuye a la composición natural del suelo, que a través de procesos de meteorización de la roca madre, quedan como elementos formando parte de la fracción inorgánica del suelo. Se debe considerar además que los diferentes metales presentes en el suelo se pueden encontrar en diferentes formas químicas.

3.3 Determinación del Tiempo de Contacto.

El tiempo de contacto se determina graficando la variación de la concentración de metal adsorbida en el suelo en función del tiempo. En la Figura 19, se muestran los tiempos de equilibrio para suelo Alhué y Nueva Braunau con cada metal en estudio.

Figura 19.- Tiempo de Equilibrio: a) Cu, b) Mn, c) Pb y d) Zn suelo Alhué y Nueva Braunau.



Es posible observar en la Figura 19 que tanto para los suelos Alhué y Nueva Braunau el tiempo de equilibrio de cada metal ocurre después de las 48 horas de agitación

Este estudio fue necesario para el posterior estudio de adsorción–desorción de los metales Cu, Mn, Pb y Zn en los suelos, ya que establece el tiempo de equilibrio, es decir, tiempo que es requerido para que la interacción adsorbato–adsorbente llegue a una estabilidad con la cual se saturan los sitios disponibles del adsorbente con moléculas del adsorbato.

3.3.1 Aplicación del Modelo Cinético de Elovich.

Los coeficientes de correlación del modelo cinético de Elovich permiten establecer si la cinética de adsorción del estudio se puede describir mediante este modelo. Para determinar si es posible aplicar Elovich al estudio, se debió ajustar los datos experimentales mediante una ecuación logarítmica.

El cálculo mediante este modelo permite comparar los datos experimentales y teóricos, obtenidos (Anexo, pág. 92). Para aplicar el modelo, se realizó la relación de la concentración adsorbida ($C_{S_{Exp.}}$) en función de Ln del tiempo de agitación, a partir de ésta se obtuvo una ecuación logarítmica (ecuación 4, pág. 16). En la cual al reemplazar el valor de Ln del tiempo de agitación, se obtuvo el valor de $C_{S_{Cal.}}$

Con el valor de Cs calculado se realizó el gráfico $C_{S_{Cal.}}$ en función de Ln(t), obteniendo una nueva ecuación logarítmica ajustada. Las curvas obtenidas para los metales Cu, Mn, Pb y Zn en los suelos Alhué y Nueva Braunau, se muestran en la Figura 20.

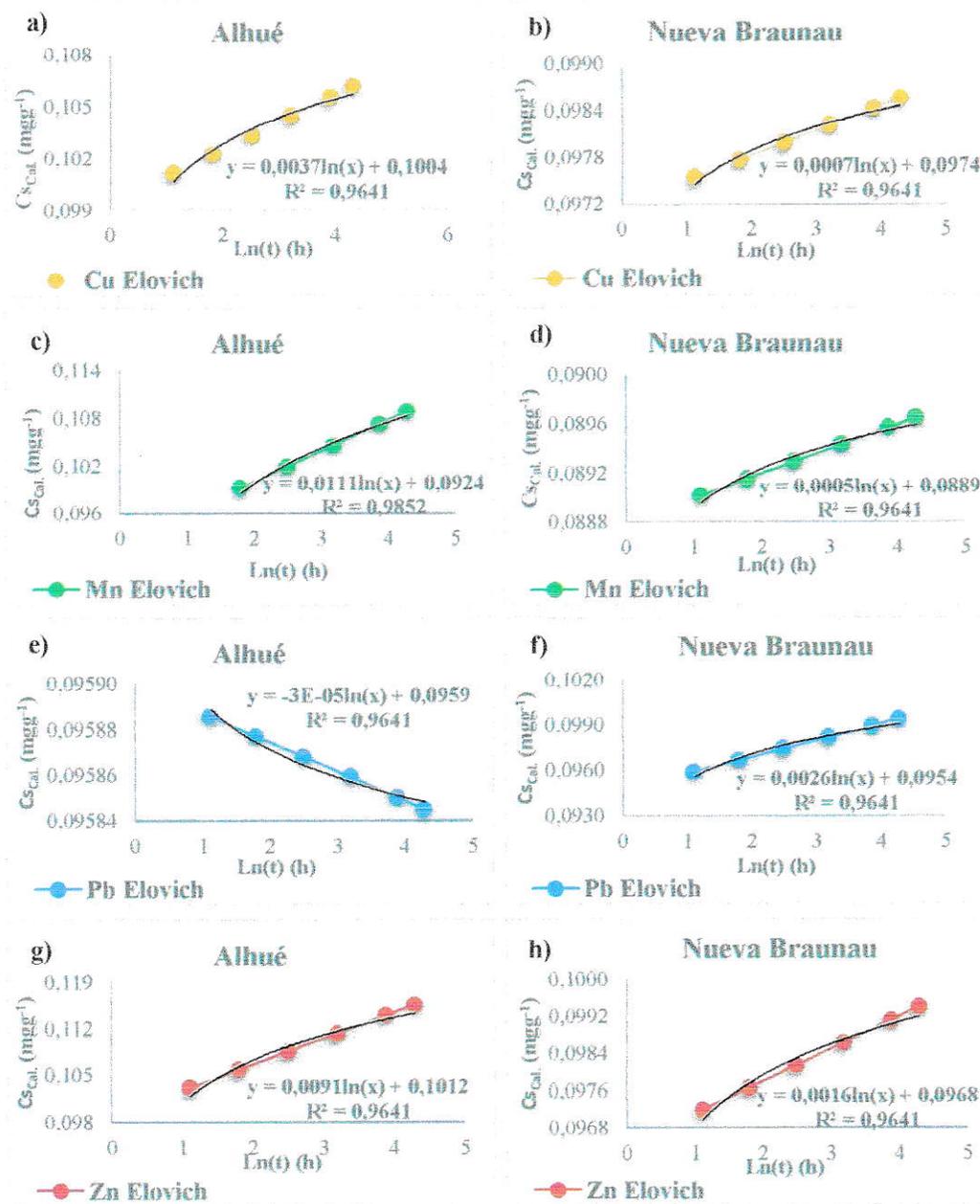


Figura 20.- Modelo cinético Elovich a) Cu Alhué, b) Cu Nueva Braunau, c) Mn Alhué, d) Mn Nueva Braunau, e) Pb Alhué, f) Pb Nueva Braunau, g) Zn Alhué y h) Zn Nueva Braunau.

Para comprobar la efectividad del ajuste realizado a los valores experimentales mediante la ecuación de Elovich, se analizó dos parámetros: R^2 (coeficiente de correlación) y ARE (error relativo (ecuación 25, pág. 92)) que diferencia entre los valores experimentales y los obtenidos a partir del modelo. Estos parámetros indicaran un buen ajuste y que la cinética de adsorción estaría de acuerdo al modelo de Elovich si se cumple que $R^2 > 0,8$ y $ARE < 10\%$.

Tabla 15.- Valores de R^2 y %ARE calculados a partir del ajuste del Modelo de Elovich para ambos suelos.

Suelo	Parámetro	Cu	Mn	Pb	Zn
Alhué	R^2	0,9641	0,9852	0,9641	0,9641
	% ARE	0,79	1,52	0,01	1,70
Nueva Braunau	R^2	0,9641	0,9641	0,9641	0,9641
	% ARE	0,15	0,06	0,34	0,23

De acuerdo, a lo obtenido en la tabla (Tabla 15), es posible afirmar que la determinación del tiempo de equilibrio de los metales Cu, Mn, Pb y Zn en los suelos Alhué y Nueva Braunau sí se ajustan al Modelo Cinético de Elovich, debido a que para todos los casos el coeficiente de correlación (R^2) es mayor a 0,8 y el error relativo (ARE) es menor al 10%, por lo que, la velocidad de adsorción puede ser descrita a través de este modelo.

3.4 Procesos de adsorción.

3.4.1 Determinación de los parámetros K_d y K_{oc} .

Los coeficientes de distribución (K_d) y de adsorción (K_{oc}), describen de manera general el proceso de adsorción de una fase sólida - metal, es decir la interacción entre adsorbato y adsorbente. En este estudio se calculó estos valores de acuerdo a las ecuaciones 2 y 3 (pág. 14 y 15 respectivamente), Los valores obtenidos para Cu, Mn, Pb y Zn, calculados para Alhué y Nueva Braunau, se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16.- Valores promedio de Kd y Koc de Cu, Mn, Pb y Zn calculados para el suelo Alhué y Nueva Braunau. El valor corresponde al promedio de dos mediciones. Preparación 50/50 (ver metodología en pág. 44).

Suelo	Cu		Mn		Pb		Zn	
	Kd	Koc	Kd	Koc	Kd	Koc	Kd	Koc
Alhué	1,56	75,48	0,004	0,19	0,03	1,45	0,17	8,36
Nueva Braunau	0,21	3,70	0,001	0,02	0,08	1,45	0,06	1,06

El coeficiente de distribución, Kd, representa la movilidad de los metales pesados en el suelo, por lo que indica la capacidad del suelo para retener un contaminante. De acuerdo a los valores observados en la tabla se podría indicar que Cu es el metal más a fin con la fase sólida en ambos suelos, siendo esta afinidad mayor en suelo Alhué. Esto significa que el Cu es el metal más adsorbido por el suelo mientras que Mn es el metal menos a fin con la fase sólida en ambos suelos, por lo tanto es adsorbido con menor intensidad.

Al ser la constante Kd muy dependiente de las características del suelo, se utiliza una forma que permite normalizar los valores de acuerdo a las características propias del suelo estudiado, esto es, considerando el contenido de carbono orgánico estableciéndose de este modo una nueva constante denominada Koc. Koc es un parámetro que mide la tendencia de un compuesto para ser adsorbido por la fracción orgánica del suelo.

Valores altos de Koc indican una mayor afinidad de los metales con la fracción orgánica del suelo, mientras que los valores menores de Koc, indicarían una menor interacción con dicha fracción, por lo tanto mayores velocidades de migración (Lenoir, C y col).

A continuación se muestran valores de referencia de Koc (Tabla 17), que permiten clasificar la tendencia o afinidad de los metales para ser adsorbidos por la fracción orgánica del suelo.

Tabla 17.- Valores de referencia de Koc (Zhang, S.Q. y col, 1996).

Valor del coeficiente Koc	Clasificación
< 10	Koc Débil
10 – 100	<ul style="list-style-type: none"> - El metal puede distribuirse en medio acuoso y atmosférico. - El metal puede no ser fijado a la MO del suelo.
100 – 1.000	Koc Moderado a Fuerte
1.000 – 10.000	<ul style="list-style-type: none"> - El metal se puede fijar en el suelo y MO fuertemente y permanecer inmóvil.
10.000 – 100.000	Koc Muy Fuerte
> 100.000	<ul style="list-style-type: none"> - El metal permanece inmóvil en el suelo ante cualquier proceso de degradación.

Considerando lo indicado anteriormente (Tabla 17), es posible establecer que para los cuatro metales en estudio: Cu, Mn, Pb y Zn, se encuentra un Koc de carácter débil en ambos suelos, lo cual significa que los metales podrían ser fijado débilmente a la materia orgánica.

El orden de adsorción de los metales, de acuerdo al coeficiente de distribución de los metales es para el suelo Alhué: Cu > Zn > Pb > Mn y para el suelo Nueva Braunau, el orden es: Cu > Pb > Zn > Mn, considerando la contribución del carbono orgánico en suelo Alhué es: Cu > Zn > Pb > Mn, mientras que en suelo Nueva Braunau es: Cu > Pb > Zn > Mn. En base a estos resultados, es posible decir que los metales poseen la misma tendencia que Kd para ser adsorbidos en los suelos con la contribución de los componentes orgánicos, siendo Cu en ambos suelos el metal más

retenido, por lo que tendría menor movilidad a través de los perfiles del suelo, en cambio el Mn en ambos suelos es el metal que presenta menor adsorción, por lo cual poseería mayor movilidad, es decir, es mayor la posibilidad de lixiviar, ser adsorbido por las plantas o moverse por escorrentía hacia otros medios.

3.4.2 Isotermas de adsorción.

Es importante conocer el tipo de adsorción que se presenta en el suelo, debido a que en base a esta, es posible predecir la movilidad de los metales a través del suelo. La adsorción puede ser descrita mediante isotermas de adsorción, las cuales se obtienen a partir de la representación gráfica de la concentración adsorbida (C_s) vs concentración en el equilibrio (C_e).

En la Figura 21, se muestran las curvas de adsorción de Alhué y Nueva Braunau obtenidas de manera experimental para Cu, Mn, Pb y Zn.

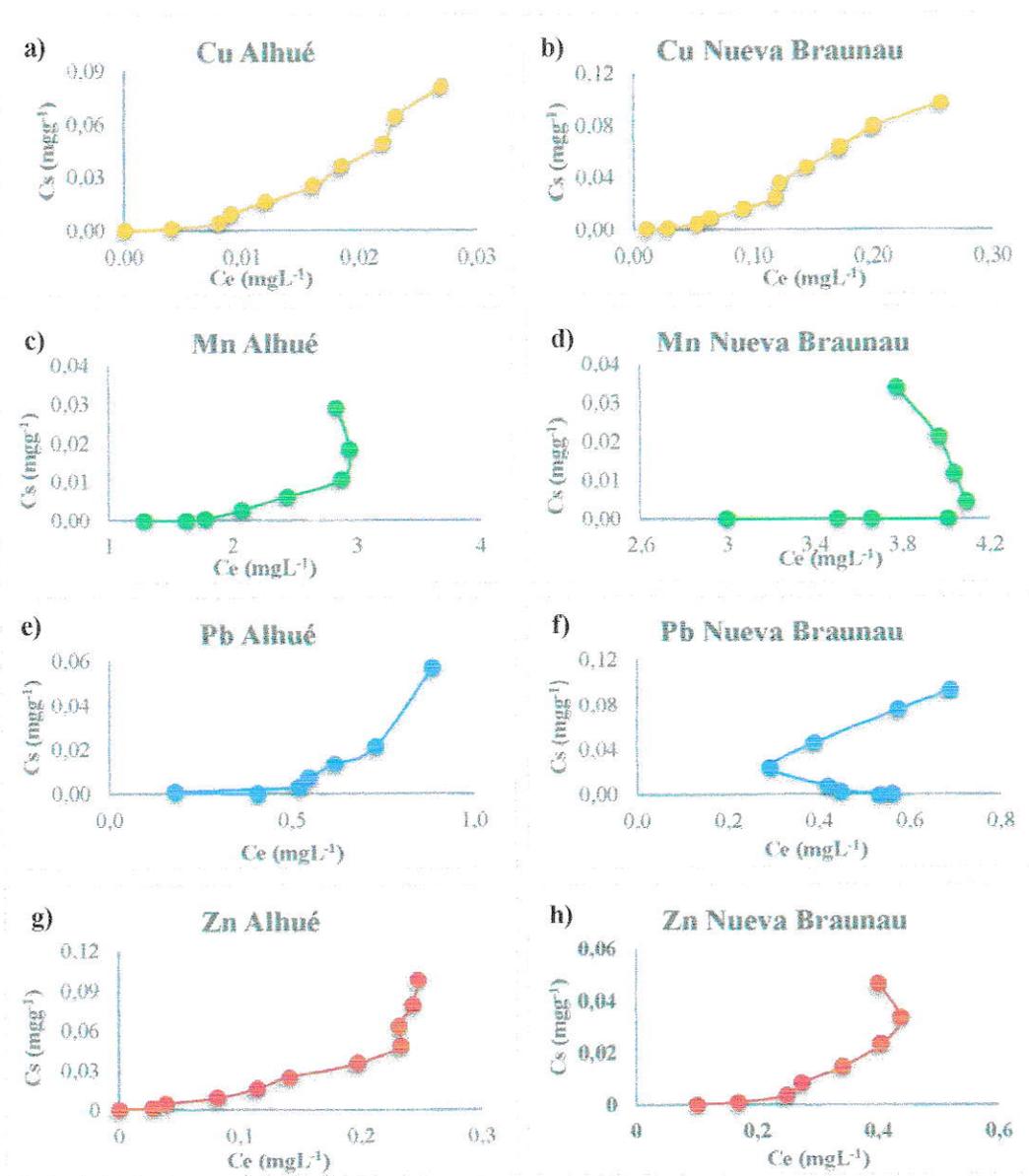


Figura 21.- Isothermas de adsorción de a) Cu Alhué, b) Cu Nueva Braunau, c) Mn Alhué, d) Mn Nueva Braunau, e) Pb Alhué, f) Pb Nueva Braunau, g) Zn Alhué y h) Zn Nueva Braunau.

Al comparar las isotermas de adsorción de los metales Cu, Mn, Pb y Zn para el suelo Alhué y el suelo Nueva Braunau, con los tipos generales de curvas de adsorción (Figura 3, pág. 13), es posible determinar que: para el suelo Alhué, Cu, Mn, Pb y Zn presentan adsorción con tendencia no favorable; para el suelo Nueva Braunau, la isoterma de adsorción de Cu posee una adsorción favorable, Zn muestra una adsorción desfavorable. Mn y Pb no presentan concordancia con ningún tipo de representación general de isotermas y

Cuando se habla de adsorción favorable, se hace referencia a que el adsorbato posee afinidad con la superficie del adsorbente y en una adsorción no favorable, no es posible observar una afinidad adsorbato – adsorbente.

Si bien la tendencia de las isotermas experimentales de los metales estudiados en ambos suelos presentan comportamiento no favorable, es importante destacar que a dichas isotermas no se les ha aplicado ningún modelo matemático, por esto es necesario realizar el estudio de las isotermas a través de algunos los modelos, podrían cambiar su tendencia, permitiendo de esta manera, clasificarlas de acuerdo a los tipos de isotermas que se muestran en la Figura 4 (pág. 18).

3.4.3 Modelo de Langmuir (Vega, F.A. y col, 2011).

El modelo de Langmuir puede ser aplicado al estudio de adsorción de metales en suelos y determina la saturación de los sitios, lo cual permite conocer el punto hasta donde un suelo podría aceptar una carga de metales sin movilizarlos. En la Figura 22, se muestra las isotermas de adsorción según el modelo de Langmuir, para Cu, Mn, Pb y Zn, en ambos suelos.

Estas isotermas se obtuvieron a partir de la ecuación 6 (pág. 19).

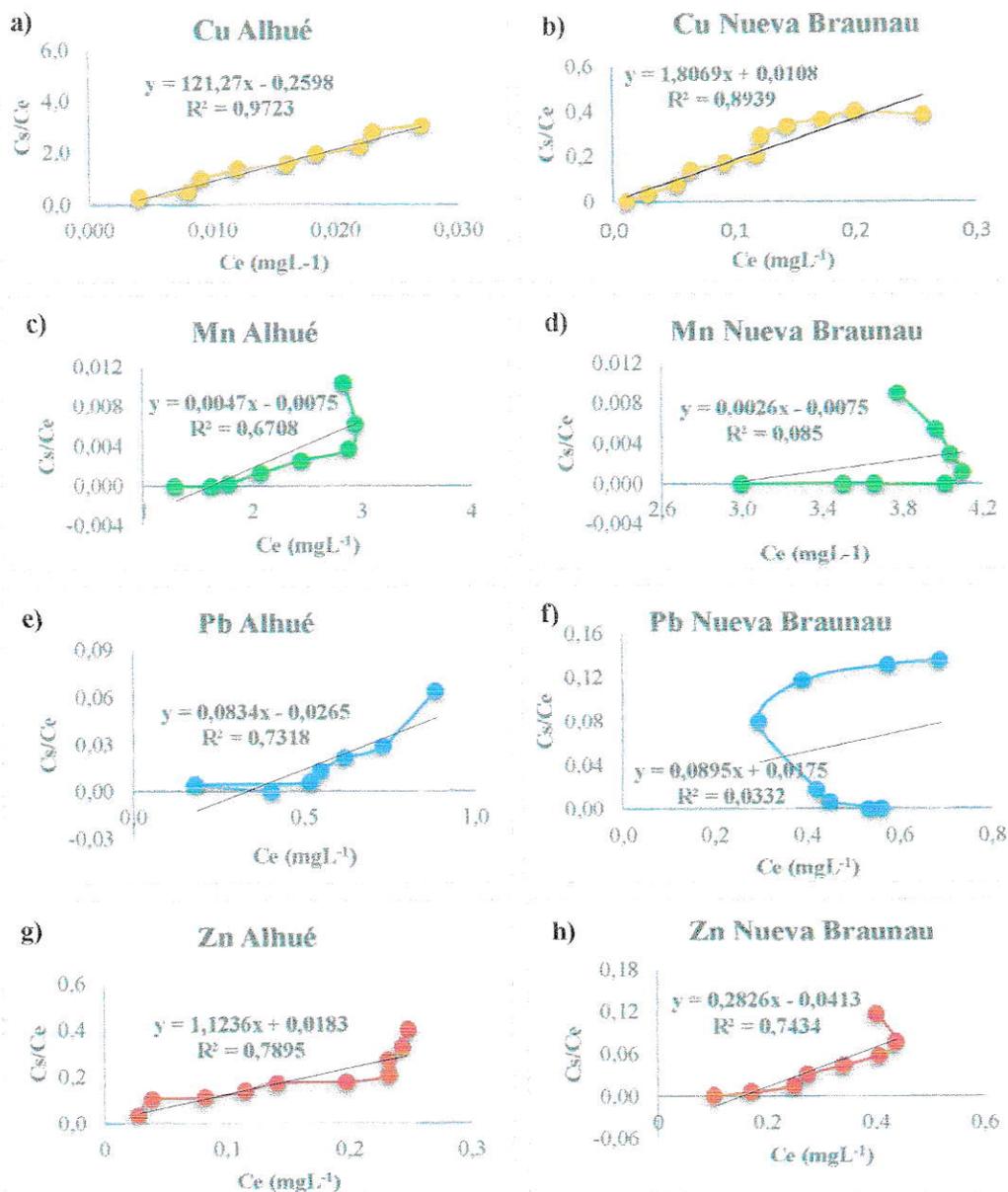


Figura 22.- Isoterma de Adsorción utilizando el modelo de Langmuir de a) Cu Alhué, b) Cu Nueva Braunau, c) Mn Alhué, d) Mn Nueva Braunau, e) Pb Alhué, f) Pb Nueva Braunau, g) Zn Alhué y h) Zn Nueva Braunau.



En la Tabla 18 se muestran los parámetros de Langmuir obtenidos para ambos suelos, en donde la constante R_L , es denominada factor de separación o parámetro de equilibrio, la cual se debe encontrar entre los valores 0 – 1, indicando la afinidad de la adsorción adsorbato - adsorbente (ecuación 7, pág. 19).

Tabla 18.- Parámetros de Langmuir.

Suelo	Metal	$Q_0(\text{magg}^{-1})$	$b(\text{mgL}^{-1})$	R_L	R^2
Alhué	Cu	121,27	31,51	0,003 - 0,03	0,97
	Mn	0,005	$3,53 \times 10^{-5}$	1,00	0,67
	Pb	0,08	$2,21 \times 10^{-3}$	0,98 - 1,00	0,73
	Zn	1,12	0,02	0,83 - 0,98	0,79
Nueva Braunau	Cu	1,81	0,02	0,83 - 0,98	0,89
	Mn	0,003	$1,95 \times 10^{-4}$	1,00	0,09
	Pb	0,09	$1,57 \times 10^{-3}$	0,98 - 1,00	0,03
	Zn	0,28	0,01	0,93 - 0,99	0,74

De acuerdo a los valores obtenidos de R^2 , solo Cu en suelo Alhué y suelo Nueva Braunau posee un valor que indica linealidad, por lo tanto será Cu el único metal considerado para el análisis de R_L en ambos suelos.

El parámetro de equilibrio (R_L) de Cu en ambos suelos se encuentra dentro del rango óptimo establecido para describir la existencia de una adsorción favorable (R_L 0-1) y que puede ser explicada a través del modelo de Langmuir. De esto es posible decir que, Cu tanto para el suelo Alhué como para el Suelo Nueva Braunau, posee afinidad para ser retenido por la fase sólida del suelo, por lo que el proceso de adsorción podría ser explicado mediante una isoterma de tipo I (Figura 4, pág.18), describiendo un fenómeno de quimisorción en el cual se forma únicamente una capa de metal en la superficie del suelo, donde no existe interacción entre las moléculas adsorbidas.

3.4.4 Modelo de Freundlich (Vega, F.A. y col, 2011).

El modelo de Freundlich permite conocer la capacidad de cada suelo para adsorber metales agregados. Para su determinación, se aplica la ecuación 9 (pág. 20) que relaciona el log de la concentración adsorbida (C_s) en función del log de la concentración en el equilibrio (C_e), los resultados de las isotermas de adsorción de Freundlich se muestran en la Figura 23.

Una forma de analizar la aplicación del modelo de Freundlich es a través de la constante de intensidad de adsorción (n_F) y la constante de capacidad de adsorción (K_F), parámetros que corresponden a la pendiente y al intercepto de la ecuación de la recta respectivamente. Si $n_F > 1$ se considera que la adsorción es favorable (Chamorro, A.F., y col. 2012). La constante K_F de Freundlich determina la afinidad adsorbato – adsorbente, en donde a mayor K_F mayor afinidad.

Además de analizar los parámetros n_F y K_F para determinar si el estudio de los metales ajusta o no al modelo, se debe considerar R^2 el cual debe ser superior a 0,95 ya que se aplicó la ecuación correspondiente linealizada al modelo.

En la Tabla 19, se muestran los valores de los parámetros para Cu, Mn, Pb y Zn, en el suelo Alhué y Nueva Braunau.

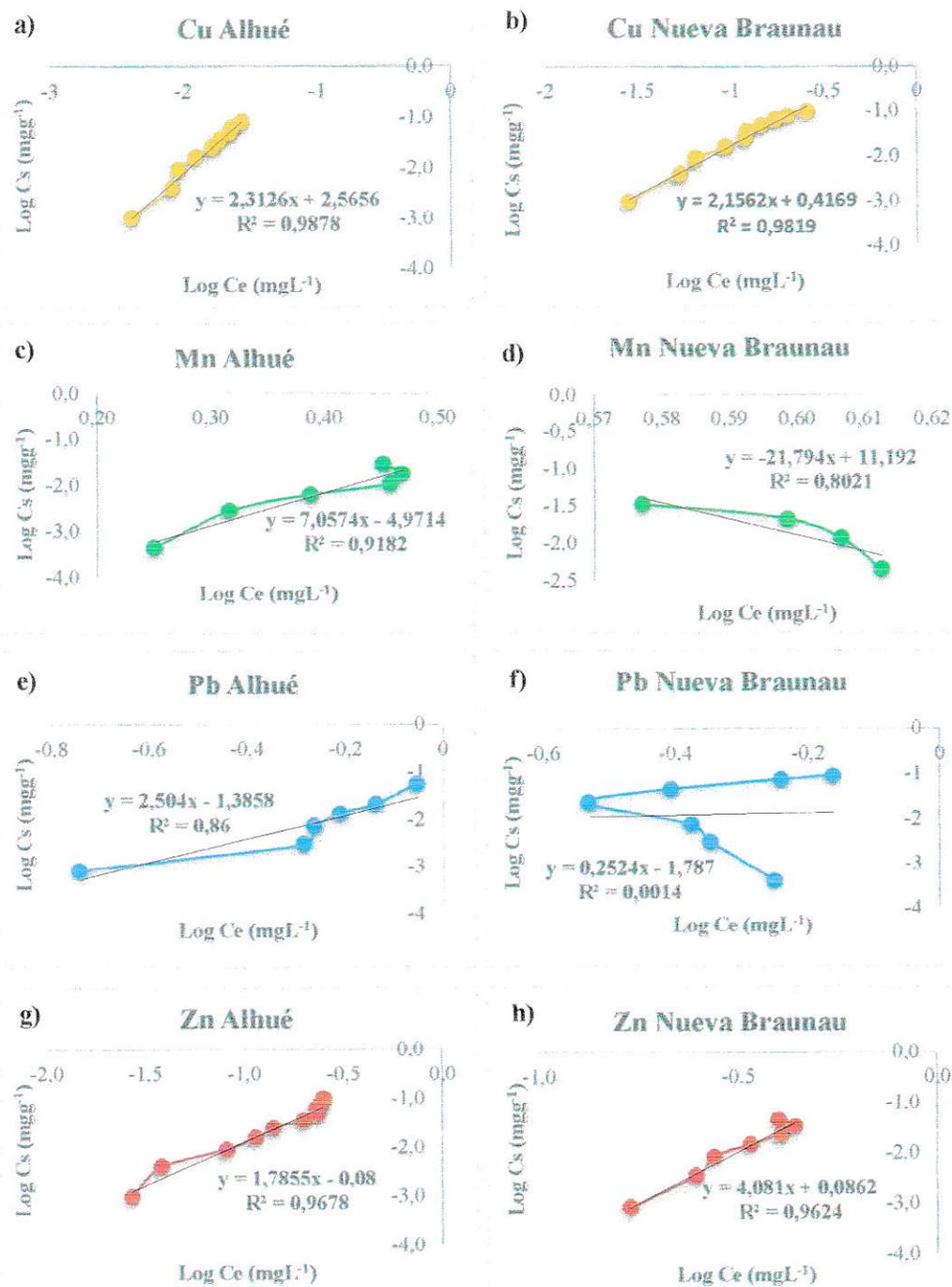


Figura 23.- Isoterma de Adsorción utilizando el modelo de Freundlich de a) Cu Alhué, b) Cu Nueva Braunau, c) Mn Alhué, d) Mn Nueva Braunau, e) Pb Alhué, f) Pb Nueva Braunau, g) Zn Alhué y h) Zn Nueva Braunau.

Tabla 19.- Parámetros de Freundlich de Cu, Mn, Pb y Zn en suelo Alhué y Nueva Braunau.

Suelo	Metal	Pendiente n_F	Intercepto Log K_F	K_F	R^2
Alhué	Cu	2,31	2,57	371,54	0,99
	Mn	7,06	4,91	81283	0,92
	Pb	2,50	1,39	24,55	0,86
	Zn	1,79	0,08	1,20	0,97
Nueva Braunau	Cu	2,16	0,42	2,63	0,98
	Mn	-21,79	11,19	$1,55 \times 10^{11}$	0,80
	Pb	0,25	1,79	61,66	0,00
	Zn	4,08	0,09	1,23	0,96

De acuerdo a los valores que se observan en la tabla solo es posible analizar el comportamiento de adsorción de aquellos metales cuyo R^2 es mayor a 0,95. La intensidad de adsorción resultó ser mayor a 1 para Cu y Zn en suelo Alhué y Nueva Braunau, por lo que se considera que la adsorción para estos metales es favorable, es decir, el proceso sería una adsorción de tipo II (Figura 4, pág. 18), siendo n_F para Alhué $Cu > Zn$ y para Nueva Braunau $Zn > Cu$. En lo que respecta a la constante de capacidad de adsorción los resultados obtenidos en orden decreciente en ambos suelos es: $Cu > Zn$, el K_F de Cu en Alhué es mucho mayor que en Nueva Braunau, lo que indicaría que quedaría retenido con mayor fuerza en el suelo a diferencia de Cu en Nueva Braunau que tendría una afinidad más débil con la fase sólida del suelo, por lo que se podría movilizar a través de los perfiles del suelo; los K_F de Zn en ambos suelos son casi idénticos, mostrando una afinidad similar y relativamente baja, que al igual que Cu en Nueva Braunau, tendría mayor posibilidad de ser desorbido, lo que implica que el metal se podría movilizar por difusión o lixiviación.

3.4.5 Modelo de Temkin (Vega, F.A. y col, 2011).

Este modelo tiene en cuenta la interacción de los metales con otras especies presentes en el suelo. Cuando la constante de Temkin (B) (ecuación 10, pág. 20) es menor de 8 (kJmol^{-1}) indica que no existe una interacción débil entre el metal y el suelo y por consecuencia, la adsorción no ocurriría sobre superficies heterogéneas, por lo tanto el fenómeno sería mejor representada mediante la isoterma denominada de tipo I, es decir, describiría una adsorción química que se da sobre superficies homogéneas (Figura 4, pág. 18).

En la Figura 24 se muestran las curvas de Temkin correspondientes a cada metal en estudio.

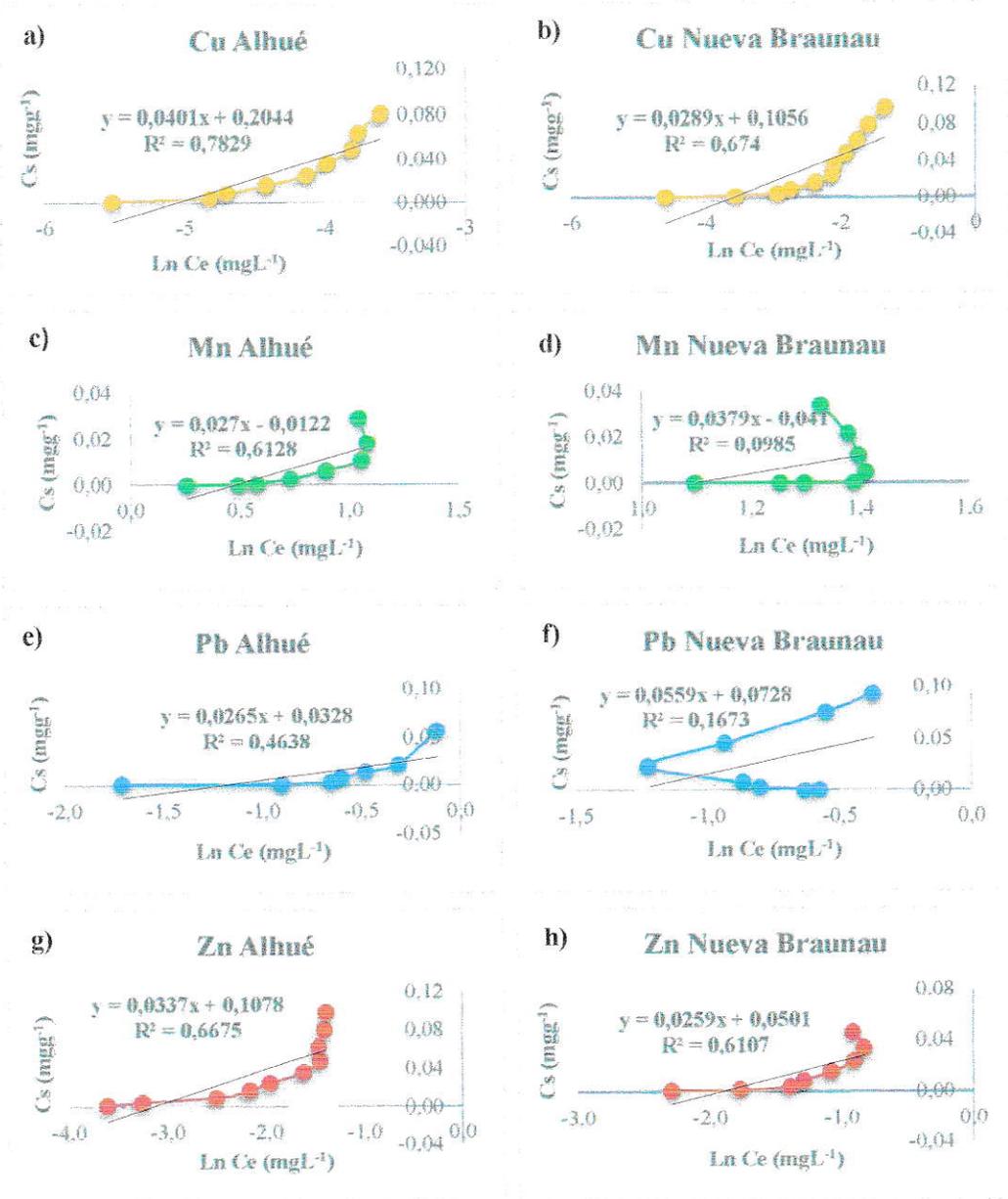


Figura 24.- Isoterma de Temkin de a) Cu Alhué, b) Cu Nueva Braunau, c) Mn Alhué, d) Mn Nueva Braunau, e) Pb Alhué, f) Pb Nueva Braunau, g) Zn Alhué y h) Zn Nueva Braunau.

Tabla 20.- Parámetros modelo de Temkin.

Suelo	Metal	B (kJmol ⁻¹)	A	R ²
Alhué	Cu	0,04	163,57	0,78
	Mn	0,03	1,57	0,61
	Pb	0,03	3,44	0,46
	Zn	0,03	24,50	0,67
Nueva Braunau	Cu	0,03	38,63	0,67
	Mn	0,04	2,95	0,10
	Pb	0,06	3,68	0,17
	Zn	0,03	6,92	0,61

Los resultados de la Tabla 20, indican que tanto para Cu, Mn, Pb y Zn en Alhué y Nueva Braunau, el valor de la constante de Temkin (B) es menor a 8 kJmol⁻¹, es decir, la adsorción del metal no se debe a interacciones débiles, por lo cual se descarta que la adsorción se dé sobre superficies heterogéneas (Freundlich) y se afirma que para todos los metales en estudio tanto en el suelo Alhué como en el suelo Nueva Braunau la adsorción de metal se da en superficies homogéneas, esto es, que se ajustan al modelo de Langmuir. Sin embargo se debe considerar el valor de R², el cual para los cuatro metales resultó ser < 0,9, por lo que no ajustan linealmente al modelo.

3.4.6 Discusión modelos de adsorción utilizados.

En la Tabla 21, se muestra un resumen de las constantes relevantes de cada modelo: Langmuir (R_L), Freundlich (K_F) y Temkin (B).

Tabla 21.- Resumen de parámetros correspondientes a los modelos aplicados para los cuatro metales en ambos suelos.

Suelos	Metal	Coeficientes de determinación						
		Langmuir		Freundlich			Temkin	
		R_L	R^2	n_F	K_F	R^2	B (kJmol ⁻¹)	R^2
Alhué	Cu	0,003 – 0,03	0,97	2,31	371,54	0,99	0,04	0,78
	Mn	*	0,67	*	*	0,92	0,03	0,61
	Pb	*	0,73	*	*	0,86	0,03	0,46
	Zn	*	0,79	1,79	1,20	0,97	0,03	0,67
Nueva Brauna u	Cu	0,83 – 0,98	0,89	2,16	2,63	0,98	0,03	0,67
	Mn	*	0,09	*	*	0,80	0,04	0,10
	Pb	*	0,03	*	*	0,00	0,06	0,17
	Zn	*	0,74	4,08	1,23	0,96	0,03	0,61

*: Indica que no aplica a modelo.

El modelo de Langmuir describe Isotermas de adsorción que se presentan en superficies homogéneas, en donde las partículas no poseen interacción entre sí. Para este modelo la constante R_L (0 - 1) describe la capacidad máxima de adsorción de un adsorbente por un adsorbato. De acuerdo a los valores de R_L , Cu en ambos suelos presentan una adsorción favorable, lo que implica que el metal es retenido por el suelo y puede ser descrito mediante el modelo de Langmuir. Con respecto a los metales Mn, Pb y Zn, estos no aplican al modelo, por lo que se debería considerar otros modelos para explicar el comportamiento de estos metales.

El modelo de Freundlich se utiliza para procesos de adsorción que se dan en superficies heterogéneas, en donde se considera la existencia de interacciones débiles entre las partículas. La intensidad de adsorción n_F y la constante K_F sólo pueden ser consideradas para Cu y Zn en ambos suelos, debido a que la ecuación de Freundlich no

ajustó linealmente para Mn y Pb. El valor de n_F es mayor a 1 tanto para Cu como para Zn en ambos suelos, por lo que el proceso es favorable para una adsorción de tipo física; la constante K_F para Zn es relativamente similar en ambos suelos, y para Cu el valor de K_F en el suelo Alhué es bastante mayor con respecto al valor del suelo Nueva Braunau, por lo que el Cu en suelo Alhué quedaría fuertemente retenido; mientras que en el suelo Nueva Braunau podría tener más movilidad, al igual que el Zn en ambos suelos, lo que implica que podría lixiviar, moverse por escorrentía o quedar disponible para ser adsorbido por las plantas.

El modelo de Temkin indica que si el valor de la constante B es menor a 8 kJmol^{-1} , las interacciones entre metal - suelo no son débiles, por lo tanto el proceso de adsorción se da sobre superficies homogéneas, para este estudio ningún metal ajustó al modelo, a pesar de cumplir con el parámetro de B.

Con respecto a los metales Mn y Pb, ninguno de ellos ajustó a los modelos estudiados, lo cual se podría deber a que posee un comportamiento fisicoquímico diferente a Cu y Zn por lo que se deberían estudiar otros modelos que permitan para explicar su movilidad.

3.5 Estudio de desorción.

En la Tabla 22 se muestran los valores obtenidos para el estudio de desorción con cada metal, utilizando KNO_3 0,1M como solución extractante en ambos suelos (Figura 18, pág. 44).

Tabla 22.- Porcentaje de desorción de Cu, Mn, Pb y Zn en suelo Alhué y suelo Nueva Braunau. Cada valor corresponde al promedio de dos repeticiones.

Suelo	% Desorción			
	Cu	Mn	Pb	Zn
Alhué	*	0,92	7,55	0,44
Nueva Braunau	*	34,68	12,54	3,20

*: No Desorbido, metal no fue detectado en solución.

Se puede establecer el siguiente orden de acuerdo al porcentaje de desorción: Alhué: $Pb > Mn > Zn > Cu$; Nueva Braunau: $Mn > Pb > Zn > Cu$. Dado que los porcentajes de adsorción para todos los metales en ambos suelos son relativamente bajos, excepto Mn en suelo Nueva Braunau, es posible indicar que estos metales quedarían adsorbidos preferentemente en el suelo, determinando de esta forma su baja biodisponibilidad para ser adsorbidos por las plantas, lixiviar a través de los perfiles del suelo, y/o moverse por escorrentía.

El resultado del estudio de desorción es consistente con lo estudiado, ya que, cuando se determinó K_d , este indicó que ocurre adsorción de los metales en ambos suelos, siendo Cu el más retenido en los suelos Alhué y Nueva Braunau; mientras que Mn fue el metal menos adsorbido.

Como es posible observar en la Tabla 22 Cu no fue detectado en la solución, lo que significa que fue completamente adsorbido por el suelo, por ende al simular condiciones naturales de lluvia con el KNO_3 , el Cu no solubiliza. Para el caso del Zn, como se logró apreciar en el estudio de adsorción, este es retenido por el suelo, sin embargo, como la afinidad con la fase sólida del suelo era menor que para Cu, existiría la posibilidad de ser desorbido, por ende, moverse a través de los perfiles del suelo y quedar biodisponible.

Con respecto a Mn y Pb, si bien no fue posible explicar el tipo de adsorción mediante los modelos utilizados, pero si se sabe que son adsorbidos por el suelo, se podría atribuir su mayor desorción a características propias del metal como su radio iónico, ya que para ambos es mayor que para Cu y Zn, y al ser moléculas más grandes, puede que sea más dificultoso su fijación en la superficie del suelo, reduciendo su capacidad para ser retenido. Además, tanto Mn como Pb, tienden a estar presentes en suelos con tendencia ácida como ión, por lo tanto pueden ser desorbido con mayor facilidad, ya que son solubles.

3.6 Influencia de las características fisicoquímicas de los suelos en la adsorción – desorción de los metales.

En general, con el aumento de pH disminuye la disponibilidad de los metales, debido a la presencia de especies poco solubles; al igual que con la materia orgánica, debido a su capacidad quelante. Por otro lado, una CIC más alta indica una mayor capacidad de intercambio. En base a ello se puede establecer que en el suelo Nueva Braunau (pH = 4,55), la disponibilidad de metales es mayor con respecto al pH que el suelo Alhué (5,70), si se considera los valores de MO y CIC, estos son mayores en Nueva Braunau (9,77% y 20,1 (cmol(+))kg⁻¹) respectivamente) que en Alhué (3,57% y 6,31 (cmol(+))kg⁻¹), por lo cual Nueva Braunau a pesar de ser más ácido tendría mayor capacidad para adsorber metales que Alhué.

También es importante analizar el contenido de arcillas, ya que estas tienen la capacidad de intercambiar cationes, reteniéndolos en el suelo y como consecuencia impedir su paso hacia otros sistemas, de acuerdo a esto, el suelo Alhué, cuya arcilla principal es haloisita - 7A (13,09%), tendría mayor capacidad de adsorción que Nueva Braunau, alofán (6,63%). Arcillas cristalinas presentan menor superficie de adsorción y menor espacio para difusión intrapartícula, por ejemplo la haloisita - 7A, mientras que, arcillas amorfas presentan mayor superficie de adsorción y espacios para la difusión intrapartícula, por ejemplo, arcillas alofánicas.

Con los antecedentes obtenidos a partir de la caracterización fisicoquímica de los suelos Alhué y Nueva Braunau, es posible ver que cada uno de estos suelos posee características que favorecerían la adsorción de los metales estudiados como lo es el pH y el porcentaje y tipo de arcillas, sin embargo, es necesario considerar las características de cada uno de los metales como radio iónico, esfera de hidratación, solubilidad, entre otros. Por esto, el sistema suelo-metal debe ser conocido para establecer el comportamiento de este y aplicar los modelos que den cuenta de ello.

IV. CONCLUSIONES

- Las características físicas y químicas determinadas para los suelos Alhué y Nueva Braunau indican que los valores de: pH, CE, MO, CIC y textura se encuentran dentro de los rangos correspondientes a suelos volcánicos.
- En ambos suelos se encontró Cu, Mn, Pb y Zn correspondiente a la fracción total. De acuerdo a las concentraciones encontradas, se puede establecer el siguiente orden $Mn > Pb > Cu > Zn$.
- El estudio del tiempo de contacto fue establecido a las 48 horas, el modelo de Elovich, ajustó correctamente ($R^2 > 0,8$) y ARE ($< 10\%$).
- El orden decreciente de los valores de K_d y K_{oc} de los metales es en el suelo Alhué: $Cu > Zn > Pb > Mn$ y en el suelo Nueva Braunau es: $Cu > Pb > Zn > Mn$.
- Los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin fueron aplicados para el estudio de adsorción de Cu, Mn, Pb y Zn. Langmuir permitió explicar la adsorción de Cu y Freundlich Cu y Zn. El modelo de Temkin no ajustó.
- El mayor porcentaje de desorción, fue encontrado en suelo Nueva Braunau. Cu no fue desorbido en estos suelos.
- Entre las características de los suelos que influyen principalmente en los procesos de adsorción/desorción de los metales, se encuentra el pH y el porcentaje y tipo de arcillas.
- Los resultados obtenidos en este trabajo, muestran que Cu no sería un potencial contaminante del suelo, ya que fue adsorbido preferentemente, mientras que Mn, Pb y Zn si lo serían, aunque estos dos últimos en menor magnitud, teniendo la posibilidad de lixiviar y ser movilizados a través del mismo u otro suelo y también hacia aguas subterráneas.

V. REFERENCIAS

- Alloway, B.J.**, 1995b. Chapter 2: Soil process and the behavior of the heavy metals. In: Alloway, B.J. (ed). Heavy metals in soils. *Blackie Academic and Professional*, London, 2nd edition. 179-205.
- Appelt, H., Coleman, N.T y Pratt, P.F.**, 1975. Interaction between organic compounds, minerals and ions in volcanic-ash-derived soils. II Effects of organic compounds on the adsorption of phosphate. *Soil Science Society of America Proceedings*, **39**, 628-630.
- Atkins, P.W.**, 1999. Química Física, 6^{ta} edición. **28 (28.3)**, 862.
- Basta, N.T.**, 2004. Heavy metal and trace element chemistry in residual-treated soil: Implications on metal bioavailability and sustainable land application. In: Sustainable land application Conference, January, 4-8, Florida; University of Florida.
- Bernier, R.** Curso de Capacitación para operadores del Programa de Recuperación de Suelos Degradados, INDAP, Décima Región; Centro Regional de Investigación Remehue, Osorno, Chile; serie actas N°02, ISSN 0717-4810. 22-26.
- Besoain, E., Sepúlveda, G.**, 1983. Merkmale and Eigenschaften einiger wichtiger vulkanischer Aschenboden aus dem Seengebiet Sudchiles. *Studia Geographica*, Band **16**, 15-42.
- Besoain E.**, 1985. Los Suelos. En: Suelos Volcánicos de Chile. Primera Edición (ed. J. Tosso), Instituto de Investigación Agropecuaria (INIA), Ministerio de Agricultura. Santiago, Chile. **1**, 24-27, 29.
- Baird C.**, 1999. Environmental Chemistry. 2nd Ed. *W.H. Freeman & Company*
- Bowen, H.J.M.**, 1980. Environmental chemistry of the elements. Academic Press, New York.
- Cala, V.**, 1995. Dinámica de metales pesados en suelos. En: contaminación y Depuración de suelos. Instituto Tecnológico Geominero de España. Madrid, España. Capítulo I, 49-50.
- Chamorro, A.F., Sanchez, R.D.**, 2012. Estudio de la adsorción de plomo en suelos de la región minera en el distrito de Buenos Aires en el departamento del Cauca, Colombia. *Revista de ciencias* **16**, 145-160.
- Carrasco M. A. y Sadzawka, M.A.**, 1985. Fósforo. En: Suelos Volcánicos de Chile. Primera Edición (ed. J. Tosso), Instituto de Investigación Agropecuaria (INIA), Ministerio de Agricultura. Santiago de Chile. **4**, 382.
- Castillo, M., Ortega, E., Rubí, M.**, 2002. Valores de referencia de elementos traza en Vertisoles de la Provincia de Málaga. *Edafología* **9**, 295-304.
- Colombo L.D., Mangione, S.B., Figlioglia A.**, 1998. Soil profile distribution of heavy metals in soil atended with sewage sludge for eight years. *Agr. Med. Inter. J. of Agric. Sci.* **128**, 273-283.

- Conti, M.**, 2009. Principios de edafología, con énfasis en suelos argentinos. Editorial Facultad Agronomía, Segunda Edición.
- Construnatura**, 2013. Agricultura ecológica. El suelo como fuente de vida, propiedades (II) 21-04-2013. <http://www.construnatura.com/esp/articulo/agricultura-ecol-gica/el-suelo-como-fuente-de-vida--propiedades--ii-> [En línea].
- Copaja, S.V., Bravo, H.R., Muñoz, P.**, 2012. Adsorption of fungicides in chilean soils incubated with biosolids. *J.Chil. Chem. Soc.*, **57**. (Nº2), 1091-1094.
- CTSyC, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad de Talca. Mapa de Suelos.** <http://www.ctsyc.cl/>.
- Dali-youcef, N., Ouddanea, B., Derriche, Z.**, 2006. Adsorption of Zinc on natural sediment of Tafna River (Algeria). *Journal of Hazardous Materials* **A137**, 1263-1270.
- Diez, M.**, 2006. Valores de Fondo de Elementos Traza en Suelos de la Provincia de Granada. Granada, España.
- European Commision (E.C.)**, 2003. Disposal and recycling routes for sewage sludge- Part. Unión Europea. http://Europa.eu.int/comm/environment/waste/sludge/sludge_disposal2.pdf [En línea].
- Fassbender, H. W. y Bornemisza, E.**, 1987. Fenómenos de adsorción y cambios en suelos. En: Química de Suelos con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. San José. Costa Rica. Servicio Editorial IICA. 137.
- Gamze, N., Eelevli, S., Mesci, B.**, 2011. Adsorption of copper and zinc ions on illite: Determination of the optimal conditions by the statistical design of experiments. *Clay Science* **52**, 392-399.
- Giller, K., Witter, E., Mcgrath, S.P.**, 1998. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soil: A review. *Soil Biol. Biochem.* **30**, 564-572.
- Gjoka, F., Felix-Henningsen, P., Wegener, I., Salillari, I. and Beqiraj, A.**, 2010. Heavy metals in soils from Tirana (Albania). *Enviromental Monitoring and Assessment.* **172**, 517-527.
- Gomes, P.C., Fontes, M.P.F., da Silva, D.G., Mendoca, E., Netto, A.R.**, 2001. Selectivity sequence and competitive sorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci. Am. J.* **65**, 1115-1121.

Gulson B.L., Mizon K.J., Korsch M.J., Howarth D., 1996. Non-orebody sources are significant contributors to blood lead of some children with low to moderate lead exposure in a mayor mining community. *The science of the total environment*. **181**, 223-230.

Hermosilla, S. M., Cárdenas, R. J., 2007. Determinación de alofán en suelos derivados de cenizas volcánicas del sur de Chile y análisis general de resultados, Universidad de La Frontera.

Honorato, R.I., 2000. Manual de Edafología, cuarta edición, Ediciones Universidad Católica de Chile, 81, 82.

INIA, 1985. Suelos volcánicos de Chile, Primera Edición, Ministerio de Agricultura. 34.

Instituto de Investigación de Recursos Naturales CORFO, Publicación N° 2; Noviembre 1964. Suelos; Descripciones Proyecto Aerofotogrametrico Chile /O.E.A./ B.I.D que posee antecedentes obtenidos durante el Proyecto Aerofotogrametrico Chile /O.E.A./ B.I.D. con la cooperación del Ministerio de Agricultura – Departamento de Conservación de Suelos y Aguas.

Isen Roselló, R. y Martínez Planas, M. 2011, Estudio experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos de la cuenca del Jequetepeque, Perú. Tesis de Grado. Universidad politécnica de Cataluña.

Keller, C., Domergue, F.L., Vedy, L.C., 1992. Chapter.4: Soil interaction. In: Vernet, J.P., Impact of heavy metals on the environment. **2: Heavy metals in the environment.** Editorial Elsevier, New York. 247-269.

Kendorf, H., Schnitzer, M., 1980. Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1701–1708.

K+S, Fertilizantes, Manganeso. http://www.kali-gmbh.com/eses/fertiliser/advisory_service/nutrients/manganese.html [En línea].

Kooner, Z.S., 1993. Comparative study of adsorption behavior of copper, lead, and zinc onto goethite in aqueous systems. *Environ Geol.* **21**, 242-250.

Lasat, M., 2001. The uses of plants for removal of toxic metal from contaminated soil. USEPA.

Lenoir C., Tornari, G., 2004. Contaminación y Tratamiento de Suelo, 14.

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

Little, A., 1969. The Engineering Classification of Residual Tropical Soils. *Proc. 7th Int. Conf. Soil Mechanics Found. Eng* (Mexico City, Mexico).

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

Manual de Técnicas de Análisis de Suelos, Análisis físicos y químicos en suelos. <http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/509/analisis.pdf> [En línea].

Mauro, L.N., 2014. Estudio de los procesos de adsorción – desorción de los metales Cu, Mn, Pb y Zn en la cuenca del Río Maipo. Tesis para optar al grado de Magíster en Química y memoria para optar al título de Químico, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

Micó, C., 2005. Estudio de metales pesados en suelos agrícolas con cultivos hortícolas de la provincia de Alicante. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia. Valencia, España.

Miyake, M., 1979. Phosphate sorption by Indonesian paddy soils. *JARQ* **13**, 145-148.

Moolenaar, S.W., Lexmond, T.M., Van der Zee, S.E.A.T.M., 1997. Calculating heavy metal accumulation in soil: a comparison of methods illustrated by a case-study on compost application. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **66**, 71-82.

Muñoz, G.S., 2015. Comportamiento en suelos agrícolas de alcaloides indólicos, de origen natural, con propiedades herbicidas. Seminario de Título para optar al título de Químico Ambiental. Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

Paredes, P. M., Verdugo A. R., 2004. Génesis y Estructura de los Suelos Alofánicos en Chile. V Congreso Chileno de Ingeniería Geotécnica. Universidad de Chile.

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

Pérez Formento. P, 2014. Puesta en riego por aspersión con cobertura total enterrada en una parcela de 19 hectáreas en el término municipal de Huerto (Huesca). Tesis para optar al título de Ingeniero Técnico Agrícola. Escuela politécnica superior de Huesca. Universidad de Zaragoza.

Rioja Molina, A. (2002). Apuntes de Fitotecnia General. E.U.I.T.A., Ciudad Real.

Rodríguez, R., Linares, R., Guadalupe, E. 2009. Adsorción y desorción de cromo hexavalente en relaves mineros. *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*. **12** (Nº 24), 108-117. UNMSM.

Sadzawka, M.A, Carrasco, M., Grez, R., Mora, M., Flores, H., Neaman, A., 2006. Métodos de análisis de suelos. Instituto de Investigación Agropecuarias, serie la platina (Nº16), 17-18, 19-20, 23-27, 43-56, 95-96, 111.

Schlatter, J., Grez, R., Gerding, V. Manual para reconocimiento de Suelos, Instituto de Silvicultura – Facultad de Ciencias Forestales. Universidad Austral de Chile. 53.

- Silviera, M.L.A., Alleoni, L.R.F., Guilherme, L.R.G.,** 2003. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola* **60** (4), 793-806.
- Tapia, R.,** 1990. Toxicología de metales y metaloides. Facultad de ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile. 139-140.
- Tessier, A., Carignan, R., Dubreuil, B., Rapin, F.,** 1989. Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes. *Geochim. Cosmochim.* **53**, 1511-1522.
- Tosso J.,** 1985. Suelos Volcánicos de Chile. Ministerio de Agricultura, Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Santiago, Chile.
- Turner, N. H.,** 1975. Kinetics of chemisorption: An examination of the Elovich equation. *Journal of Catalysis* **36**, 262-265.
- Valladares, G.S., Camargo, O., Carvalho, J., Silva, A.M.,** 2009. Assessment of heavy metals in soils of vineyard region with the use of principal component analysis. *Scientia Agricola.* **66**, 361-367.
- Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L.,** 2006. Competitive adsorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. *J. Colloid Interf. Sci.* **298**, 582-592.
- Vega, F.A., Covelo, E.F., Andrade, M.L.,** 2011. Applying Freundlich, Langmuir and Temkin Models in Cu and Pb Soil Sorption Experiments. *Spanish Journal of Soil Science (SJSS).*
- Wada, S. I. y Wada, K.,** 1980. Formation, composition and structure of hydroxy-aluminosilicate ions. *J. Soil Sci.,* **31**, 457-467.
- Wesley, L. D.,** 1998. Geotechnical characterization and behavior allophone clays. University of Auckland, Auckland - New Zeland.
- Yagnentkovsky, N.,** 2011. Aplicación de técnicas de biorremediación para el tratamiento de residuos industriales con alto contenido de metales pesados. Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata.
- Yuh – Shan Ho, Wen-Ta Chiu, Chung-Chi Wang,** 2005. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology* **96**, 1285-1291.
- Zhang, S.Q., Cooper, J.F.,** 1996. Adsorption, desorption and degradation of three pesticides in different soil. *Environ. Contam. Toxicol* **30**, 15-20.

VI. ANEXO

6.1 Parámetros Físico-Químicos.

6.1.1 Textura

Tabla 23.- Valores de la lectura de temperatura y del hidrómetro para determinar textura del suelo Alhué y Nueva Braunau.

Suelo	T ₁ (°C)	T ₁ (°F)	H ₁	T ₂ (°C)	T ₂ (°F)	H ₂
Alhué	19,7	67,5	13	21,5	70,7	6
Nueva Braunau	20,1	68,2	9	22,0	71,6	5

Para conocer la textura de los suelos Alhué y Nueva Braunau, fue necesario obtener la lectura corregida (H_c), a través de la siguiente expresión:

$$H_{1c} = H_1 + [(T_1^{\circ}F - 67^{\circ}F) \times 0,2] \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde:

H_{1c}, corresponde a la lectura corregida del hidrómetro a los 4 minutos.

H₁, corresponde a la lectura del hidrómetro a los 4 minutos.

T₁, corresponde a la temperatura en °F registrada a los 4 minutos.

$$H_{2c} = H_2 + [(T_2^{\circ}F - 67^{\circ}F) \times 0,2] \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde:

H_{2c}, corresponde a la lectura corregida del hidrómetro luego de dos horas.

H₂, corresponde a la lectura del hidrómetro luego de dos horas.

T₂, corresponde a la temperatura en °F registrada luego de dos horas.

Para conocer los porcentajes de Arena, Arcilla y Limo, se utilizaron las siguientes fórmulas:

$$\% \text{Arena} = 100 - (H_{1c} \times 2) \quad (\text{Ecuación 14})$$

$$\% \text{Arcilla} = H_{2c} \times 2 \quad (\text{Ecuación 15})$$

$$\% \text{Limo} = 100 - (\% \text{Arcilla} + \% \text{Arena}) \quad (\text{Ecuación 16})$$

6.1.2 Humedad – Factor humedad.

$$\text{HUMEDAD } \% = \frac{a-b}{b-c} \times 100 \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde:

a: masa en g del suelo seco al aire + recipiente.

b: masa en g del suelo seco a 105°C + recipiente.

c: masa en g del recipiente.

Factor humedad.

$$\text{fh} = \frac{100+\text{humedad}(\%)}{100} \quad (\text{Ecuación 18})$$

Tabla 24.- Datos experimentales necesarios para el cálculo de humedad y fh en los suelos en estudio.

	Suelo Alhué	Suelo Nueva Braunau
Masa recipiente (g)	8,70 ± 0,40	9,73 ± 0,11
Masa suelo + recipiente seco al aire (g)	18,7 ± 0,40	19,7 ± 0,11
Masa suelo + recipiente seco a 105°C (g)	18,4 ± 0,41	19,3 ± 0,11
% Humedad	2,66 ± 0,01	4,36 ± 0,01
fh	1,03 ± 0,00	1,04 ± 0,00

6.1.3 Carbono Orgánico Total.

$$\text{COT}(\%) = \frac{m_1-m_2}{m_1-c} \times 100 \quad (\text{Ecuación 19})$$

Donde:

m₁: masa crisol + suelo seco a 105°C

m₂: masa crisol + suelo calcinado

c: masa crisol

✦ **Ejemplo:** Suelo Nueva Braunau:

Tabla 25.- Datos experimentales para calcular % COT del Suelo Nueva Braunau.

m_1	$38,76 \pm 0,461$ g
m_2	$38,14 \pm 0,475$ g
c	$33,93 \pm 0,461$ g
COT %	$12,91 \pm 0,29$

6.1.4 Materia orgánica (MO).

Tabla 26.- Datos experimentales de titulación de blanco y suelos con FeSO_4 .

Blanco		Suelo Nueva Braunau	
V (mL) FeSO_4	Pot. Redox (mV)	V (mL) FeSO_4	Pot. Redox (mV)
0,00	$985,0 \pm 0,00$	0,00	$956,5 \pm 28,99$
5,00	$977,0 \pm 0,00$	5,00	$951,0 \pm 31,11$
8,00	$983,0 \pm 0,00$	10,0	$933,0 \pm 49,50$
11,0	$884,0 \pm 0,00$	12,5	$948,0 \pm 19,80$
13,0	$455,2 \pm 0,00$	15,0	$527,5 \pm 129,61$
14,0	$442,0 \pm 0,00$	15,5	$487,6 \pm 91,92$
15,0	$434,4 \pm 0,00$	16,0	$479,3 \pm 91,43$
17,0	$423,3 \pm 0,00$	16,5	$470,1 \pm 86,27$
19,0	$415,4 \pm 0,00$	17,0	$463,3 \pm 83,79$
20,0	$412,3 \pm 0,00$	17,5	$459,4 \pm 83,79$
		18,0	$455,4 \pm 82,73$

✦ **Ejemplo:** Suelo Nueva Braunau:

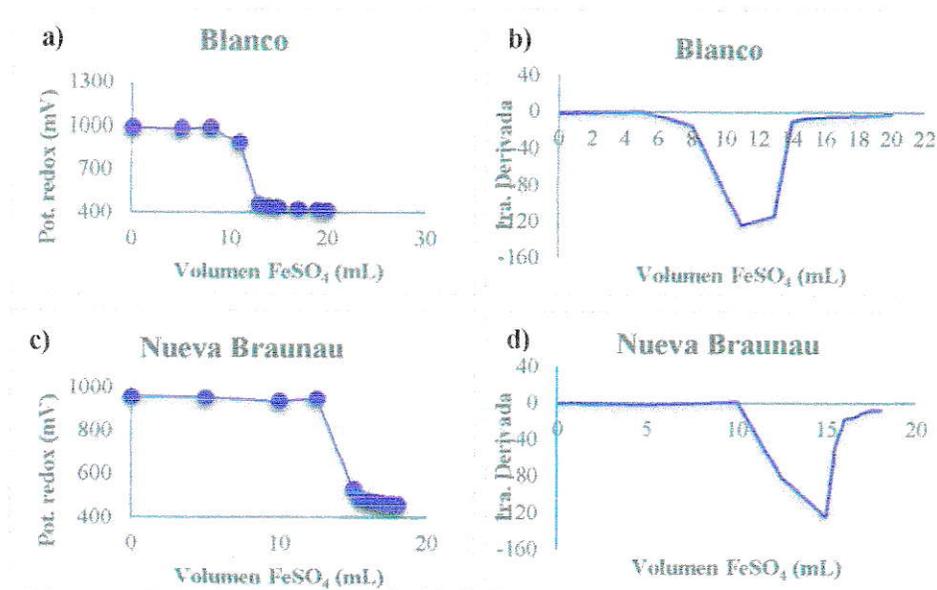


Figura 26.- a) Curva de titulación Blanco vs mL FeSO₄, b) Primera derivada Blanco vs mL FeSO₄, c) Curva de titulación Nueva Braunau vs mL FeSO₄, d) Primera derivada Nueva Braunau vs mL FeSO₄.

Tabla 27.- Datos experimentales para la determinación de MO en Alhué y Nueva Braunau.

	Blanco Alhué	Suelo Alhué	Blanco Nueva Braunau	Suelo Nueva Braunau
Masa Suelo (g)	-	0,5001 ± 0,0001	-	0,5015 ± 0,0001
Volumen de titulación (mL)	13,00	10,40	22,00	15,00

Para calcular el %CO y posteriormente el %MO se utilizó las ecuaciones 20 y 21 respectivamente.

$$\text{CO}(\%) = \frac{v_1 - v_2}{s} \times M \times 0,39 \times fh \quad (\text{Ecuación 20})$$



Donde:

v_1 : mL FeSO_4 gastados en el blanco.

v_2 : mL FeSO_4 gastados en la muestra.

M: Molaridad del FeSO_4 .

S: peso en g de la muestra seca al aire.

fh: Factor humedad.

$0,39 = \frac{3 \times 100 \times 1,3}{1000}$ (3 es el peso equivalente del carbono; 1,3 es el factor de compensación por la combustión incompleta de la materia orgánica).

$$\text{MO}(\%) = 1,724 \times \%C \quad (\text{Ecuación 21})$$

Dónde: 1,724 es un factor empírico.

Tabla 28.- Resultados de %C y %MO de Alhué y Nueva Braunau.

Parámetros	Suelo Alhué	Suelo Nueva Braunau
CO (%)	$2,07 \pm 0,02$	$5,67 \pm 0,02$
MO (%)	$3,57 \pm 0,03$	$9,77 \pm 0,04$

6.1.5 Fósforo Soluble.

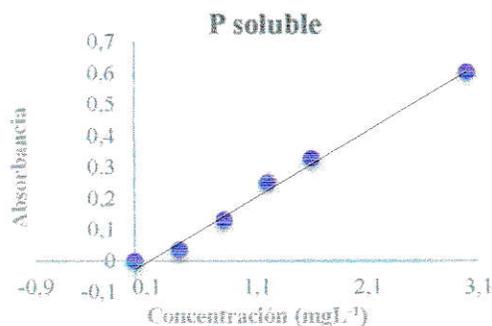


Figura 27.- Curva de calibración P soluble.

Tabla 29.- Ecuación de la recta curva de calibración P.

	Pendiente	Intercepto	R ²
Fósforo	0,2101	-0,0215	0,991

En la Tabla 30 se muestran los valores de absorbancia y la concentración de P en mgL^{-1} que se calculó mediante la ecuación de la recta de la Tabla 29.

Tabla 30.- Resultados experimentales de fósforo método Bray I.

	Blanco	Suelo Alhué	Suelo Nueva Braunau
Absorbancia _{820nm}	0,00 ± 0,00	0,24 ± 0,00	0,40 ± 0,00
P (mgL^{-1})	0,10 ± 0,00	1,25 ± 0,00	2,00 ± 0,00

Para calcular P (mgkg^{-1}) se utilizó la siguiente ecuación:

$$P(\text{mgkg}^{-1}) = (a - b) \times 7 \times fh \quad (\text{Ecuación 22})$$

Donde:

a: mg/L de P en el extracto de la muestra.

b: mg/L de P en el blanco.

7: relación líquido-suelo.

fh: factor humedad.

6.1.6 Nitrógeno Kjeldahl.

Tabla 31.- Datos experimentales para el cálculo del % de N Kjeldahl.

	Blanco	Suelo Alhué	Suelo Nueva Braunau
Masa suelo (g)	-	1,0004 ± 7,1E-5	1,0009 ± 7,1E-5
Masa devarda (g)	-	1,0006 ± 2,8E-4	1,0005 ± 2,8E-4
Volumen gastado (mL)	5,5 ± 0,56	12,57 ± 1,52	31,40 ± 4,81

$$\%N = \frac{a-b}{s} \times M \times 1,4 \times fh \quad (\text{Ecuación 23})$$

Donde:

a: mL de HCl gastados en la muestra.

b: mL de HCl gastados en blanco.

M: Molaridad de HCl

1,4 = $\frac{14 \times 100}{1000}$ (14 es el peso atómico del N).

S: peso en g de la muestra seca al aire.

fh: factor de humedad.

6.1.7 Capacidad de Intercambio Catiónico.

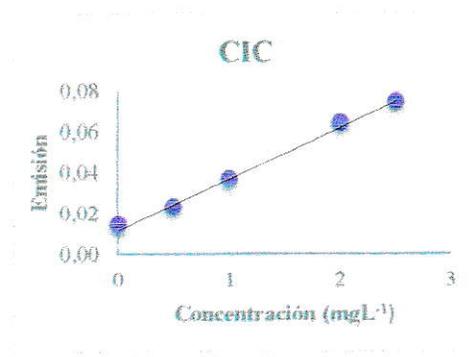


Figura 28.- Curva de calibración Na⁺.

Tabla 32.- Ecuación de la recta Na⁺.

	Pendiente	Intercepto	R ²
Na ⁺	0,0251	0,0125	0,9959

$$\text{CIC}(\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}) = \frac{(a-b) \times 4,35}{s} \times fh \quad (\text{Ecuación 24})$$

Donde:

a: mgL⁻¹ de Na en el filtrado de la muestra diluida x 10.

b: mgL⁻¹ de Na en el blanco diluido x 10.

S: peso en g del suelo seco al aire.

$4,35 = \frac{10 \times 100}{23 \times 10}$ (23 corresponde al peso atómico del sodio).

fh: factor de humedad.

Tabla 33.- Masas suelos Alhué y Nueva Braunau, para cálculo de CIC.

	Suelo Alhué	Suelo Nueva Braunau
Masa suelo (g)	5,01 ± 0,01	5,00 ± 0,01

En la Tabla 34, se muestran los valores obtenidos y calculados a partir de EEA. Para el cálculo, la concentración de las muestras se multiplicó por el factor de dilución (x10) que se realizó para que los valores estuvieran dentro de la curva.

Tabla 34.- Datos experimentales, obtenidos a partir de la emisión de Sodio.

	Blanco	Suelo Alhué	Suelo Nueva Braunau
Concentración Na ⁺ (mgL ⁻¹)	0,29	7,35 ± 0,48	22,51 ± 0,01
CIC (cmol (+)kg ⁻¹)	-	6,31 ± 0,43	20,10 ± 0,10

6.2 Curva de calibración Cu, Mn, Pb y Zn.

En la Figura 29 se muestra la curva de calibración realizada de manera previa al análisis de: metal total, Tiempo de Equilibrio, Adsorción-Desorción de los metales en estudio.

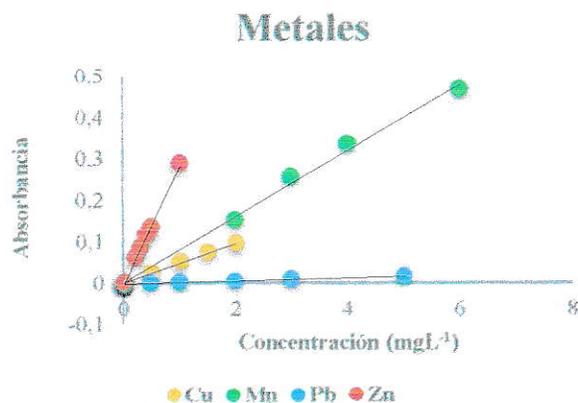


Figura 29.- Curva de calibración Cu, Mn, Pb y Zn.

Tabla 35.- Ecuación de la recta de Cu, Mn, Pb y Zn.

Metal	Pendiente	Intercepto	R ²
Cu	0,04856	0,00284	0,9982
Mn	0,07959	0,00539	0,9972
Pb	0,00354	0,00024	0,9994
Zn	0,04856	0,00284	0,9982

6.3 Metal total.

Tabla 36.- Datos experimentales de la concentración de metal en la fracción total obtenidos del equipo de EAA.

	Cu (mgL ⁻¹)	Mn (mgL ⁻¹)	Pb (mgL ⁻¹)	Zn (mgL ⁻¹)
Blanco	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,39 ± 0,02	0,00 ± 0,00
Alhué	0,68 ± 0,06	3,98 ± 0,09	0,73 ± 0,27	0,65 ± 0,10
Nueva Braunau	0,92 ± 0,03	6,48 ± 0,03	1,80 ± 0,02	1,35 ± 0,03

✚ **Ejemplo:** Cálculo Cu en mgkg⁻¹ en suelo Nueva Braunau:

$$\text{Cu (mgkg}^{-1}\text{)} = 0,916 \times 2,083 \times 48$$

6.4 Tiempo de Equilibrio.

Para realizar la gráfica Cs en función del tiempo, se debió calcular previamente el valor de Cs el cual se obtiene mediante la diferencia entre la concentración agregada (Ca) de cada metal que corresponde a 10 mgL⁻¹ y la concentración en el equilibrio (Ce) que es la entregada por el equipo de EAA para los diferentes tiempos de agitación.

Tabla 37.- Valores de Ce y Cs para Cu, Mn, Pb y Zn para la determinación del tiempo de equilibrio en el suelo Alhué.

T (h)	Suelo Alhué							
	Cu		Mn		Pb		Zn	
	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgg ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgg ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgg ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgg ⁻¹)
3	0,0887	0,0991	-	-	0,4068	0,0959	0,1407	0,0986
6	0,0815	0,0992	0,5165	0,0948	0,4068	0,0959	0,1407	0,0986
12	0,0743	0,0992	0,4725	0,0953	0,4068	0,0959	0,1323	0,0987
24	0,0845	0,0992	0,3287	0,0967	0,4632	0,0959	0,1291	0,0987
48	0,0794	0,0992	0,2112	0,0979	0,4068	0,0959	0,1333	0,0987
72	0,2236	0,0978	0,2175	0,0978	0,4068	0,0959	0,2449	0,0975

Tabla 38.- Valores de Ce y Cs para Cu, Mn, Pb y Zn para la determinación del tiempo de equilibrio en el suelo Nueva Braunau.

Suelo Nueva Braunau								
T (h)	Cu		Mn		Pb		Zn	
	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgg ⁻¹)						
3	0,3019	0,0970	1,0505	0,0895	0,4915	0,0951	0,3709	0,0963
6	0,2686	0,0973	1,1805	0,0882	0,4915	0,0951	0,3176	0,0968
12	0,2668	0,0973	1,1623	0,0884	0,4497	0,0955	0,2781	0,0972
24	0,2669	0,0973	1,0777	0,0892	0,3797	0,0962	0,2763	0,0972
48	0,2669	0,0973	1,0543	0,0895	0,3786	0,0962	0,2728	0,0973
72	0,3103	0,0969	1,0675	0,0893	0,3521	0,0965	0,2855	0,0971

✚ **Ejemplo:** Cálculo de Cs para Cu Alhué a las 3 horas de agitación:

➤ Ca = 10 mgL⁻¹

➤ Ce = 0,0887 mgL⁻¹

$$Cs = Ca - Ce$$

$$Cs = 10 \text{ mgL}^{-1} - 0,0887 \text{ mgL}^{-1}$$

$$Cs = 9,9113 \text{ mgL}^{-1}$$

$$9,9113 \text{ mg} \rightarrow 1000 \text{ mL}$$

$$X \text{ mg} \rightarrow 10 \text{ mL}$$

$$X = \frac{0,0991 \text{ mg}}{1,0000 \text{ g}} = 0,0991 \text{ mgg}^{-1}$$

6.4.1 Modelo Cinético de Elovich.

Tabla 39.- Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich en el suelo Alhué.

Suelo Alhué									
T. agitación (h)	Ln(t) (h)	Cu ²⁺		Mn ²⁺		Pb ²⁺		Zn ²⁺	
		C _{SExp} (m _g g ⁻¹)	C _{Sscal} (m _g g ⁻¹)	C _{SExp} (m _g g ⁻¹)	C _{Sscal} (m _g g ⁻¹)	C _{SExp} (m _g g ⁻¹)	C _{Sscal} (m _g g ⁻¹)	C _{SExp} (m _g g ⁻¹)	C _{Sscal} (m _g g ⁻¹)
3	1,0986	0,0991	0,1011	-	-	0,0959	0,0959	0,0986	0,1031
6	1,7918	0,0992	0,1023	0,0948	0,0993	0,0959	0,0959	0,0986	0,1058
12	2,4849	0,0992	0,1034	0,0953	0,1020	0,0959	0,0959	0,0987	0,1058
24	3,1781	0,0992	0,1045	0,0967	0,1047	0,0959	0,0959	0,0987	0,1112
48	3,8712	0,0992	0,1056	0,0979	0,1074	0,0959	0,0958	0,0987	0,1139
72	4,2767	0,0978	0,1062	0,0978	0,1090	0,0959	0,0958	0,0975	0,1155
Promedio		0,0989	0,1038	0,0965	0,1045	0,0959	0,0959	0,0985	0,1097

Tabla 40.- Datos experimentales para aplicar el modelo cinético de Elovich en el suelo Nueva Braunau.

Suelo Nueva Braunau									
T. agitación (h)	Ln(t) (h)	Cu ²⁺		Mn ²⁺		Pb ²⁺		Zn ²⁺	
		C _{SExp} (m _g g ⁻¹)	C _{Sscal} (m _g g ⁻¹)	C _{SExp} (m _g g ⁻¹)	C _{Sscal} (m _g g ⁻¹)	C _{SExp} (m _g g ⁻¹)	C _{Sscal} (m _g g ⁻¹)	C _{SExp} (m _g g ⁻¹)	C _{Sscal} (m _g g ⁻¹)
3	1,0986	0,0970	0,0975	0,0895	0,0890	0,0951	0,0959	0,0963	0,0972
6	1,7918	0,0973	0,0978	0,0882	0,0891	0,0951	0,0967	0,0968	0,0976
12	2,4849	0,0973	0,0980	0,0884	0,0893	0,0955	0,0974	0,0972	0,0981
24	3,1781	0,0973	0,0982	0,0892	0,0894	0,0962	0,0982	0,0972	0,0986
48	3,8712	0,0973	0,0984	0,0895	0,0896	0,0962	0,0990	0,0973	0,0991
72	4,2767	0,0969	0,0986	0,0893	0,0896	0,0965	0,0994	0,0971	0,0994
Promedio		0,0972	0,0981	0,0890	0,0894	0,0958	0,0978	0,0970	0,0983

$$ARE = \left| \frac{Q_{\text{experimental}} - Q_{\text{calculado}}}{Q_{\text{calculado}}} \right| \quad (\text{Ecuación 25})$$

N° de puntos considerados

✚ **Ejemplo:** Cálculo ARE para Cu en suelo Nueva Braunau con los promedios de C_{SExp} y C_{Scal} :

$$ARE = \left| \frac{0,0972 - 0,0981}{\frac{0,0981}{6}} \right|$$

$$ARE = 0,0015 \times 100$$

$$\%ARE = 0,15$$

6.5 Isotermas de adsorción.

La concentración adsorbida (C_s) de los metales, hace referencia a su capacidad para retener el metal y se expresa en mg de metal por gramo de suelo (mgg^{-1}), y se obtiene de manera experimental a partir de la cantidad de metal que queda en el equilibrio después de dejarlo en equilibrio por 48 horas.

La ecuación que permite obtener C_s , se detalla a continuación:

$$C_s = \left[\frac{C_a - C_e}{m} \right] \times V \quad (\text{Ecuación 26})$$

Donde:

C_a = Concentración agregada (mgL^{-1}).

C_e = Concentración en el equilibrio (mgL^{-1}).

m = masa de suelo en (g), que para todos los casos es = 1 g.

V = Volumen de solución agregado (L).

Tabla 41.- Datos experimentales para curva de adsorción, suelo Alhué y Nueva Braunau.

Alhué								
Cu			Mn		Pb		Zn	
Ca (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgg ⁻¹)						
0	0,000	0,000	1,292	0,000	0,407	0,000	0,000	0,000
1	0,004	0,001	1,628	0,000	0,181	0,001	0,027	0,001
2	0,008	0,004	1,778	0,000	0,520	0,003	0,038	0,004
3	0,009	0,009	2,071	0,003	0,548	0,007	0,081	0,009
4	0,012	0,016	2,442	0,006	0,618	0,014	0,114	0,016
5	0,016	0,025	2,874	0,011	0,731	0,021	0,141	0,024
6	0,018	0,036	2,943	0,018	-	-	0,197	0,035
7	0,022	0,049	2,835	0,029	-	-	0,232	0,047
8	0,023	0,064	-	-	0,887	0,057	0,231	0,062
9	0,027	0,081	-	-	-	-	0,243	0,079
10	0,157	0,098	-	-	-	-	0,247	0,098

Nueva Braunau								
Cu			Mn		Pb		Zn	
Ca (mgL ⁻¹)	Ce (mgL ⁻¹)	Cs (mgg ⁻¹)						
0	0,010	0,000	2,997	0,000	0,534	0,000	0,101	0,000
1	0,028	0,001	3,660	0,000	0,562	0,000	0,169	0,001
2	0,052	0,004	3,506	0,000	0,449	0,003	0,248	0,004
3	0,064	0,009	4,013	0,000	0,421	0,008	0,275	0,008
4	0,092	0,016	-	-	-	-	0,340	0,015
5	0,118	0,024	4,097	0,005	0,294	0,024	0,405	0,023
6	0,121	0,035	4,041	0,012	-	-	0,437	0,033
7	0,144	0,048	3,968	0,021	0,393	0,046	0,400	0,046
8	0,172	0,063	3,776	0,034	-	-	-	-
9	0,200	0,079	-	-	0,576	0,076	-	-
10	0,256	0,097	-	-	0,689	0,093	-	-

6.5.1 Modelo de Langmuir.

Tabla 42.- Valor calculado de Cs/Ce para Isoterma de Langmuir en suelo Alhué y Nueva Braunau.

Ca (mgL ⁻¹)	Alhué				Nueva Braunau			
	Cu	Mn	Pb	Zn	Cu	Mn	Pb	Zn
	Cs/Ce	Cs/Ce	Cs/Ce	Cs/Ce	Cs/Ce	Cs/Ce	Cs/Ce	Cs/Ce
0	-	0,000	0,000	-	0,000	0,000	0,000	0,000
1	0,249	0,000	0,005	0,036	0,035	0,000	0,001	0,005
2	0,498	0,000	0,006	0,103	0,074	0,000	0,007	0,014
3	0,997	0,001	0,013	0,108	0,139	0,000	0,018	0,030
4	1,329	0,003	0,022	0,137	0,170	-	-	0,043
5	1,558	0,004	0,029	0,173	0,206	0,001	0,080	0,057
6	1,951	0,006	-	0,176	0,292	0,003	-	0,076
7	2,220	0,010	-	0,204	0,334	0,005	0,118	0,116
8	2,775	-	0,064	0,269	0,364	0,009	-	-
9	2,991	-	-	0,324	0,396	-	0,132	-
10	-	-	-	0,395	0,380	-	0,135	-

6.5.2 Modelo de Freundlich.

Tabla 43.- Valores de Log Ce y Log Cs para Isoterma de Freundlich en suelo Alhué.

Alhué								
Ca (mgL ⁻¹)	Cu		Mn		Pb		Zn	
	Log Ce (mgL ⁻¹)	Log Cs (mgg ⁻¹)	Log Ce (mgL ⁻¹)	Log Cs (mgg ⁻¹)	Log Ce (mgL ⁻¹)	Log Cs (mgg ⁻¹)	Log Ce (mgL ⁻¹)	Log Cs (mgg ⁻¹)
0	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-2,398	-3,002	-	-	-0,742	-3,087	-1,571	-3,012
2	-2,097	-2,400	0,250	-3,353	-0,284	-2,529	-1,418	-2,406
3	-2,046	-2,047	0,316	-2,555	-0,261	-2,133	-1,093	-2,058
4	-1,921	-1,797	0,388	-2,205	-0,209	-1,869	-0,944	-1,808
5	-1,796	-1,603	0,458	-1,973	-0,136	-1,671	-0,852	-1,614
6	-1,735	-1,445	0,469	-1,736	-	-	-0,705	-1,458
7	-1,658	-1,311	0,453	-1,535	-	-	-0,634	-1,324
8	-1,638	-1,195	-	-	-0,052	-1,245	-0,637	-1,207
9	-1,569	-1,093	-	-	-	-	-0,614	-1,103
10	-	-	-	-	-	-	-0,607	-1,011

Tabla 44.- Valores de Log Ce y Log Cs para Isoterma de Freundlich en suelo Nueva Braunau.

Nueva Braunau								
Ca (mgL ⁻¹)	Cu		Mn		Pb		Zn	
	Log Ce (mgL ⁻¹)	Log Cs (mgg ⁻¹)	Log Ce (mgL ⁻¹)	Log Cs (mgg ⁻¹)	Log Ce (mgL ⁻¹)	Log Cs (mgg ⁻¹)	Log Ce (mgL ⁻¹)	Log Cs (mgg ⁻¹)
0	-	-	-	-	-	-	-	-
1	-1,554	-3,012	-	-	-0,250	-3,359	-0,771	-3,081
2	-1,281	-2,409	-	-	-0,348	-2,508	-0,605	-2,456
3	-1,197	-2,055	-	-	-0,376	-2,111	-0,561	-2,087
4	-1,037	-1,806	-	-	-	-	-0,468	-1,834
5	-0,927	-1,612	0,613	-2,346	-0,532	-1,628	-0,393	-1,639
6	-0,917	-1,453	0,606	-1,930	-	-	-0,359	-1,477
7	-0,842	-1,319	0,599	-1,673	-0,406	-1,335	-0,398	-1,335
8	-0,765	-1,203	0,577	-1,471	-	-	-	-
9	-0,699	-1,101	-	-	-0,240	-1,120	-	-
10	-0,591	-1,011	-	-	-0,162	-1,031	-	-

6.5.3 Modelo de Temkin.

Tabla 45.- Valores de Ln Ce para Isoterma de Temkin en suelo Alhué y Nueva Braunau.

Ca (mgL ⁻¹)	Alhué				Nueva Braunau			
	Cu	Mn	Pb	Zn	Cu	Mn	Pb	Zn
	Ln Ce (mgL ⁻¹)							
0	-	0,256	-0,900	-	-4,615	1,097	-0,628	-2,294
1	-5,521	0,488	-1,709	-3,617	-3,577	1,297	-0,576	-1,775
2	-4,828	0,576	-0,655	-3,265	-2,949	1,254	-0,801	-1,393
3	-4,711	0,728	-0,602	-2,516	-2,756	1,390	-0,865	-1,292
4	-4,423	0,893	-0,481	-2,173	2,389	-	-	-1,078
5	-4,135	1,056	-0,313	-1,963	-2,135	1,410	-1,225	-0,905
6	-3,995	1,079	-	-1,623	-2,112	1,396	-	-0,828
7	-3,817	1,042	-	-1,459	-1,939	1,378	-0,935	-0,917
8	-3,772	-	-0,120	-1,466	-1,761	1,329	-	-
9	-3,612	-	-	-1,415	-1,609	-	-0,551	-
10	-	-	-	-1,398	-1,361	-	-0,372	-