

107
201

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE QUIMICA

CONTAMINACION DE SUELOS

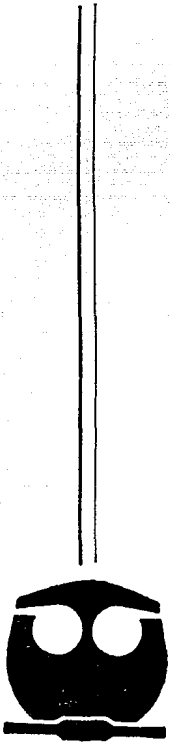
TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION MANCOMUNADO

PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N

J. GUADALUPE TENA TAPIA
GUSTAVO ORTEGA ROSAS

1981 CON
FALLA DE ORIGEN





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

I. Introducción.....	6
II. Generalidades.....	8
2.1 El suelo como un componente del Medio Ambiente.....	8
2.2 Recomendaciones y predicciones de la contaminación de suelos.....	9
III. Posición con respecto a otros campos de estudio del suelo.....	15
IV. Tipos de contaminantes.....	18
4.0 Contaminación por fertilizantes.....	18
4.1 Efectos de la contaminación que involucran compuestos de Nitrógeno.....	20
4.1.1 Fuentes de exceso de nitrógeno en el suelo.....	21
4.1.2 Formas de Nitrogeno orgánico en el suelo.....	25
4.1.3 Formas de Nitrógeno inorgánico en el suelo.....	29
4.1.4 Rutas del Nitrógeno en el suelo.....	30
4.2 Efectos de contaminación que involucran Fosfatos.....	44
4.2.1 Fuentes de fosfatos en el suelo.....	46
4.2.2 Interacción entre el Fósforo y el suelo.....	49
4.2.3 Perfil de distribución característico del fosfato encontrado en una granja que utiliza desperdicios.....	54
4.3 Metales Pesados y trazas de elementos.....	59
4.3.1 As, Arsénico.....	62
4.3.2 Cd, Cadmio.....	64
4.3.3 Co, Cobalto.....	67
4.3.4 Cr, Cromo.....	68
4.3.5 Cu, Cobre.....	70
4.3.6 Hg, Mercurio.....	74

4.3.7	Mo, Molibdeno.....	78
4.3.8	Ni, Niquel.....	81
4.3.9	Pb, Plomo.....	83
4.3.10	Se, Selenio.....	87
4.3.11	V, Vanadio.....	89
4.3.12	Zn, Zinc.....	90
4.4	Quelación y movilidad de los metales.....	94
4.5	Plaguicidas orgánicos en el suelo.....	97
4.5.1	Unión con los constituyentes del suelo.....	101
4.5.2	Mecanismos de adsorción de plaguicidas.....	107
4.5.3	Adsorción de plaguicidas en el suelo.....	114
4.5.4	Descomposición de plaguicidas en el suelo.....	116
4.5.5	Fotodescomposición.....	119
4.5.6	Degradación química.....	120
4.5.7	Biodegradación.....	122
4.6	Fuentes misceláneas de contaminación en el suelo.....	128
4.6.1	Derrames de aceite y disposición de lodos de aceite.....	128
4.6.2	Fugas de gas.....	132
4.6.3	Confinamientos sanitarios.....	134
V.	Métodos de tratamiento de los contaminantes del suelo.....	140
5.1	Preparación del suelo alterno (SARM).....	142
5.2	Metodología y resultados de la evaluación del tratamiento.....	150
5.2.1	Decloración Química KPEG.....	159
5.2.2	Desorción térmica a baja temperatura.....	163
5.2.3	Incineración a alta temperatura.....	164

5.2.4 Solidificación-Estabilización.....	172
VI. Conclusiones	178
VII. Bibliografía.....	181

I. Introducción

El principal objetivo de este trabajo monográfico de actualización es despertar el interés y crear conciencia en el estudio de la contaminación del suelo, sus efectos y los métodos de tratamiento. Actualmente existe información detallada sobre el tema de la contaminación, refiriéndose la mayoría al aire y al agua donde el problema es detectado con mayor facilidad. En nuestro caso, una gran parte de la Bibliografía que se encontró sobre el tema está manejada fuera del contexto científico y no ofrece beneficio alguno.

En forma breve, la contaminación del suelo puede ser considerada como la disfunción del mismo, provocada por la adición de ciertos compuestos y/o residuos resultantes de la actividad humana. Sin embargo, es problemático tratar de establecer un límite permisible de influencia del hombre sobre el suelo, aunque el límite mismo es necesario para la aplicación de alguna medida de protección.

Para poder establecer una disfunción o para predecir futuros errores, es necesario conocer como funciona el suelo en condiciones naturales y en las creadas por el hombre. De acuerdo a las características naturales de cada suelo se debe fijar un patron de referencia para poder diferenciar cuando se encuentra contaminado y en qué niveles.

Como se ha mencionado, "el resultado de las actividades humanas" es el responsable de la disfunción del suelo, pero la mayoría de estas actividades están diseñadas para mejo-

rario, aunque se acepta que pueden llegar a tener efectos no deseados.

Un ejemplo muy claro de esto es la irrigación: esta diseñada para contrarrestar el déficit de agua en el suelo y poder tener un crecimiento adecuado o mayor de alguna cosecha. Este tipo de actividad en ocasiones provoca la acumulación de sales que funcionan como contaminantes y provocan la disfunción. De esta manera, la salinización, como un resultado de la práctica de irrigación puede ser considerada como una fuente suave de contaminantes, contrastando con otras formas de salinización acaecidas en condiciones naturales y sin la influencia humana.

II. Generalidades.

2.1 El suelo como un componente del medio ambiente.

Además del aire y el agua, el suelo es considerado como el tercer componente más importante del medio ambiente; provee una plataforma para las actividades de los animales terrestres y la raza humana. En la práctica, el suelo da las bases para el desarrollo y crecimiento de plantas mediante la captura de energía solar. La mayoría de los elementos involucrados en el mantenimiento de la vida se encuentran cercanos a la tierra, proporcionando, así mismo, el medio ambiente ideal para una rápida degradación (vía acción microbiana) del material muerto hasta compuestos elementales, que son rápidamente reintegrados al ciclo por medio de la vegetación.

El agua funciona como el principal portador de muchos componentes a través del suelo; por ejemplo, llevando el exceso de sales al océano. En contraste, el suelo en algunas ocasiones actúa como un filtro purificador sobre aguas que contienen constituyentes disueltos y coloides, particularmente, algunos materiales orgánicos que pueden mineralizarse, durante su paso a través de la parte aireada (más alta) del suelo. Su capacidad filtrante se utiliza en los sistemas de disposición de desechos.

Las funciones del suelo en este proceso ayudan al crecimiento de las plantas y a otras formas de vida

mientras actúa como un drenaje para los desechos de la naturaleza.

La adición de aguas de desecho podría causar daño al crecimiento de plantas por un desbalance de los elementos nutrientes, determinándose la solución a casos como estos por medio de procesos de optimización que sean diseñados cuidadosamente para no afectar grandemente el balance natural. Afortunadamente, el equilibrio del sistema como un estado estable es muy grande.

2.2 Recomendaciones y predicción de la contaminación de suelos.

En contraste con los otros dos componentes, aire y agua, la contaminación en el suelo no se mide tan fácilmente en términos de composición química. En algunos casos se puede determinar la presencia de compuestos y la actividad humana que los originó, así como su lugar de origen, mediante el método de comparación contra muestras de suelos no expuestos a los contaminantes. Aún así, ello no prueba que exista una verdadera disfunción del suelo, aunque en algunos casos se puede determinar fácilmente como en cosechas pobres o en constituyentes no deseado en aguas de drenaje.

Desafortunadamente, cuando se detecta este tipo de contaminantes puede ser tarde para realizar alguna corrección debido al gran tiempo de reacción que tiene

el sistema de los suelos.

Un gran número de indicadores biológicos pueden ser utilizados como señales de advertencia de cambios en la composición del ecosistema natural del suelo, no confiando en una evaluación solamente química o biológica, sino más bien, en la evaluación absoluta de una fracción biótica que, así mismo, constituye un problema. Como ejemplo, podría decirse que la ausencia de gusanos de tierra en el suelo, como consecuencia de excesivos niveles de cobre, puede ser evaluada como desventajosa; inclusive la adaptación de un género específico de gusanos de tierra a los niveles mencionados puede llegar a ser un problema muy difícil de evaluar, por lo que el manejo de la contaminación del suelo debe basarse en la predicción del posible daño en el funcionamiento del mismo. En la práctica ello implica, en primer lugar, el conocimiento de la composición de los flujos que van a él, en segundo lugar, dónde van a terminar los compuestos presentes en los flujos mencionados al pasar a través del suelo. Pasa entonces a ser el tema central del fenómeno de contaminación el conocimiento de los procesos de transporte y acumulación (particularmente de compuestos peligrosos). Es evidente que la acumulación y la movilidad son regidos por la interacción de los compuestos de interés y la fase sólida del suelo y en casos específicos, por la degradabilidad. Los procesos de interacción pueden ser, de

manera preliminar, los siguientes:

a) Adsorción positiva: inducida por atracción electrostática entre compuestos cargados eléctricamente y constituyentes del suelo con carga opuesta.

b) Repulsión electrostática: cuando la carga eléctrica del compuesto y los constituyentes del suelo son del mismo signo. Este es el caso, generalmente, en ciertos aniones y algunos lodos minerales de carga predominantemente negativa.

La adsorción positiva y la repulsión electrostática de los iones, generalmente ocurre en forma simultánea, específicamente, en la interacción aniónica, suelen ser de un mismo orden de magnitud, ya sea que el efecto final combinado resulte en una adsorción positiva neta o una exclusiva, dependiendo totalmente de la magnitud relativa de ambos fenómenos y las condiciones del mismo.

c) Quimisorción: este mecanismo de interacción, difícilmente puede ser distinguido de la adsorción positiva, excepto por su valor en energía. En el caso de la quimisorción, la energía es más alta y se caracteriza por el intercambio limitado con otros compuestos.

Aunque los mecanismos mencionados constituyen las mayores y principales interacciones entre el suelo y los iones, pueden prevalecer diferentes mecanismos para

diversos compuestos específicos, así como contribuciones de otras interacciones. De tal manera, fuerzas como las de London-Van der Waals, puentes de hidrógeno, puentes salinos y puentes de ión metálico pueden contribuir a los mecanismos mencionados.

d) **Descomposición y reacciones reversibles:** muchos compuestos que están presentes en los suelos están sujetos a reacciones de degradación, especialmente fotoquímica o microbiana y en algunas ocasiones, a una combinación de ambas; como un ejemplo tenemos el destino final de los plaguicidas o de las sustancias químicas orgánicas, incluyendo acondicionadores. La presencia de un compuesto en el suelo queda sujeta a la degradabilidad que exhiba el mismo, siendo uno de los principales factores para poder determinar los efectos peligrosos de la sustancia sobre el medio.

Los mecanismos de interacción mencionados arriba pueden ocurrir separadamente o en combinación con otros, ya sea en forma simultánea o aún alternadamente.

La discusión se limita a una descripción general del comportamiento del suelo con un cierto número de compuestos que pueden ser de interés respecto a la contaminación de este o de aguas subterráneas, obteniéndose algunos criterios para considerar contaminante a algún compuesto. Los criterios establecidos

deben derivarse de estándares para aguas de drenaje que alcanzan corrientes subterráneas y dependen de la localización geográfica de las descargas de aguas residuales y del lugar de recolección de las aguas para consumo humano.

La disfunción también puede determinarse por la reacción de algunas plantas ante la composición anormal del suelo, observándose crecimientos pobres y acumulación de compuestos no deseados en las plantas. Dependiendo de las vías de interacción de las plantas y los compuestos respectivos puede coincidir una disfunción con la aparición de ciertas especies de vegetales.

El control de la contaminación de suelos es la tarea de un grupo muy completo de investigadores y científicos como Investigadores del Medio Ambiente, Microbiólogos, Fisiólogos en Plantas, Toxicólogos, Químicos, Ecológicos, etc. Este trabajo está enfocado hacia los aspectos químicos del suelo, por lo que se excluyen partes bióticas importantes del mismo y algunos de los contaminantes no se desarrollan con profundidad.

El suelo puede jugar un papel notable en la solución de un cierto número de problemas de contaminación de otros de los componentes del medio, especialmente en los que se refieren a disposición de desechos sólidos. La investigación hace énfasis en los elementos fósforo, P, y nitrógeno N_2 , que están involucrados en la eutrofica-

ción de compuestos de importancia directa en la Salud humana y animal, así como a metales pesados y a plaguicidas. La contaminación inducida por otros hechos específicos como fugas de gas y confinamientos sanitarios están descritos como fuentes misceláneas de contaminación del suelo.

III. Posición con respecto a otros campos de estudio del suelo.

El capítulo posterior tratará las interacciones físicas y fisicoquímicas entre los constituyentes del suelo y los compuestos específicos que podrían causar una disfunción del suelo. Un conocimiento total de las interacciones mencionadas es un requisito necesario para la predicción y ocupa el lugar central del conocimiento científico en la elaboración de un programa de prevención de contaminación en el cual poder basarse. En la actualidad se han desarrollado modelos matemáticos dirigidos a especificar concentraciones o actividades de compuestos particulares y sus productos de reacción, en función del tiempo y su posición en el perfil de suelos.

Particularmente en el caso de compuestos orgánicos, la construcción de estos modelos requiere de una descripción de la transformación microbiana controlada, por lo que la cooperación entre Microbiólogos y Químicos del suelo es de primera importancia.

Una complicación al tratar este punto, es la diferencia de propósitos de las dos disciplinas y la diversa evolución de las mismas. El Químico de suelos se preocupa por la velocidad de desaparición de un compuesto particular en un sistema más o menos puro desde el punto de vista microbiológico, es decir, un sistema en el cual casi no existen especies microbianas. De forma opuesta, el Microbiólogo se orienta al ciclo de vida de un cierto microorganismo específico en un

cultivo puro y su reacción ante diferentes sustratos y en condiciones variadas del medio ambiente.

También se debe someter a consideración los términos de funcionamiento y disfunción del suelo. El ecosistema del suelo es muy intrincado, conteniendo compartimientos bióticos y abióticos que continuamente están interactuando. La aproximación utilizada le dió gran importancia a los procesos de la fracción abiótica y el funcionamiento o disfunción se asoció entonces a la capacidad del suelo para dar soporte al crecimiento de ciertas especies de vegetales. La Agricultura involucra un cierto grado de manipulación del ecosistema del suelo, por lo que, algunos procesos de la parte biótica pueden llegar a ser alterados. Se ha usado entonces el término disfunción en un sentido limitado, basado en el criterio de Ecólogos en cosechas y no de Ecólogos Naturales. Los disturbios en el comportamiento biótico del suelo pueden llegar a provocar cosechas pobres, aunque se podrían presentar a muy largo plazo, por lo que existe el interés de determinar los errores y poder prevenir las disfunciones.

La disfunción del suelo como filtro, en contraste, se juzga por la composición de aguas abiertas, ya que éstas se encuentran a nivel de piso y son utilizadas como suplemento para el consumo humano o su uso industrial. Como se ha mencionado, estos requisitos son más estrictos que en los casos en que las aguas son utilizadas solo para riego.

*Desde el punto de vista de protección de otro de los compo-

rentes del Medio, los fenómenos de contaminación se estudian considerando al suelo como un recipiente para materiales de desecho. Esta disposición, junto con las aguas de pobre calidad -provenientes de aguas crudas de desperdicio o efluentes de Plantas de Tratamiento de Aguas-, provocan grandes problemas de contaminación en el suelo.

Aunque en un principio no se podría garantizar una protección absoluta del suelo, se debe considerar que en las regiones de alta actividad humana se producen muchos desperdicios que deben ser preferiblemente purificados para su posterior disposición y evitar la posible contaminación. es entonces un reto para los científicos del Medio Ambiente del suelo el poder manipular su sistema para obtener una combinación óptima de los puntos de vista mencionados y se llegue a soluciones que no sobreestimen la capacidad de regeneración a largo plazo que posee el suelo.

IV. Tipos de contaminantes

4.0 Contaminación por fertilizantes.

En contraste con otros compuestos que serán discutidos más adelante, se requiere de cantidades comparativamente mayores de N_2 y P, por ser dos de los principales nutrientes de las plantas, así como por ser indispensables para las mismas, para provocar un efecto adverso.

Antes de entrar en materia, es necesario señalar algunas de las características comunes de ambos, así como sus diferencias desde el punto de vista de contaminación de suelos.

En el uso de los suelos con propósitos de Agricultura es muy raro encontrar una disfunción del suelo causada por altos niveles de fosfatos, mientras que los nitratos lo provocan solamente cuando se ha abusado en la utilización de abonos o fertilizantes químicos y tiende a desaparecer el problema al utilizar adecuadamente los productos mencionados.

Las disfunciones del suelo como un filtro son más comunes en el caso de los compuestos de N_2 , por la movilidad relativamente alta de sus compuestos en el suelo. Este aspecto causa preocupación en problemas de Agricultura, pero se vuelve preocupante si se está hablando de la utilización del suelo para la disposición de productos o lodos de desecho que provienen, por ejem-

plo, de la Industria de la papa.

Los productos de desecho que contienen N_2 pueden utilizarse para reemplazar a fertilizantes. Aunque a primera vista parece ser una buena solución, resolviendo dos problemas a un mismo tiempo, esta no es una aproximación ideal debido a la mineralización de los desechos, que antecede a la absorción del N_2 por parte de las plantas, es un proceso lento y continuo, mientras que la absorción se realiza en un periodo relativamente corto del crecimiento. Entonces, un suministro suficiente de N_2 en el periodo de máxima necesidad, provocará lavados excesivos y transporte de nitratos hacia aguas subterráneas.

Los compuestos de P poseen una movilidad relativamente baja en el suelo, por lo que la cantidad en exceso que llega a alcanzar las aguas subterráneas después de su utilización en una cosecha es muy pequeña, contrastando aquí los dos elementos mencionados. Puede afirmarse que, en general, el suelo actúa como un filtro excelente para fosfatos -con una gran capacidad de retención-, mientras que para la disposición de compuestos de N_2 , es muy limitada y depende de su capacidad para proveer de un medio capaz de una nitrificación eficaz.

4.1 Efectos de la contaminación que involucran compuestos de Nitrógeno.

La influencia adversa de la sobrefertilización con N_2 produce efectos bien conocidos sobre la calidad y cantidad de la cosecha, por lo que en general se evita la misma. La fertilización debe evaluarse de acuerdo a las necesidades de la cosecha, para saber hasta que límites pueden utilizarse los desechos de cierto tipo.

Los nitratos y el N_2 pueden acarrear riesgos directos a la salud, provocando Metaglobinemia o cianosis en infantes. La intoxicación depende de la concentración de nitratos en el agua de beber, o sea, de la ingestión diaria de éstos. Los estándares de aguas para consumo humano señalan niveles permisibles de 45 y 100mg de nitrato/lit. Los animales también pueden presentar un cierto número de síntomas por altos niveles de nitratos como son: metaglobinemia, deficiencia en vitamina A, dificultad en la reproducción y disminución en la producción de leche.

El otro problema serio provocado por el N_2 es la eutrofización de aguas superficiales. La eutrofización significa un "enriquecimiento en los elementos nutrientes" y puede causar un desarrollo desmesurado de plantas acuáticas. El caso más conocido de eutrofización son los florecimientos espontáneos de fitoplancton.

La eutroficación puede ser vista como un proceso de natural acelerado por actividades humanas, como son las descargas de aguas domésticas e industriales, así como los efluentes de Plantas de Tratamiento de Aguas o de tierras de cultivo altamente fertilizadas.

La tabla 4.1 muestra una clasificación de los cuerpos de agua dependiendo del contenido de P y N₂.

Tabla 4.1 Clasificación de la eutroficación en aguas.

CONCENTRACION (mg/m³ ó ppb)

CATEGORIA	P TOTAL	N INORGANICO
1. Ultra oligotrófico	<5	<20
2. Oligo-mesotrófico	5-10	200-400
3. Mesoeutrófico	10-30	300-600
4. Polieutrófico	30-100	500-1500
5. Politrófico	>100	>1500

En estas situaciones, cada uno de los elementos nutrientes del P, N₂ y Carbono se han considerado como factores límite para el desarrollo de cultivos de algas. Las concentraciones de P deben ser menores a 0.01mg/lit y las de N₂ a 0.2-0.3mg/lit so pena de inhibir el crecimiento de las algas.

4.1.1 Fuentes de exceso de Nitrógeno en el suelo.

Además de las entradas naturales de N₂ en el suelo por el agua de lluvia que contiene algunos nitratos (resultado de la oxidación del N₂ por la luz diurna) y del gas asimilado por ciertas especies de bacterias, la aplicación de fertilizantes conteniendo el mencionado elemento y algunas otras vías, son

fuentes regulares de él en todas las áreas de la Agricultura.

En años recientes ha surgido la inquietud de las tasas deseables de aplicación de los fertilizantes para mejorar las cosechas y no enriquecer las aguas superficiales. Para el periodo de 1940-1970 en Illinois, EU, la aplicación de fertilizantes excedió la cantidad eliminada por vía de las cosechas mismas, situación contraria a épocas anteriores en las que la remoción de nutrientes era mayor que la cantidad adicionada como fertilización. Aún así, la sobrefertilización no nos lleva a conclusiones confiables sobre el impacto que se causará por ello, ya que no se produce una lechada instantánea de las cantidades en exceso. A largo plazo, el N_2 se translocará en el perfil de los suelos y aumentará la posibilidad de que se produzca algún daño al medio.

Independientemente de la forma en la cual se encuentre presente el N_2 , puede quedar en el ecosistema o pasar por él en las formas siguientes:

- a) Como constituyente de hojas, tallos y raíces de las plantas de la cosecha.
- b) Como constituyente del suelo, ya sea en forma orgánica o inorgánica.
- c) Inmovilizado en tejidos microbianos, como resultado de la decadencia de residuos naturales.

d) Regresando a la atmosfera en forma de N_2 gaseoso o de NO_2 despues de una denitrificacion.

Todas las características anteriores están favorecidas por condiciones anaeróbicas y por ello, por la presencia de agua. Cantidades excesivas de este último compuesto desplazan al N_2 , especialmente en su forma de nitrato, ya sea por lechada o por corrida de la superficie. Si estos desplazamientos exceden la velocidad de nitrificación, puede ocurrir un enriquecimiento indeseable del medio.

Los iones nitrato de los fertilizantes no están sujetos a lechada de la misma forma que los de otras fuentes tales como, residuos de plantas, desperdicios animales o humanos, precipitaciones o humus del suelo. Entonces, para saber cual de los mecanismos es el causante de la contaminación por N_2 es necesario considerar condiciones climáticas, geográficas y características del suelo. La contribución de las pérdidas por erosión del suelo constituyen una parte importante del impacto global al Medio originado en el suelo. Al referirnos a lechada, nos referimos a ella simplemente como un mecanismo de desplazamiento de compuestos en el suelo.

Puede ocurrir la adición inadvertida de nitratos en cercanías de plantas industriales, por ejemplo, causadas por emisiones de NO_2 , que alcanza el suelo

con la posterior caída de la lluvia. En Wisconsin, EU, en el año de 1972 esta aplicación llegó hasta los 20kg N_2 /Ha anual. Ello quiere decir que las concentraciones de N_2 en la forma de amoníaco durante las precipitaciones fueron más altas en áreas cercanas a Fabricas que en las alejadas de ellas.

Los sistemas de disposición de desechos también pueden provocar adiciones locales en exceso de compuestos de nitrógeno. Los sistemas de este tipo que involucran también la producción agrícola pueden obtener N_2 de los desechos dependiendo de las necesidades de la cosecha considerada. La sobrefertilización podría reducir el área de disposición y hacer más baja la inversión, pero esta disminución en el costo estaría reflejada en el deterioro de la calidad y cantidad de la cosecha obtenida en esas condiciones.

Una vez que se han presentado las distintas fuentes del N_2 , se presenta en el siguiente apartado un esquema del destino del elemento en el suelo; este conocimiento también es un prerrequisito para el manejo de un sistema como los de disposición de desechos, así como el conocimiento de las diversas formas en las que pueden existir los compuestos de nitrógeno.

4.1.2 Formas de Nitrógeno Orgánico en el suelo.

De la cantidad total de N_2 presente en el suelo, una gran parte está constituida por el elemento unido orgánicamente, pudiendo llegar a tener esta fracción un valor de 90% del N_2 total de la superficie del suelo. Ciertos subsuelos pueden tener al elemento fijado en forma de amoníaco hasta en un 30 o 40%, aunque todo el N_2 que pueden obtener las plantas se requiere en su forma inorgánica. Se ha reportado que algunas especies de plantas son capaces de absorber compuestos orgánicos de este elemento, por ejemplo, en la forma de aminoácidos.

El mencionado hecho de que el N_2 este principalmente almacenado en forma orgánica y que su disponibilidad dependa de sus formas inorgánicas, es de gran interés para los especialistas en fertilidad de suelos así como las interacciones existentes entre ambas formas. Las mencionadas interacciones son resumidas por los términos siguientes: mineralización e inmovilización. Ambos procesos son de naturaleza predominantemente microbiológica.

La mineralización comprende el proceso por el cual el N_2 es transformado de orgánico a formas inorgánicas, mientras que la inmovilización se refiere al proceso inverso. La inmovilización consume nitrógeno inorgánico por vía de microorganismos. Todas las conversiones de N_2 inorgánico a orgánico y viceversa que no

sean de naturaleza microbiológica, tales como la fijación en enrejados de cristales de lodos o su misma adsorción, pueden ser considerados como inmobilizaciones tal y como sucede con los complejos del humus. Los términos mencionados se reservan sólo para transformaciones de índole microbiana.

La inmobilización microbiana puede ser descrita como sigue: si existe una cantidad suficiente de materiales que contienen C, el N₂, el P y el S pueden controlar la expansión de la población microbiana, ya que son, en el orden citado, los principales constituyentes de las células microbianas además de los carboxilatos y el H₂O. Una vez absorbidos los mencionados elementos e incorporados a sus tejidos, la adición de materia orgánica "fresca" provocará el crecimiento estimulado de bacterias saprofitas, hongos y antimonicetos que atacarán los constituyentes del material recientemente adicionado.

Una parte del C desaparece del sistema como CO₂ mientras que otra parte es incorporada a la biomasa; la expansión en la población microbiana causa pérdidas mayores de C y el desarrollo de una relación entre los elementos constituyentes del desecho en el medio muy similar a la de la composición de la célula microbiana misma. Esta relación se determinó como 100:10:1:1 para la fracción del suelo que es

"estable" (es decir, que ha obtenido una situación de estado estable). Entonces, para un material de desecho con una relación de $C:N_2$ considerablemente menor a 10, ocurrirá una mineralización del C orgánico, mientras que valores considerablemente más altos producirán su inmivilización en tejidos microbianos. Cuantitativamente, los conocimientos de la inmivilización son muy pobres debido a los problemas en el desarrollo analítico, fraccionamiento de las muestras y la detección.

Se puede dividir en dos grupos a los compuestos orgánicos: las sustancias bioquímicas que contienen N_2 , resultado directo de síntesis enzimática de microorganismos a partir de residuos animales y vegetales y un segundo grupo constituido por formas no bien determinadas de nitrógeno, tal como sucede en las sustancias del Humus.

Los compuestos bioquímicos principales son los aminoácidos y las aminoazúcares. Los primeros son del 20 al 50% del N_2 total orgánico, mientras que los segundos apenas llegan al 4-10%. Sólo una pequeña porción del N_2 , digamos del 1-2%, se encuentra en formas diferenciadas como aminas y amidas, por lo que una gran parte de los compuestos son de naturaleza no bien definida o muy compleja.

Los compuestos encontrados en el tejido microbiano

pueden englobarse en la categoría de compuestos bien definidos, lo que nos da la idea de que algún mecanismo de unificación lleva a cabo una serie de reacciones de conversión que producen compuestos de N_2 de naturaleza variada. Los compuestos mencionados son las formas más estables del Humus y se pueden colocar en una primera subdivisión como ácidos húmicos o fulvicos. Las características de estos ácidos son importantes ya que influyen en el comportamiento de las uniones entre ellos y los plaguicidas, de los que se hablará más tarde.

Se pueden distinguir un cierto número de pasos e intermediarios en el mecanismo y secuencia de la formación de sustancias húmicas en el suelo, considerando a los residuos vegetales como punto de partida de este proceso. Los problemas en la disposición de los desechos orgánicos han llevado a la investigación del comportamiento de otras fuentes orgánicas del N_2 , así como a un mejor entendimiento de las características de composición y comportamiento de la materia orgánica en el suelo. Los problemas de análisis y determinación, así como el número casi infinito de reacciones que pueden realizarse hacen que la cinética de la inmovilización del N_2 sea aún más complicada y que no se dispongan de datos al respecto.

4.1.3 Formas de Nitrógeno inorgánico en el suelo.

Como se describió en el apartado anterior, los compuestos de este elemento no están directamente disponibles para ser absorbidos por las plantas, por lo que deben ser primero transformados a compuestos inorgánicos, siendo éstos una fracción mucho menor del N_2 en el suelo. La reserva potencial es de naturaleza orgánica, principalmente.

Desde un punto de vista cuantitativo, se conoce mejor el proceso de mineralización y los compuestos en el involucrados, enlistándose en los grupos siguientes:

a) En las formas en las cuales es más fácilmente absorbido por las plantas, tales como amoníaco, NH_4^+ y nitratos, NO_3^- .

b) compuestos que se presentan en el suelo por un cierto período de tiempo y en condiciones muy específicas como intermediarios de transformaciones microbiológicas como la nitrificación, la desnitrificación y la reducción de nitratos. Entre ellos se encuentran los nitritos, NO_2^- , el óxido nitroso, N_2O , el óxido nítrico, NO y el dióxido de nitrógeno NO_2 .

c) Otros intermediarios del proceso microbiológico de menor importancia cuantitativa como la hidroxilamina, NH_2OH y la nitramida, $H_2N_2O_2$, compuestos altamente inestables y que se presentan solo en un estado

transitorio.

La mineralización ha sido estudiada desde un punto de vista cuantitativo, dando especial interés a los factores que afectan el proceso. La cantidad del elemento que puede ser mineralizado en un cierto tiempo depende de temperatura, pH, cantidad de O_2 presente y disponibilidad de agua, así como a la presencia de nutrientes.

Las distintas reacciones sufren diversa influencia de la temperatura, por ejemplo, la amonificación puede seguirse presentando a niveles de temperatura por encima de los $35^{\circ}C$, mientras que la nitrificación se detiene completamente a temperaturas de $45^{\circ}C$.

La cinética de la mineralización ha sido la más estudiada y para ella, a un potencial de N_2 y a diferentes temperaturas se obtuvieron constantes de velocidad de $1:10^{-10}$ para primer orden (en semanas⁻¹), de órdenes de magnitud de 0.005-0.015 a $5^{\circ}C$, 0.010-0.022 a $15^{\circ}C$, de 0.019-0.047 a $25^{\circ}C$ y de 0.044-0.071 a $35^{\circ}C$. Una idea más gráfica y completa se puede obtener con un análisis similar de los otros factores.

4.1.4 Ruta del nitrógeno a través del suelo.

Suponiendo que la acción física de filtración normal

del suelo, en una capa de suficiente profundidad permite una retención inicial completa de los materiales orgánicos que contienen nitrógeno a través del suelo, se centra el destino de sus compuestos inorgánicos formados localmente por mineralización o adicionados directamente en la superficie del suelo.

Comenzando con el N_2 en su forma de NH_4^+ , una idea global de las diferentes reacciones que pueden tener lugar en un sistema de suelo se presenta en la figura 4.1.

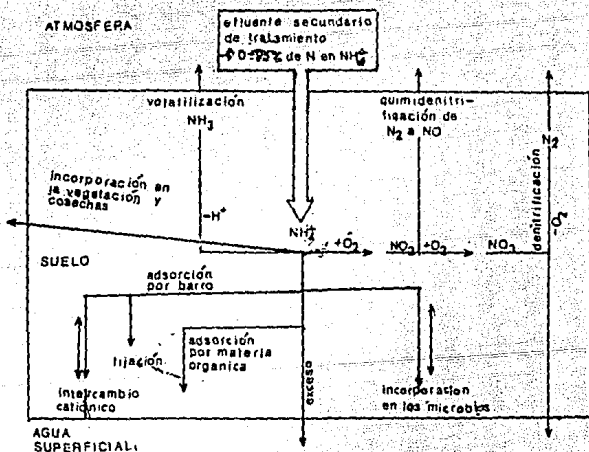


Figura 4.1 Transformaciones de nitrógeno en suelos, partiendo originalmente de NH_4^+ - N_2 (J. C. Lance, 1972)

Se parte del efluente de un agua secundaria de tratamiento, aunque también se puede aplicar a otro tipo de aguas de desperdicio, por ejemplo, al agua proveniente de la industria de la obtención del almidón a partir de la papa, fuentes de tanques sépticos, o en general, cualquier otra fuente de nitrógeno en su forma de NH_4^+ . Tomando la figura anterior como guía, las diferentes reacciones pueden ser discutidas trazando los diferentes compuestos inorgánicos que se encuentran en condiciones alcalinas; parte del NH_4^+ que entra en el suelo, puede ser transformado a NH_3^+ , y las pérdidas de N_2 debidas a NH_3 por volatilización pueden ser entonces substanciales, ya que un cierto número de especies puede aprovechar al amoníaco como una fuente primaria de nitrógeno. Parte del N_2 puede abandonar el sistema de esta manera, pudiendo considerarse como una ventaja. Sembrando un área de disposición de desechos con un cierto tipo de especie de plantas que son cortadas o removidas periódicamente (por ejemplo, pasto, arroz o en general, gramíneas).

El amoníaco restante se desplaza a través del suelo hacia varios procesos de adsorción y fijación, como es el caso del intercambio de cationes normal, fijación dentro de ciertas redes parecidas a las de la fijación del potasio, y presumiblemente, la incorporación directa a algunos intermediarios del

humus.

El mecanismo del proceso de fijación es muy claro, aunque no está muy bien definido. Generalmente este tipo de fijación ocurre dentro de la estructura durante la formación de polímeros complejos derivados de la lignina y sustancias húmicas.

El proceso de intercambio de cationes se supone que podría ser reversible, llevando a un retardamiento de el desplazamiento de los iones NH_4^+ , para la velocidad del acarreador sobre el valor relevante de R_D del sistema para este ión, para que el amoníaco finalmente pueda ser incorporado dentro del tejido microbiano, por lo tanto, reentrando en un organismo viviente y sujeto a mineralización al disminuir la población de los microbios.

Como se indicó en la figura anterior, el amoníaco que no es interceptado por los mecanismos anteriores puede ser lechado hacia capas más profundas y eventualmente, alcanzar las aguas subterráneas, pudiendo presentarse fenómenos de nitrificación si hay los requerimientos específicos para esta reacción.

Las principales condiciones para que se presente la nitrificación son:

- a) Cantidades suficientes de organismos nutrientes.
- b) Cantidades suficientes de oxígeno libre.
- c) Presencia de fuentes adecuadas de carbono.
- d) Condiciones satisfactorias de humedad y niveles de

temperatura.

Los iones nitrato formados por los procesos de nitrificación o adicionados como tales a los suelos, tienen una alta movilidad, por lo que podrían ser lechados a corrientes que pudieren arrastrarlos, a menos que los interceptasen las raíces de las plantas, siendo aprovechados como iones nutrientes. Las curvas típicas de la lechada de nitratos se muestran en la figura 4.2.

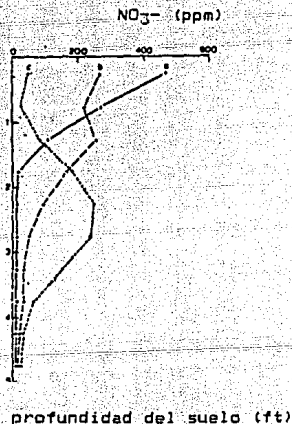


Figura 4.2 Las diferentes líneas representan las distribuciones de nitrato-nitrógeno como una función de la profundidad del suelo, con una aplicación de 2240 Kg de NaNO_3 seguida de lluvia de a) 188 mm, b) 391 mm y c) 602 mm (Wetselaar, 1962).

La forma de la curva y la localización de la concentración depende en gran parte de la cantidad de nitrato presente y de la cantidad de agua lechada a través del suelo. Estos factores pueden ser de especial interés en sistemas de disposición de desechos líquidos, como se discutirá más adelante.

El proceso de nitrificación, por sí mismo consiste en diferentes pasos, el primero es la oxidación del amoníaco a nitrito (NO_2^-) que se lleva a cabo en los nitrosomas; generalmente el intermediario nitrito es rápidamente oxidado por nitrobacterias.

Este no es el caso en condiciones alcalinas, donde pueden encontrarse acumulaciones notables de nitrato. Este tipo de acumulación puede ser atribuida al hecho de que los microorganismos y nitrobacterias están más fuertemente inhibidas que las nitrosomonas por las grandes concentraciones de NH_3 .

Las condiciones alcalinas pueden inducir un aumento en el NH_3 , cambiando el equilibrio amonio-amoníaco hacia la formación de amoníaco. Si se acumula el nitrato, hay una pérdida considerable de nitrógeno del suelo por volatilización de compuestos gaseosos derivados del N_2 .

Estos procesos se listan en la figura 4.1 bajo el término colectivo de desnitrificación, para indicar que no hay actividad microbiana en este camino, las

reacciones involucradas pueden ser descritas como:

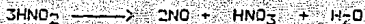
a) Descomposición del nitrito de amonio



b) La reacción de Van Slyke que implica a un ácido nitroso y un α -aminoácido



c) Descomposición del ácido nitroso



Estas tres reacciones requieren condiciones ácidas, es decir, valores de pH que se encuentren en el rango de 5.0-5.5, pudiéndose alcanzar estas condiciones ácidas en un suelo fertilizado tras de la oxidación parcial de NH_4^+ a NO_2^- y a NO_3^- . El óxido nítrico (NO), al llegar al suelo, según la reacción anterior, se oxidará en presencia de suelos aireados y llegará después hasta HNO_3 en su mayor parte. Es claro que la nitrificación va de nitrito a nitrato por la vía microbiana.

Como la mayoría de los procesos biológicos, la nitrificación tiene una temperatura óptima que varía en el rango de los 25-30°C; las temperaturas más bajas que la del punto de congelación pueden causar un daño considerable a la población microbiana, siendo esta una de las razones por las cuales a temperaturas de

zonas tropicales y sub-tropicales, la nitrificación de los sistemas de disposición puede ocurrir por años a velocidades muy altas, mientras que en temporadas invernales y debido a las bajas temperaturas, los períodos se retardan un poco.

La población microbiana y específicamente los nitrificadores, son mucho más sensibles a temperaturas extremas que a contenidos extremos de humedad. También existe una humedad óptima, pero esta se extiende en un gran rango de contenidos de humedad.

El contenido de humedad afecta la actividad nitrificadora por influencia indirecta, causando una deficiencia en el suplemento de oxígeno. Los nitrificadores del suelo no son lavados cuando la lechada se lleva acabo y la humedad disminuye hasta permitir una difusión eficiente de oxígeno. La actividad nitrificadora se incrementa rápidamente si los iones NH_4^+ se encuentran fácilmente disponibles.

Algunos estudios recientes han mostrado que los términos de aerobio y anaerobio son muy ambiguos en lo que se refiere a las condiciones de los suelos, ya que en algunos micrositios de un cierto sistema, las condiciones son suficientemente anaeróbicas para permitir una denitrificación, mientras que en el mismo suelo y al mismo tiempo la nitrificación ocurre en otros micrositios.

Una descripción importante de la ruta del N_2 delineada hasta ahora es la presencia de la denitrificación microbiana. Este proceso requiere de condiciones reducidas, así como energía suficiente para el mismo. Entonces, si se presentan ambos fenómenos en el sistema, obtenemos N_2 gaseosos al actuar solamente la denitrificación, y la nitrificación debe ser precedida por una denitrificación si el N_2 entra al sistema en la forma de amoníaco.

Los microorganismos que realizan estas acciones pueden utilizar el oxígeno del nitrato y el nitrito en un metabolismo de carácter heterotrófico. Los siguientes microorganismo son conocidos denitrificadores: micrococos y tiobacilos, aunque se supone que no son del todo importantes en la denitrificación del suelo.

Aunque el proceso de denitrificación llegara a ser de menor magnitud, globalmente, la denitrificación es el eslabón que cierra el ciclo del N_2 , para que de esta manera, el N_2 regrese hasta su fuente final, correspondiendo con el nitrógeno gaseoso de la atmósfera de la tierra. Además de las condiciones mencionadas para la denitrificación, es decir, la permanencia del nitrato, de una fuente de energía y condiciones de reducción, otros factores pueden afectar ese proceso: la temperatura y el pH. A temperaturas

menores a los 25°C, las velocidades de denitrificación disminuyen y se aproximan a 0 a temperaturas de 2°C. Dada la sensibilidad de los denitrificadores para las condiciones ácidas, la denitrificación casi cesa al llegar a valores de pH menores a 5.

Desde el punto de vista de una fertilización, la denitrificación siempre ha sido vista como un proceso indeseable, ya que sus elementos involucran una pérdida de N_2 . También podemos darnos cuenta que este proceso puede llegar a ser deseable cuando ocurre en una parte del suelo, ya que hace que las raíces de las plantas no puedan alcanzar los iones nitrato, digamos, más allá de la zona de enraizamiento. Esto es especialmente cierto para los sistemas de disposición de desechos, en los cuales se promueve el reciclaje del N_2 . Si los nitratos que se originaron en los desechos y que están presentes en los productos de desperdicio no son totalmente utilizados por la cosecha, la denitrificación puede llegar a ser vista como un proceso muy útil, ya que sería el segundo mejor camino viable para la eliminación del N_2 de un sistema de desechos. Estas consideraciones se aplican por ejemplo, en los casos de efluentes de tanques sépticos dentro del suelo, y por la renovación de efluentes secundarios por tratamiento de tierras.

Considerando las condiciones de denitrificación enumeradas anteriormente, es obvio que una humidificación excesiva en los suelos puede crear condiciones favorables para la denitrificación. De manera comparable, la inundación superficial de los suelos también puede causar una pérdida considerable de nitrógeno.

Una alteración adecuada de las condiciones de inundación - no inundación puede llegar a dar condiciones para la nitrificación y denitrificación, respectivamente; en el sistema de disposición de líquidos se pueda imponer artificialmente una alteración para evitar al máximo las pérdidas de N_2 por vía de la volatilización.

En cuerpos naturales de aguas subterráneas, las condiciones son generalmente pobres para una denitrificación, por lo que los nitratos son casi totalmente lechados. Si esto no fuera así, la contribución del N_2 a los problemas del medio ambiente serían principalmente asociados a la corrida del mismo de los suelos. A profundidades grandes del suelo, se encuentra una muy marcada falta de microorganismos denitrificadores, debiéndose a la falta de material energético para las condiciones óptimas de denitrificación. El ajuste en el suplemento de energía es uno de los principales problemas para el manejo de un

sistema de desperdicios.

Estudios recientes de laboratorio muestran el interés por diseñar un sistema de manejo que obtenga una denitrificación máxima. En columnas de suelos se simularon situaciones que se presentan en un efluente secundario de agua de desperdicio en un proyecto de renovación. Se describen diferentes métodos que podrían ser utilizados para mantener una relación de carbono:nitrógeno, en un efluente de agua a través del suelo, en un valor casi óptimo para la denitrificación.

La concentración de nitrato en la primera lechada, seguida de un período seco, es muy diferente de los contenidos de nitrato del agua después de un primer aguacero, por lo que no puede hablarse de un contenido medio de carbono que cumpla con las necesidades de la relación C:N₂ como fuente de energía en el agua de la lechada, y que debe ser ajustada de acuerdo al contenido de nitrógeno de la misma. La relación C:N₂ depende de la fuente de obtención del carbono disponible. El proceso de denitrificación puede describirse por la reacción:



Esto sugiere que 1.5 mg de carbono se requieren para la reducción de 1 mg de N₂-nitrato hasta llegar a

nitrógeno gaseoso. Esto daría como resultado una tasa de carbono/nitrogeno de 1.3, valor reportado para la denitrificación del nitrógeno en nitratos de aguas de desperdicio en la Agricultura.

Los ajustes del carbono respecto al N_2 en el periodo de inundación en el sistema de disposición de líquidos se puede obtener por medio de las siguientes medidas:

-Adición de una fuente disponible y rápida de carbono, por ejemplo en forma de glucosa o metanol; desde un punto de vista energético, esta aproximación debe evitarse hasta donde sea posible.

-Adición de una lechada con alto contenido de nitratos y que sea recirculada por el sistema cuando el material crudo de desecho es aplicado; en este caso se utiliza el carbono original del desperdicio y solamente se ajusta la relación carbono/nitrógeno.

-Disminuyendo la velocidad de infiltración, de tal manera que la curva de rompimiento no muestre una cresta aguda de nitratos, sino que tenga una apariencia más plana, haciendo más fácil la obtención de medidas dirigidas a un ajuste de los valores C/N_2 , modificando el tiempo de retención del agua en la parte crítica del perfil del suelo mientras hay aún algo de carbono disponible, por lo que las posibili-

dades de una denitrificación se mejoran.

Si se toman medidas comparables para prevenir el impacto en el medio, los sistemas de disposición de líquidos y efluentes secundarios pueden ser preferibles a las plantas de tratamiento de aguas, aprovechando las características intrínsecas de un sistema natural como el suelo.

Resumiendo la situación del manejo de compuestos del N_2 que entran localmente al suelo, puede afirmarse que los efectos no deseables se esperan primeramente de los iones nitrato que abandonan la parte superior del suelo y que alcanzan las aguas subterráneas o abiertas, ya que el suelo es capaz de retener temporalmente niveles altos de nitrógeno y no existe la seguridad de que a largo plazo, este se vuelva un almacenamiento lábil en forma de nitrógeno orgánico. En la práctica, este almacenamiento establece un nuevo estado estable en un nivel aumentado de intensidad, donde una mayor entrada está acompañada de una mayor mineralización y proceso de lechada y la salida en el agua, ya sea en forma de nitrato o de amoníaco, ejerce un efecto y un impacto en el medio. Solamente si el aumento en la entrada es balanceado por una eliminación en las cosechas o por un aumento en el nivel de denitrificación, podrá mantener la salida en el agua de lechadas en su condición original.

4.2 Efectos de la contaminación que involucran fosfatos.

Refiriéndonos a la sección introductoria, la causa de disfunción del suelo en su papel como medio de soporte para el crecimiento de plantas y otras formas de vida rara vez ha conocido un exceso de fosfatos, aunque se ha admitido, que por lo general, el exceso de P en el suelo daña el crecimiento de plantas por vías indirectas. Un síntoma de deficiencia de zinc puede presentarse a niveles muy altos de P, pero solamente si el último elemento se encuentra en la forma de fosfatos solubles.

Como regla, la mayor parte de los fosfatos están presentes en forma de compuestos en fase sólida y de baja solubilidad, siendo, por tanto, independiente la actividad de los fosfatos de su cantidad total presente.

La situación con los fosfatos es relativamente simple: la disfunción de los suelos por excesos de P está limitada en la práctica y se reduce a la posible ocurrencia de niveles indeseables del P en forma de fosfatos en aguas. La situación es menos complicada que en el caso del N_2 : la baja solubilidad de los fosfatos y la presencia de iones calcio, aluminio y hierro disminuyen este problema. Las concentraciones altas de P pueden llegar a causar inhibición en el crecimiento de vegetales u organismos vivientes, aumentando la

concentración de fosfatos en aguas por presencia de aguas de drenaje y que favorecen, además, el crecimiento desmesurado de fitoplancton.

En todo caso, si se presenta de alguna manera la contaminación por fosfatos, está limitada a la eutroficación, sugiriendo que ésta podría controlarse en algunos lagos de aguas dulces con disminuir las descargas de P en este tipo de lagos.

Considerando el nivel más bajo necesario para el crecimiento de algas de P (10ppb) y su concentración natural en las corrientes de aguas, tomando en cuenta las fuentes diversas del elemento (suplementos de P en la materia orgánica, en aguas subterráneas y en algunos barrcs), hay P suficiente para que por décadas siga creciendo vegetación acuática de la mayoría de las especies. Pensaríamos entonces en mantener los niveles de P en aguas en niveles que no rebasaran los 10ppb en las corrientes de descarga, cuestión imposible, no solamente en las aguas de descarga, sino en las mismas corrientes naturales.

Pese a tener tan pocas certezas, se ha dado considerable atención a los niveles de P en aguas naturales y la contribución relativa de otras fuentes diversas. La contribución de P por erosión de tierras, tanto en forma de P disuelto en aguas de lavados como en su forma adsorbida sobre sedimentos, es más grande compa-

rativamente que la cantidad que puede ser lechada desde los perfiles del suelo de cultivo.

Este fenómeno se debe principalmente a las fuertes uniones presentes entre el P y los componentes del suelo. En general, los niveles de P presentes en suelos agrícolas son mayores que los existentes en campos "naturales" pero por ejemplo, para un monitoreo de 3 años en Ohio, E.U., se encontró una concentración promedio de P de 22ppb en granjas y de 15ppb en bosques; la concentración entonces depende de la distancia, el espacio y el tiempo desde el punto de vista de la erosión.

En 1972, se llegaron a reportar niveles de P en aguas de hasta 200ppb de un suelo muy fértil, disminuyendo esta cantidad hasta las 15ppb corriente abajo. Las cantidades de P en corrientes dependen no solo de cuánto se está lavando, sino también de las características de los sólidos suspendidos, ya que éstos determinan las posibles interacciones del P disuelto una vez que ha sido lavado.

4.2.1 Fuentes de fosfatos en el suelo.

La inmovilidad que hemos mencionado del P se refleja en un ciclo bien conocido en suelos naturales. Los fosfatos se derivan de minerales primarios principalmente; en cualquier momento, la cantidad de P dispo-

nible en formas que pueden ser aprovechadas por vegetales es baja, y en general, siempre es removida totalmente, alcanzando niveles que dependen de la magnitud de la reserva de los minerales originales, volviendo a la deficiencia de P un fenómeno bastante común.

La adición de P en forma de fertilizantes químicos, entonces, se ha vuelto una costumbre común de la Agricultura. Expresado como P_2O_5 , los suelos contiene de un 0.1 a un 0.25 y bajo circunstancias excepcionales, el valor puede llegar hasta el 0.5%, considerándose ya como un exceso.

La situación ha cambiado hasta el grado de que las aguas de desperdicio que contienen P son depositadas directamente sobre los suelos agrícolas, sistema de disposición creado intencionalmente para sistemas de disposición bien definidos, por ejemplo, aguas crudas de desperdicio, aguas de proceso o de desperdicio de lavado o que provienen de Plantas de Tratamiento de Aguas. Aunque estos sistemas pueden no estar muy bien definidos en lo que a la fuente de fosfatos se refiere, como en el caso de numerosos tanques sépticos o aplicaciones excesivas de abonos, las contribuciones relativas de las corrientes a la carga total de P no puede ser descrita en términos de validez general, ya que depende de las características espe-

cificas de el area a consideracion.

La contribucion de las zonas urbanas a la contaminacion por P es 16 veces mayor a la de las zonas rurales, debiendose a la pobre eliminacion del P de las aguas de desecho -que no excede nunca el 30% más que en casos excepcionales de Plantas muy avanzadas de tratamiento-. El tratamiento terciario hasta ahora es bastante raro debido a su alto costo. La concentracion de P en aguas provenientes de suelos normales, a pH normal y existiendo en el mismo, calcio, aluminio y hierro, que actúan como cationes coprecipitantes, es de 10^{-5} de fosfatos, habiendo considerables desviaciones de esta situacion general.

Como en el caso del N_2 , la prediccion de cuando un suelo con una cierta vegetacion natural, en su uso para la produccion agricola o en la disposicion de desperdicios dará un caso de eutrofizacion en una superficie adjunta deberá ser atribuida a un mecanismo de compuestos de P en los suelos. De cualquier manera, se tienen conocimientos para tratar este problema, tanto en fertilidad de suelos como en quimica de los mismos.

Existe una gran cantidad de informacion acerca de la identificacion de caracteristicas y cuantificacion de los mecanismos de reaccion entre los constituyentes el suelo y los compuestos de P. Estos estudios están

dirigidos a la disponibilidad el mismo para su aprovechamiento por parte de los vegetales y su fijación en el suelo.

De manera similar a la del N_2 , podemos ver con dos propósitos diferentes el destino del P en los suelos: con el propósito de mejora en cantidad y calidad de las cosechas para satisfacción de las necesidades humanas y, por otro lado, debido a la estrecha fijación del P en el suelo, a la oportunidad de tener un sistema de disposición de desechos que podría incluir, prácticamente cualquier tipo de suelos.

4.2.2 Interacción entre fosfatos y el suelo.

El ciclo del P mencionado con anterioridad implica, tanto formas orgánicas como inorgánicas, variando ampliamente la proporción relativa del P total que se encuentra presente en la forma orgánica. El contenido de P en materia orgánica se incrementa al aumentar la materia prima, por lo que la porción orgánica del P es más alta en las zonas superiores del suelo que en el subsuelo. Para las partes más bajas de los suelos se han reportado rangos de 0.5-9.5%.

Todas las formas de P orgánico tienen en común la presencia de una o más uniones hidrógeno, encontrándose como uniones éster en el ácido fosfórico. Los compuestos orgánicos de P identificados hasta ahora

son principalmente fosfatos de Inositol, y en un menor grado, como ácidos nucleicos y fosfolípidos.

Los fosfatos de inositol, los ésteres de ácido fosfórico y de inositol están compuestos por un ciclo hexacarbonílico con un grupo alcohol en cada átomo de carbono. Dado que existen varios isómeros del inositol, el número de posibles inositoles es de al menos 6 veces la posibilidad de cada isómero, ya que cada uno de los grupos alcohol puede formar una unión éster-ión ácido fosfórico. Aún más, los iones H^+ que aún quedan, pueden llegar a ser reemplazados por otros cationes, por lo que se encuentra alguna dificultad al determinar el P orgánico en el suelo.

Los microorganismos del suelo probablemente son capaces de producir diferentes fosfatos de inositol, debido a que en ciertas áreas solo existían compuestos provenientes de plantas, identificándose después de algún tiempo un amplio rango de mono-, di-, tri-, tetra-, penta- y hexafosfatos de inositol en el mismo suelo, aunque los ésteres más bajos (mono-, di- y tri-) aportaban un porcentaje muy bajo de los compuestos de P orgánico.

El abono animal que contiene P se deposita sobre suelos conteniendo niveles bajos del elemento, considerándose como una solución al problema de fertilización pero estudios a largo plazo indicaron que,

aunque el nivel de P orgánico aumentaba en los suelos, no se encontraban cambios significativos en penta- y hexa-fosfatos de inositol en los suelos. Esto indica que el balance de P orgánico en el suelo está regulado de alguna manera microbiológicamente, más que por la fuente de fertilización o procedencia. Experimentos semejantes pueden conducir a resultados diferentes en diversas condiciones climatológicas: en condiciones tropicales, debido a las grandes lluvias y a las altas temperaturas, los contenidos de inositoles pueden ser menores que a bajas temperaturas donde ocurre hidrólisis de sales férricas de hexafosfatos de inositol.

De manera opuesta, una gran fracción del P orgánico proveniente de abonos animales podría ser resistente a la mineralización, por lo que la retención del abono podría causar una disminución sustancial de algunas formas específicas de P orgánico, aunque se encontrara persistencia en todas las formas mencionadas a lo largo de los años.

Las interacciones conocidas entre los fosfatos y el suelo son principalmente adsorción y precipitación. Como tales existe una gran similitud con el comportamiento del ortofosfato inorgánico, ya que la relación pH-solubilidad de los fosfatos de inositol es muy similar a la del ortofosfato, que podría ser fijado

como sales de baja solubilidad, por ejemplo, en forma de sales de aluminio, hierro y calcio.

La adsorción de fosfatos de inositol, tanto sobre los minerales del barro como sobre otros minerales del suelo, como bohemita, gel de óxido férrico y otros óxidos, se encontró como fuertemente afectada por el valor predominante del pH. Un estudio similar indica efectos semejantes para la adsorción de compuestos de P inorgánico en Hematita.

La adsorción de ácidos nucleicos en minerales de barro se encontró influenciada por varios factores: pH, temperatura y la composición catiónica del barro. Los ácidos nucleicos se adsorben, al menos parcialmente, en las posiciones interlamelares en las que se adsorben iones de potasio y amoníaco. La adsorción mencionada es causada por reacciones de intercambio y ha sido estudiada a través de iones ortofosfato.

El comportamiento constante de los principales fosfatos orgánicos (fosfatos de inositol) y las principales formas de P inorgánico, sirve en la predicción e interpretación del transporte y la acumulación. Aunque deben tratarse por separado, el vasto conocimiento del P inorgánico en suelos puede utilizarse para estudios de comportamiento de P orgánico.

La mineralización de los compuestos de P orgánico a

formas inorgánicas es un requisito necesario para que el elemento pueda ser introducido a la planta en forma de material aprovechable. Esta mineralización es difícil de evaluar.

Se sugiere que el beneficio de las plantas por la mineralización microbiana ocurre a través del suelo, mientras que otros sugieren que este proceso ocurre con mayor rapidez en las zonas adyacentes a las raíces de las plantas por secreciones de enzimas de las plantas mismas. El comportamiento tan similar de los compuestos de P orgánico e inorgánico puede llegar a hacer innecesario el conocimiento de las velocidades de mineralización.

El ortofosfato está sujeto a un estrecho efecto de adsorción en la superficie de óxidos e hidróxidos de aluminio y hierro, así como en los bordes de minerales de barro. Esta adsorción tiene el carácter de quimisorción y podría funcionar como precursor de la precipitación en forma de fosfatos de aluminio y/o hierro.

Los modelos matemáticos para isothermas de adsorción más comúnmente utilizados son las isothermas de Langmuir y de Freundlich. En la literatura se reporta que los datos de la adsorción de fosfatos siguen ambas ecuaciones, aunque otros mencionan que existe mejor coincidencia con la de Langmuir que con la de Freund-

lich.

Para sistemas de disposición de desechos en forma de efluentes, se obtienen datos más lógicos y reales utilizando la ec. de Freundlich. Los datos sugieren la ocurrencia de al menos dos mecanismos de adsorción, obtenidos por las dos diferentes pendientes en la isoterma. La reacción de fosfatos con óxidos de aluminio y kaolinita sugieren que el proceso sería una adsorción rápida sobre superficies reactivas, junto con la formación de una nueva fase sólida. La nueva fase sólida estaría formada por iones de fosfato con hidróxido de aluminio en forma de heteretita. Las uniones del fosfato son sensibles al potencial redox del sistema.

4.2.3 Perfil de distribución característico del fosfato encontrado en una granja que utiliza desperdicios.

El fosfato en el suelo es bastante inmóvil, ya sea que se encuentre adsorbido o precipitado, moviéndose una pequeñísima fracción con la lechada en concentraciones no mayores a $10^{-5}M$. En los equilibrios de solubilidad que rigen la presencia del fosfato en el suelo, los fosfatos de calcio parecen controlar a pH de 6.5 y mayores. A valores bajos de pH los fosfatos de aluminio y hierro jugarán un papel similar. En pH cercano al neutro ambos juegos de fosfatos controlan el nivel de concentración hasta alrededor de $10^{-5}M$.

Entonces los niveles de P reales están en un valor aproximado de $10^{-5}M$ equivalentes a 1000ppb, que podemos comparar con el valor mencionado de 10ppb para la eutricación de aguas superficiales (ver la tabla 4.1).

Estas condiciones se aplican a sistemas de composición relativamente simple, de tal manera que, por ejemplo, la presencia de fluorapatita puede disminuir los niveles de P muy por debajo del nivel mencionado como normal. La inmovilidad del elemento se demuestra por los patrones observados del mismo, inclusive los altos niveles de P en la superficie de los suelos ha podido ser utilizado en el seguimiento arqueológico de la historia de la habitación humana en algunas áreas.

Los reportes sobre la distribución de P en el suelo muestran su acumulación en las zonas superiores del terreno.

La figura 4.3 muestra el curso del contenido de P en función de la profundidad del suelo expresado como mg de $P_2O_5/100g$ de suelo seco, en una granja de desperdicios. Este perfil se refiere a una granja en la cual se da uso normal de Agricultura a los suelos para pastos y permanente para pastura, usando los campos en una base de rotación de aguas de desperdicios domésticos con una razón de aproximadamente

350-400mm mensuales. La granja ha sido utilizada durante 50 años para la disposición de grandes cantidades de agua cruda de desperdicio por inundación superficial. La granja está situada en una zona de suelos arenosos que contienen óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio. La línea punteada representa la situación de suelos "no tratados".

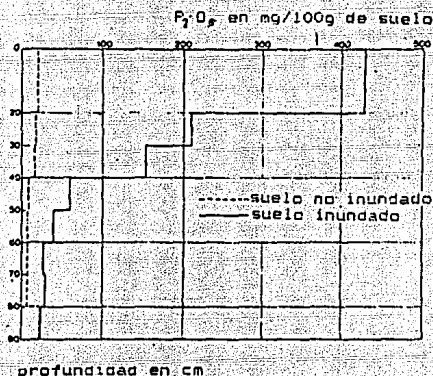


Figura 4.3 Distribución de P en función de la profundidad comparando una granja de desperdicio respecto a un suelo no tratado.

Para este propósito fueron muestreados perfiles del suelo sobre los cuales había sido depositado el desperdicio de la granja. La diferencia entre ambas situaciones da una cantidad de 15700 kg de P_2O_5 /Ha y un 90% del P total fue almacenado en los 40cm superiores del suelo y un 65% en los 20cm de la capa superficial.

En vista del tiempo limitado de residencia de las aguas en el suelo (0.5 días) y al alto grado de remoción de los fosfatos (96% de la cantidad total aplicada en el suelo), el mecanismo de unión de los fosfatos debe ser muy eficiente, pudiendo también involucrarse la presencia de una adsorción de iones sobre los constituyentes del suelo, más que su precipitación como formas insolubles. Es lógico que la adsorción combinada total de los fosfatos en los diferentes componentes del suelo pueden ser solo una fracción menor del P total almacenado. En un sistema como el descrito, la capacidad de adsorción de fosfatos no es necesariamente constante y puede incrementarse con el tiempo.

El mecanismo de unión parece ser el de una alternación de reacciones de adsorción y precipitación. La aplicación intermedia entre las aguas de desperdicio provoca que los iones fosfato sean eliminados del estado adsorbido por vía de precipitación, siendo deslocalizados a otros sitios de adsorción para la remoción de fosfatos, al mismo tiempo que la próxima inundación.

Esta recuperación de la capacidad de adsorción de P en suelos tras de un cierto período de tiempo y de la saturación de los sitios de adsorción ha sido medida. La eliminación de los iones a corto plazo en los

líquidos de desperdicio aplicado en una capa del suelo, previene el paso del P a través de esta misma capa según la capacidad de adsorción de fosfatos. La cantidad total que puede ser almacenada depende de la cantidad de Fe, Ca y Al que esté disponible para la precipitación del P como fases insolubles. La concentración de P en las aguas de drenaje y el suelo de la granja fué igual que la concentración de equilibrio de los fosfatos de Al y Fe para valores relevantes de pH, confirmando la contribución de las reacciones de precipitación en el almacenamiento de P en el suelo.

Una combinación de precipitación y adsorción es posible y facilita la explicación de que la saturación en la adsorción de fosfatos se encuentra después de largo tiempo de equilibrio. El conocimiento de los diferentes mecanismos de unión de los fosfatos es una herramienta indispensable en la predicción de la acumulación y transporte de los fosfatos en el suelo.

4.3 Metales pesados y trazas de elementos.

Este título está utilizado para incluir un cierto número de metales y sus iones de alta densidad y que pertenecen al grupo de los elementos de transición de la tabla periódica. Algunos están denominados como micronutrientes en la Agricultura, haciéndose notar su relativamente baja abundancia, y el hecho de que tiende a ser indispensable para el crecimiento de las plantas. Otras trazas de elementos son de naturaleza no metálica, pero probablemente involucrados en problemas de contaminación, también están mencionados en esta sección.

Sin entrar muy a fondo en asuntos de toxicidad, algunos de los efectos reconocidos como tóxicos sobre los seres humanos serán mencionados brevemente, haciendo referencia a información relevante obtenida por Médicos, Fisiólogos en vegetales o Toxicólogos. La información más completa de estos aspectos deberá ser obtenida en otros lugares. De hecho, la discusión será centrada sobre los rangos de abundancia de los elementos en el suelo, indicando sus posibles fuentes e indicando hechos relevantes sobre su movilidad en el suelo. Los elementos aquí considerados son, por orden alfabético: Arsénico, As; Cadmio, Cd; Cobalto, Co; Cromo, Cr; Cobre, Cu; Mercurio, Hg; Molibdeno, Mo; Níquel, Ni; Plomo, Pb; Selenio, Se; Vanadio, V y Zinc, Zn.

Antes de una discusión más detallada de cada elemento, consideramos necesario mencionar un cierto número de fuentes que pueden generar una mezcla de 2 o más de los mencionados metales. Una gran variedad de salidas industriales pueden ser responsables por la contaminación del aire con metales pesados y consecuentemente, de los suelos cuando los elementos alcanzan la superficie de éste. Un ejemplo, es la Industria de la Fundición de Vetas Minerales.

Recientemente se reportó que personas viviendo en áreas de alta exposición ingirieron Pb y Cd en su dieta diaria en razones mayores del 50% que personas asociadas a áreas de baja exposición. El contenido de Pb en la sangre humana y animales se encontró más alta en las zonas de alta exposición que en las de baja. La utilización de combustibles fosiles, ya sea en la Industria o en forma particular, constituye una gran contribución al impacto de estos elementos en el medio ambiente. Una fuente difícil de cuantificar es la de la disposición de residuos sólidos en confinamientos sanitarios, sucediendo debido a que no existe control (y no puede tenerse) sobre los materiales dispuestos de esta manera. Entonces, los constituyentes de estos desperdicios pueden contener desde Hg que se ha derramado de termómetros clínicos, hasta todo tipo de alimentos y latas de bebidas.

Una fuente comparable, aunque, de alguna manera, más definida, son los efluentes de las Plantas de Tratamiento de Aguas de Desperdicio así como los lodos de las mismas. Su disposición sobre el suelo agrícola provoca, además de un aumento en los elementos nutrientes de las plantas, un posible incremento en los metales pesados de los suelos. Deben hacerse consideraciones sobre hechos a corto y largo plazo sobre la composición de los lodos mencionados, así como en el lugar y tiempo de su desalojo. Estas características pueden variar ampliamente dependiendo de los tipos de descargas industriales que contribuyen a una misma remesa de lodo. Para tener una visión general, puede verse la tabla 4.2 para diferentes países.

CONCENTRACION MEDIA

ELEMENTO	E.U. (Michigan)	Inglaterra y Gales	Suecia
Cadmio	12	-	6.7
Cromo	380	250	86
Cobre	700	800	560
Niquel	52	80	51
Plomo	480	700	180
Zinc	2200	3000	1567

RANGO MAS COMUN

ELEMENTO	E.U. (Michigan)		Inglaterra y Gales		Suecia	
Cadmio	1-10	(49)	-	-	1-10	(72)
Cromo	10-100	(33)	100-1000	(45)	10-100	(52)
Cobre	100-1000	(74)	100-1000	(79)	100-1000	(74)
Niquel	10-100	(58)	10-100	(50)	10-100	(70)
Plomo	100-1000	(76)	100-1000	(85)	100-1000	(88)
Zinc	1000-10000	(76)	1000-10000	(81)	1000-10000	(87)

El parentesis indica el número de muestras que cayeron dentro del rango de concentración indicado.

Tabla 4.2 Comparación de medida y rango de trazas de elementos en ppm encontrados en lodos de desperdicio en Michigan, E.U.; Gales, Inglaterra y Suecia.

4.3.1 Arsénico, As.

Los compuestos de As son usados como pigmentos en pinturas, en la Industria Textil y en la Industria del latonado. Los detergentes caseros pueden contener cantidades apreciables (de 10-70ppm) de As. Dada la alta toxicidad de los compuestos de As, la principal fuente está constituida por los diferentes tipos de plaguicidas tales como fungicidas, herbicidas, insecticidas y rodenticidas.

La química del As en los suelos podría acarrear dificultades en la determinación colorimétrica de P, interfiriéndose entre sí este par de elementos. Aunque los compuestos de As inorgánico no se utilizan en la actualidad para propósitos de Agricultura, existe gran preocupación por los altos niveles de aplicación de años anteriores.

La acumulación puede ocurrir principalmente en las cáscaras de la papa. Las papas que crecen en las orillas del río Rhin, inundadas con aguas contaminadas varias veces al año, pueden acumular As en sus cáscaras a niveles más altos que los permisibles (2.6ppm) para partes comestibles de vegetales. La intoxicación directa de animales o seres humanos es poco probable debido a que los niveles de toxicidad

de As para animales y hombre, también lo son para las plantas.

Estudios sobre la ruta de los compuestos inorgánicos de As en un ecosistema, revelaron que la acumulación de Hg en el tejido graso de los integrantes de la cadena va aumentando sucesivamente en la misma, debiéndose a la solubilidad en grasas de los mercurios metilados. Dada la similitud entre el dimetilmercurio y la dimetilarsina, se ha sugerido que la última puede seguir un proceso similar, aunque se encontró un potencial pequeño para esta acumulación.

Debido a la similitud entre los compuestos de P y As, parece ser evidente que los factores que influyen en la conducta de los compuestos de P en el suelo también afectarán la de los arseniatos, por lo que la presencia de Fe, Al y Ca son importantes en la fijación de As en el suelo.

La contribución de Ca en la fijación del As es mucho más pequeña que la del Al y Fe debido a los productos de solubilidad, para FeAsO_4 es de $5.7 \cdot 10^{-21}$, mientras que para $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ es de $6.8 \cdot 10^{-19}$, por lo que la concentración en una solución de arseniato de calcio será un factor de 10^6 más alta que en una de arseniato férrico.

Similarmente al P, una fuerte fijación es la princi-

pal razón química de que la acumulación de As ocurra en los primeros 10cm del suelo. En condiciones específicas, como en ausencia de constituyentes de unión o fijación, puede ocurrir lechada a capas más profundas. Lo mismo puede ser cierto para los fosfatos, pero los peligros de los fosfatos no pueden ser comparados con los del As. Como resultado del comportamiento competitivo de P y As por los constituyentes del suelo, aumenta la movilidad del As en suelos fertilizados con fosfatos.

4.3.2 Cd, Cadmio.

El Cd se utiliza ampliamente como un material de impermeabilización. También en la Industria de los plásticos y en pigmentos para pinturas; los compuestos de Cd se utilizan en baterías, fotografías y como fungicida. La presencia de Cd en aceites de motores y en llantas de automóviles ocasiona una acumulación relativa en los suelos a los lados de carreteras y caminos.

La relación geoquímica entre Cd y Zn muestra que la presencia de ambos compuestos se presenta por igual, es decir, uno unido con el otro, por lo que los fundidores de Zn pueden provocar grandes emisiones tanto de ZnO como de CdO en sus humos. La alta volatilidad del CdO comparada con la del ZnO causa un

enriquecimiento relativo de Cd en las fumarolas comparandose con las vetas originales. En las vetas mencionadas, la relación Zn/Cd es del orden de 900. La presencia de Cd en los fertilizantes de fosfatos constituye una fuente muy difusa de contaminación por Cd. La cantidad de Cd en fertilizantes de P varían de 1-2ppm para fosfatos terciarios de Ca y de 50-170ppm para superfosfatos.

Las enfermedades más importantes inducidas por un exceso en la toma de Cd son: presión alta o hipertensión y en general, enfermedades cardiovasculares. El preocuparse por los problemas de salud que involucra el Cd ha hecho que se investigue ampliamente la toma del metal en los vegetales y cosechas.

El Cd puede ser absorbido fácilmente por la mayoría de las plantas, encontrándose en 1972 que, un aumento de 20-400ppm en una solución de cultivo de 100ppm, provoca un aumento en las concentraciones de Cd en los alveolos de las hojas del 10%.

La figura 4.4 muestra la sensibilidad de diferentes cosechas, difiriendo fuertemente su reacción ante la presencia de Cd.

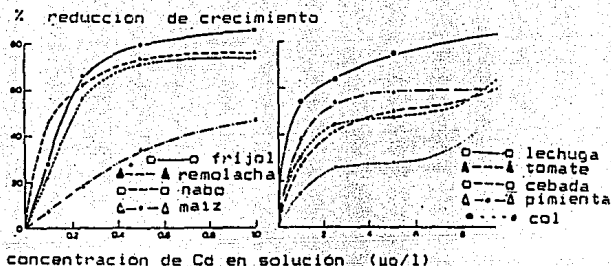


Figura 4.4 Porcentaje de reducción en el crecimiento de algunas especies de plantas en función de las concentraciones de Cd en la solución de suelos.

Se observa que para un cierto número de cosechas, la reducción en % de crecimiento como una función de la concentración de Cd en el suelo. Los contenidos de Cd en áreas no contaminadas del suelo son menores a 1ppm.

En 1970 se reportaron niveles de Cd de hasta 50ppm contaminando campos de arroz, y en 1973, muestras de la parte superior del suelo en las cercanías de una fundidora alcanzaron valores de hasta 1700ppm.

La predominancia del Cd como catión divalente en la adsorción electrostática sobre sitios expuestos puede actuar, probablemente, como el primer mecanismo de unión. Los estudios sobre el intercambio catiónico entre el Cd y barros puros han arrojado datos que demuestran que la adsorción específica ocurre a bajas

concentraciones de Cd. Existe un número limitado de sitios de adsorción con alta preferencia para el Cd, pero esta referencia permanece oculta a altas concentraciones del metal. El Cd también puede formar complejos con iones cloruro o hidroxilo. Esta complejación puede contribuir a la inmovilización del Cd en el medio del suelo.

4.3.3 Co, Cobalto.

El Co es utilizado en la obtención de aleaciones, además de pinturas, barnices y tintas; es un elemento esencial, tanto para los seres humanos como para animales monogástricos. Esta necesidad se basa en la función que desempeña como constituyente de la vitamina B₁₂. Las plantas que son capaces de aprovechar el N₂ atmosférico requieren del Co para su sistema de nódulos microbianos en las raíces, por lo que se le ha dado especial interés a la obtención de niveles apropiados del mismo, más que a sus concentraciones tóxicas.

El Co en altas concentraciones puede llegar a ser muy venenoso para las plantas, además de introducir una deficiencia de Fe. La mayoría de las plantas requieren soluciones de Co que no excedan las 0.1ppm. Normalmente las concentraciones de Co no están más allá de las 10ppm, aunque en casos especiales se han encontrado niveles de hasta 380ppm.

La adsorción de Co^{2+} en minerales de barro, se estudió sobre montmorilonita en el rango de adsorción de trazas, es decir, de un pequeño porcentaje del CEC y que consistió de dos partes: una parte intercambiable absorbida específicamente y otra fija. Del 70-90% de la cantidad adsorbida fue intercambiada por otros metales pesados como Co^{2+} y Zn^{2+} y no se intercambiaba con Ca^{2+} y Mg^{2+} o con iones NH_4^+ . La adsorción no intercambiable se atribuyó a un agrupamiento de Co en la red mineral del barro. La fijación de Co, de alguna manera puede ser comparada con la del Potasio sobre illita.

El Co es uno de los metales pesados, que se sabe están sujetos a quelación en suelos. Existe también una gran interacción con óxidos de manganeso, ya que el Co^{2+} puede sustituir al ión Mn^{2+} , debido a las bajas concentraciones de Co en los lodos de desperdicio, ha habido poca preocupación por los efectos tóxicos de este metal en el suelo.

4.3.4 Cr, Cromo.

El Cr como metal y en su forma de cromatos tiene su principal aplicación como inhibidor de la corrosión, además de utilizarse ampliamente como material de recubrimiento para extender la durabilidad de otros metales. Se usa en pequeñas cantidades en la producción de barnices, tintas y colorantes.

El Cr es un elemento esencial para el hombre y los animales, jugando un papel mayor en la tolerancia a la glucosa, es decir, el reestablecimiento de los niveles altos de glucosa hasta su normalidad. Entonces allí radica su importancia en la prevención de la diabetes y actividades relacionadas con las de la insulina.

Los bajos niveles de ingestión de Cr pueden ser solucionados por su adición en el agua de beber y en alimentos. Su aumento a través de su ingestión por vegetales es muy difícil, ya que el Cr es fuertemente inmovilizado por los suelos y no se encuentra disponible fácilmente a los mismos. La fertilización con compuestos de Cr generalmente tiene poco efecto, aún utilizando sales de Cr de alta solubilidad.

La toxicidad de Cr a niveles altos de concentración ha sido reportada, sobre todo en suelos llamados de serpentina que son muy ricos en Cr, existiendo también en ellos otros metales pesados como son Ni y Co. El contenido de Cr en suelos normalmente se limita a trazas, pero puede alcanzar valores de hasta 9600ppm en los suelos mencionados. Sólo una pequeña parte del Cr total es soluble (0.006-0.28%), restringiendo su disponibilidad para la planta. La movilidad del Cr en la plantas es también muy lenta, por lo que permanece en la zona en donde fue absorbido, suponiéndose su

absorción en la forma de Cr^{6+} , es decir, tras la adición de cromato de potasio, K_2CrO_4 .

Esta puede ser la razón por la cual el Cr no es un problema en los suelos, aún cuando es eliminado en ciertos lodos. A los valores de pH y potenciales redox prevalcientes en los suelos, el Cr^{6+} es reducido rápidamente hasta llegar a Cr^{3+} y hasta el altamente insoluble $\text{Cr}(\text{OH})_3$. En experiencias con arroz, se demostró que el Cr^{3+} también es absorbido, pero en una escala mucho menor a la del Cr^{6+} . La absorción de ambas formas fue mucho menor en condiciones de inundación, lo cual está de acuerdo al decremento en la solubilidad a valores bajos de potencial redox.

4.3.5 Cu, Cobre.

El uso principal del Cu es como componente principal en cables, en bronce y sus aleaciones con un cierto número de metales. La mayor parte de los sistemas de suplemento de agua están formados con tuberías de Cu. El Cu en forma de sulfato ha sido utilizado como fungicida para cosechas de fruta y papas. Algunas veces se usa como aditivo en alimentos para cerdos y aves de corral, incrementando la eficiencia de la alimentación.

Con estas adiciones en la comida, se pueden utilizar

niveles de hasta 200ppm, alcanzándose niveles en abonos de cerdos de hasta 750ppm, por lo que la aplicación de estos abonos en tierras en proporciones excesivas, o la aplicación de fertilizantes de N_2 pueden provocar la acumulación de Cu en el suelo.

Los efectos por altos contenidos de Cu en suelos afectan la absorción de micronutrientes en las plantas. Estos pueden causar deficiencia de Fe observada en los síntomas típicos de la clorosis. También existe un antagonismo entre el Cu y el Zn. El Cu puede inhibir la absorción del Mo y cuando éste se presenta en exceso, también puede provocara deficiencias de Cu, especialmente cuando este último se encuentra en una cantidad relativamente baja. Debe mantenerse, entonces, un balance Cu-Mo para propósitos nutricionales de la planta.

El Cu también se puede aplicar en niveles tóxicos a microorganismos. Su aplicación práctica en el control microbiano se utilizó desde 1882, cuando apareció el spray de Bordeaux (sulfato de cobre).

En vista de la disposición de lodos de desperdicio sobre la tierra, se introdujo el factor equivalente Zn para ser utilizado como un indicador relativo de la toxicidad de los diferentes metales. En general el

Cu es más o menos el doble de tóxico que el Zn, mientras que el Ni lo es cerca de ocho veces. El factor equivalente de Zn se define como:

$$\text{Factor Zn (ppm)} = \text{ppmZn} + 2 (\text{ppmCu}) + 8 (\text{ppmNi})$$

Aunque este valor puede utilizarse para obtener una indicación relativa de toxicidad, debe tenerse en mente que la toxicidad real y la tolerancia se rige por las condiciones y circunstancias que determinan la disponibilidad de Zn, Cu o Ni, tal y como son la materia orgánica, el nivel de fosfatos y el pH. Generalmente, el crecimiento de las plantas en cosechas resulta adversamente afectada si la concentración de Cu en la solución de suelos excede 0.1ppm. La concentración de Cu en aguas de consumo humano debe permanecer por debajo de 1ppm.

Los contenidos normales de este elemento en el suelo se encuentran alrededor de las 20ppm, en un rango de variación de 2-100ppm. A los valores de pH y presiones normales de O₂ en el suelo, la forma predominante del Cu es como catión divalente. Su movilidad y desplazamiento son lentos debido a sus uniones fuertes con materia orgánica, minerales de barro e inclusive sobre cuarzo puro. El movimiento hacia abajo del elemento en suelos barrocos es casi nulo, aún en suelos arenosos, este movimiento es muy peque-

Ro. Los suelos de hojarasca son famosos por su fijación de Cu: tras la adición de 350kg de Cu/Ha sobre un suelo de hojarasca acida, se encontró solamente un 0.2% de remoción en la capa superior de 5cm en un período de 5 años.

El intercambio catiónico entre Cu^{2+} y Ca^{2+} ha sido descrito para bentonita comenzando con la arcilla saturada con Ca. El intercambio inicial con Cu fue poco favorable, existiendo una pequeña preferencia por los iones calcio. Al ir aumentando la adsorción, el intercambio se inclinó favorablemente para el Cu. Este fenómeno se atribuyó a una condensación de las plateletas del barro al incrementarse la adsorción de Cu, excluyendo algunos sitios de adsorción para iones ligeramente más grandes que el Ca.

En 1972 se trataron de resumir todas las reacciones de Cu en el suelo por la siguiente ecuación general:



el $\log K^0$ de esta reacción puede llegar hasta -3.2, siendo útil en la construcción de diagramas de solubilidad en función del pH. Como la reacción anterior cubre todas las interacciones del Cu con el suelo, no se obtiene información sobre el mecanismo de unión;

puede ser adsorción sobre minerales de barro, sobre otros constituyentes del suelo o como precipitación de sales poco solubles. también se conoce la presencia de un gran número de complejos del elemento, por lo que se ha estudiado intensamente su quelación.

4.3.6 Hg, Mercurio

El Hg se utiliza en instrumentos de medición y control como termómetros y manómetros, también como electrodo flotante en electrólisis de cloro y NaOH cáustica. Ha sido utilizado como catalizador en la producción de plásticos y como fungicida en Agricultura; en algunas semillas llega a ocupar hasta el 5% de la producción total de la Industria del Hg. También se ha aplicado en la preservación de maderas y por lo tanto, en producción de pulpas y papel que contienen trazas de Hg. El quemado de carbón y de aceites, es la fuente más importante de Hg en el aire. La descarga natural anual de Hg en los océanos por desgaste físico y químico de rocas y minerales que contienen Hg, llega a las 230Ton métricas en una base mundial.

Existe especial interés en los efectos tóxicos del Hg debido a las calamidades de 1950 en Minamata, Japón. También se le dió atención específica en Suecia cuando se observó que este se acumulaba en la cadena alimenticia. Hay una gran diferencia en la toxicidad

entre los diferentes compuestos de Hg: los compuestos aromáticos (fenil-Hg) y los compuestos alcoxialquili-
cos (meto:ietil-Hg) son los menos tóxicos; le siguen
las sales inorgánicas y el Hg metálico; los compues-
tos alquílicos, por ejemplo, metil- y etil-Hg son los
más peligrosos por su alta solubilidad en grasas, así
como su gran estabilidad. El resultado combinado de
estas propiedades es que puede penetrar y acumularse
fácilmente en los tejidos humanos y animales, donde
actúa finalmente como un mecanismo de bloqueo en el
suplemento de O₂.

Estas mismas diferencias y sus posibles transforma-
ciones causaron mayor interés. La predicción del
comportamiento del Hg es intrincada por la ocurrencia
de varios procesos de transformación en los cuales la
más peligrosa es la metilación. Los mecanismos de
reacción de Hg con el suelo dependen de la forma en
que esté presente el elemento. Una de las reacciones
más importantes no microbiana es la oxido-reducción
de iones mercurosos y mercurícos de acuerdo al equi-
librio:



con un $\log K^0 = -1.94$. esta es una de las vías por
las cuales tanto el Hg inorgánico como el orgánico
pueden ser transformados hasta Hg⁰.

Las formas cationicas del Hg se pueden adsorber sobre constituyentes del suelo. La inmovilización en forma de carbonatos, sulfuros y fosfatos de baja solubilidad, son otros mecanismos que previenen su translocación. La formación de HgS , altamente insoluble, a partir de Hg^0 está altamente favorecida por la presencia de microorganismos reductores de sulfatos.

Las especies aniónicas, como $HgCl_3^-$ y $HgCl_4^{2-}$ se adsorben de manera comparable a los iones fosfato. Esto quiere decir que los bordes minerales de barro y los sitios cargados positivamente de óxidos e hidróxidos de Fe juegan un papel predominante. También se ha estudiado la adsorción de compuestos moleculares como $HgCl_2$ y $HgCl_4$ sobre hidróxidos de Fe y Mn. Como resultado de estas interacciones, su desplazamiento en los suelos es prácticamente nulo excepto para aquellas formas distintas a la gaseosa.

En Alemania se estudió la presencia de Hg en función de la profundidad de suelos, en terrenos utilizados para crecimiento de bulbos en donde se había utilizado como fungicida por los últimos 50 años. La dependencia con la profundidad fué determinada por el manejo del terreno mismo: se encontró Hg en profundidades en hasta las cuales había sido arado el terreno. En columnas de suelo de estudio en las cuales se marcó la capa superior con Hg^{203} , no se

encontró translocación después de un proceso de lechada de 24mm diarios durante 6 meses. Los resultados fueron muy similares para HgCl_2 , Hg_2^0 y CH_3HgCl . La figura 4.5 presenta los resultados de este experimento. Las diferencias en la concentración de Hg^{203} se atribuyen a decaimiento radioactivo.

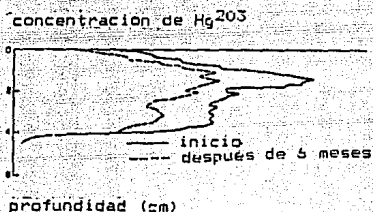


Figura 4.5 Distribución de Hg^{203} como función de la profundidad, al inicio del experimento y 6 meses después, con una lechada diaria de 24mm.

Además de estas observaciones que indican uniones muy estrechas, el Hg sufre quelación con compuestos de materia orgánica. Estudiando el desplazamiento de compuestos de Hg aplicados sobre campos de golf se observó movimiento vertical y horizontal, además de que la volatilización es el único camino para la desaparición del Hg del suelo, calculándose también la fracción total de distribución de Hg sobre diferentes especies complejas y sobre hidroxidos y

cloruros en función del pH y la concentración de los últimos. En comparación con Cd, Zn y Pb, la permanencia relativa de los complejos de cloruro de Hg, llega a ser muy importante a niveles muy bajos de cloruro, siendo una de las principales razones para la baja acumulación de Hg a lo largo de caminos. En general, puede decirse que el transporte de Hg en los suelos es lento y está limitado al transporte en la fase vapor.

4.3.7 Mo, Molibdeno

El molibdeno se utiliza en aceros y en productos de aleación, y en un grado menor, en pigmentos, bulbos de electrónica y en la producción de materiales lubricantes.

Dado que es necesario para el crecimiento de plantas como un elemento micronutriente, es aplicado como fertilizante en la Agricultura. La deficiencia del elemento es bien conocida, provocando una disminución en la producción; esto se debe a la función que cumple este elemento en algunas enzimas específicas que actúan en el metabolismo del nitrógeno, tales como la nitrato-reductasa y la nitrogenasa, que contienen molibdeno. La nitrato-reductasa actúa principalmente en la asimilación del nitrato, mientras que la nitrogenasa juega un papel importante en la formación del NH_3 a partir de N_2 . Dado que la

disponibilidad del molibdeno esta altamente influenciada por un cierto número de factores tales como el pH, es difícil presentar un nivel mínimo requerido para su aprovechamiento por las plantas en términos de validez general.

Un cierto número de interacciones antagónicas se presentan entre el molibdeno y otros elementos, por ejemplo del Mo y el Cu, así como el efecto que provocan el P y el S con el Mo, impidiendo su aprovechamiento. El mismo elemento, tiene una influencia antagónica en la toma del hierro.

En dietas, tanto animales como humanas, el molibdeno se requiere como parte integral de las molibdo proteínas: xantina, oxidasa y aldehído-oxidasa. La enfermedad conocida como molibdenosis es provocada por los efectos tóxicos del molibdeno ingerido en cantidades excesivas, llevando hasta un desbalance en el equilibrio cobre-molibdeno. Los animales rumiantes son mucho más sensibles a la molibdenosis que los animales monogástricos.

Los contenidos de Mo en plantas son de alrededor de 0.1ppm en materia seca, siendo más grandes en plantas con las características mencionadas (0.3-0.5ppm), como las leguminosas. Los síntomas de toxicidad de Mo aparecen a niveles que exceden las 200-300ppm en materia seca. El contenido total de Mo en un suelo,

en general, no rebasa los 1-5ppm.

La química del Mo en el suelo es bastante compleja, se encuentra en formas catiónicas solamente a valores de pH por debajo de 1.0, por lo que en los suelos se encuentra como compuestos molibdénicos catiónicos llamados molibdatos. La valencia de los iones molibdato depende otra vez del pH; a pH menor a 2.5, predomina el H_2MoO_4 no disociado, mientras que a valores de pH entre 2.5 y 4.5 hay una mezcla de H_2MoO_4 , $HMoO_4^-$ y MoO_4^{2-} ; a valores de pH desde 5.0 y mayores, predomina el ión MoO_4^{2-} .

A concentraciones más altas y en solución, el Mo puede formar polímeros, siempre y cuando su concentración se mantenga en 10^{-4} molar, por lo que la polimerización puede ser dejada fuera de consideración ya que las concentraciones de Mo se reportan del orden de $2.8 \cdot 10^{-8}$ en condiciones normales de suelos. Se sabe que un cierto número de sales de ácido molibdico se encuentran presentes en el suelo, siendo las de mayor importancia el molibdato de calcio, $CaMoO_4$ y el molibdato férrico, $Fe_2(MoO_4)_3$. Para cada incremento en una unidad en el pH la solubilidad del molibdato de Ca aumenta en un factor de 100. Una de las medidas prácticas para mejorar los problemas de insuficiencia de Mo es la adición de trozos de marmol de acuerdo a las anteriores observaciones de pH-

Solubilidad.

La presencia del Mo como anion en las condiciones del suelo sugiere a la adsorción sobre sitios positivamente cargados, como el mecanismo de unión más probable. Aunque todos los tipos de compuestos positivamente cargados pueden actuar como sitios de adsorción, se encontró que, especialmente, los óxidos y los hidróxidos de Fe son de primera importancia para la adsorción de molibdatos, contribuyendo en cierto grado los óxidos de Al (halositas y kaolinitas). Esta puede ser una de las razones por las cuales el comportamiento del Mo se ha comparado con el del P en suelo. Esto puede ser cierto en lo que se refiere a la adsorción anionica, pero no en solubilidad.

4.3.8 Ni, Niquel

El uso más importante del Ni es en la producción de aceros y aleaciones, también se usa en pigmentos de pinturas, cosméticos, producción de partes de maquinaria, baterías y contactos eléctricos. El uso de gasolinas con Ni puede ser la explicación para el gradiente de Ni en los suelos respecto a la distancia con líneas de tráfico denso.

No se ha probado que este elemento sea esencial para las plantas, aunque se puede encontrar en las mismas comúnmente, siendo importante para el crecimiento de

pollos pequeños. Debe tenerse prudencia en la disposición de desechos que contienen Ni: es absorbido fácilmente por las plantas si se encuentra disponible. En estas aplicaciones, debe considerarse el factor equivalente de Zn, en el cual el Ni está considerado como 8 veces más tóxico que el Zn. En condiciones normales, los contenidos de Ni no exceden 1ppm en vegetales, variando su contenido en el suelo de 5-500ppm, con un valor promedio de 100ppm. Los suelos de tipo serpentina exhiben valores más altos que los mencionados.

Siendo un catión divalente, se esperaría que este elemento se adsorbiese sobre complejos del suelo. El intercambio Ni-Ba sobre montmorillonita está de acuerdo con estas expectativas. Existe una ligera preferencia del Ba^{2+} sobre el Ni^{2+} , resultado muy lógico si consideramos los tamaños de los iones hidratados de 5 y 6 Å respectivamente. En condiciones normales, la cantidad de Ni adsorbida es muy pequeña por sus bajas concentraciones en solución. Esto no ocurre para los suelos de serpentina en los que las concentraciones de Ni llegan hasta las 300-700ppm.

La toxicidad del Ni puede disminuirse por medio de la adición de fosfatos. Los fosfatos de Ni de baja solubilidad como $Ni(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ y $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 2NiHPO_4$

inducen una considerable disminución en la concentración de Ni en la solución del suelo. Este mecanismo no explica los niveles tan bajos de Ni en el suelo y que están alrededor de 0.005-0.050ppm. Los fosfatos de triniquel, permiten concentraciones de hasta 1ppm y mas a niveles de pH de 7 y menores. Probablemente los iones silicato rijan la concentración de Ni en suelos, inmovilizándose el elemento por la formación de minerales de silicato de Ni. Si es así, la abundancia de iones silicato en suelo nos da la capacidad de almacenamiento casi infinita, si se tiene tiempo disponible para la formación de estos solidos de Ni. Al igual que el Cd y el Cu, el Ni es también susceptible de quelación, teniendo un efecto considerable en su desplazamiento por los suelos.

4.3.9 Pb, Plomo

La mayoría del Pb se utiliza en la Industria Automotriz, en la producción de baterías y aditivos para gasolina, antiexplosivos (tetraetil y tetrametilplomo) y en un menor grado en plaguicidas. Su aplicación en pigmentos y en plomería, es relativamente baja. Una distribución potencial del consumo de Pb industrial a diferentes categorías en EU se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 4.3 Distribución porcentual del consumo de Pb en EU.

USO	%
Baterías	37
Aditivos para gasolina	23
Productos metálicos	19
Municiones	7
Soldaduras	6
Pigmentos	4
Bronce	4

Aunque la cantidad mayor fue utilizada en baterías, este tipo de aplicación tiene poco peso en la dispersión del elemento en el medio. Es especialmente en los aditivos en donde se obtiene mayor descarga. La combustión de gasolinas provoca primero una contaminación del aire, pero las partículas de Pb alcanzan la superficie, especialmente por precipitación, creando un problema de contaminación en suelos. Cuando se observó el posible riesgo de estas emanaciones, se comenzaron a estudiar los efectos del Pb en áreas de tráfico denso.

La figura 4.6 presenta valores promedio de contenido de Pb de muestras de la parte superior del suelo en Illinois, EU. Las áreas de contenidos más altos coinciden con las principales líneas de tráfico entre Chicago y St. Louis.



Figura 4.6 Contenido de Pb (ppm) en la superficie del suelo, en Illinois, EU.

A lo largo del camino en el área de Los Angeles, los contenidos de Pb fueron de hasta 2400ppm. De manera similar a como se hizo con el Cd, podría demostrarse que la ingestión de Pb en gente que vive en la vecindad de fundidoras de Pb-Zn es por lo menos 50% más alta que lo normal. Una ingestión elevada del elemento puede causar acumulación en el riñón, hígado y huesos. Estas ingestiones se realizan normalmente en la alimentación (especialmente en carnes y vegetales.)

Los niveles de ingestión diaria son de alrededor de 300 μ g y en el aire de 10-100 μ g. Se supone entonces que la ingestión diaria no debería exceder los 600 μ g. Es entonces la absorción directa del Pb por parte de las plantas un factor de importancia en la salud humana. Los contenidos de Pb en plantas está en el rango de 0.5-3ppm y para ciertas especies, el nivel de toxicidad es muy alto, creando situaciones peligrosas al no mostrar síntomas de toxicidad y contener

niveles peligrosos para el consumo humano. Se han reportado contenidos de Pb en rabanos de hasta 498ppm en las raíces y de 136ppm en la parte superior. Existe diferente tolerancia para diversos vegetales. La lechuga es mucho más susceptible, por ejemplo, que la avena, por lo que se encuentra la necesidad de seleccionar plantas para su siembra en suelos contaminados con Pb. Se ha encontrado también un aumento significativo en el nivel de Pb en forrajes, pero no en el grano mismo del maíz, lo que indica que el uso de maíz crecido en campos contaminados para su posterior almacenamiento es más peligroso que su utilización inmediatamente después de la cosecha.

No se conoce mucho acerca de la química del Pb en suelos. Debido a que la combustión de gasolinas es la principal fuente de Pb, la mayoría del mismo se deposita como haluros solubles, por ejemplo, clorobromuro de Pb ($PbClBr$). El peligro de un exceso de Pb disminuye tras de su disposición en el suelo, ya que se forman compuestos relativamente insolubles como $PbCO_3$, $Pb_3(PO_4)_2$ y en un menor grado $PbSO_4$. La adsorción también ocurre en su forma de catión divalente y ambos fenómenos combinados provocan un desplazamiento muy pequeño del Pb en suelos. Existe ligero movimiento hacia abajo por lechada, los suelos de alto pH pueden liberar al Pb fijado al volverse

ácidos, especialmente si el proceso de inmovilización involucra al Pb en forma de carbonato.

En 1974 se midió el intercambio de Pb^{2+} contra Ca^{2+} sobre montmorilonita y kaolinita. En estas experiencias el Pb fue preferentemente adsorbido, con coeficientes de selectividad de 2-3.

4.3.10 Se, Selenio

El uso del Se se encuentra principalmente en la Industria Eléctrica y Electrónica, por ejemplo en la fabricación de reguladores de voltaje y de celdas fotoeléctricas. También se utiliza en pinturas, tintes, cosméticos y removedores. Es un elemento requerido para la dieta animal, siendo los síntomas de deficiencia enfermedades como la del músculo blanco (MWD) o distrofias musculares en ganado, especialmente en ovejas, becerros y aves de corral.

Aunque la función del Se no está completamente entendida, se encuentra relación de éste con la vitamina E. La enfermedad del MWD se presenta cuando el contenido de Se en los alimentos es menor al rango de 0.03-0.1ppm. Se han observado también efectos de toxicidad si los niveles del elemento rebasan las 5ppm. En vista de los requerimientos, se ha dado considerable atención a la distribución geográfica

del elemento en suelos y a las medidas para ajustar los contenidos del mismo en plantas utilizadas en la alimentación animal. Los problemas encontrados a este respecto son causados por la toxicidad del metal y su alta disponibilidad, lo que hace que el control de los niveles del mismo tengan que ser en límites muy cerrados.

La presencia de las formas posibles de Se en el suelo han sido discutidas para los distintos estados de oxidación y son:

6+, selenatos, como K_2SeO_4

4+, selenitas, como K_2SeO_3

0, elemental, como Se^0

2-, Se^{2-} , como en H_2Se y en $CuSe$.

La probabilidad de que ocurran estas diferentes formas está regida principalmente por el potencial redox. Las concentraciones encontradas en las soluciones de suelos dependen de los productos de solubilidad y el pH del sistema. Los productos de solubilidad para las selenitas férricas se encontró como de 10^{-33} para $Fe_2(SeO_3)_3$ y de $10^{-62.7}$ para $Fe_2(OH)_4SeO_3$. La solución para contenidos bajos de Se en suelos se puede encontrar con la aplicación de selenitas. Debido a las bajas solubilidades, la eficiencia es relativamente baja, pero las aplicaciones de selenato podrían inducir niveles tóxicos en las cosechas debido a su alta solubilidad.

El Se generalmente se encuentra en bajas concentraciones en los barros de desperdicio, haciendo que el elemento difícilmente pueda inducir algún peligro debido a que puede ser adsorbido sobre la tierra, excepto en los casos en que los contenidos de éste fueran muy altos.

4.3.11 V, Vanadio

El V se utiliza en aceros y aleaciones no ferrosas, en algunos compuestos como catalizador, en reveladores fotográficos y en el procesamiento de pinturas y barnices.

Aunque no hay evidencia de que este elemento sea esencial para las plantas, se han reportado muchos efectos benéficos de su presencia en el crecimiento de los vegetales. Se ha hecho notorio este a través de una mejora en el suplemento de N_2 , lo que podría sugerir que el V es requerido para el desarrollo de microorganismos que son utilizados en el procesamiento del nitrógeno en la planta.

Se han reportado también efectos tóxicos provocados por V en las plantas, de características variadas, dependiendo del tipo de planta y de la forma en la que se presenta el vanadio. Concentraciones tan bajas como 0.5-1.0ppm pueden provocar los síntomas de toxicidad. El V es un factor importante en el control

de los niveles de colesterol en animales, pudiendo también ser aplicable a los seres humanos. La toxicidad para animales y humanos puede ocurrir a niveles mayores a 5ppm.

El comportamiento del V en los suelos no ha sido estudiado, pero puede esperarse que su comportamiento dependa de la forma en la que esté presente. Se conocen diferentes estados de oxidación para el elemento, que pueden ser listados como:

- 5+, vanadatos, VO_3^- en NH_4VO_3
- 4+, vanadilos, VO_2^{2+} , en VOCl_3 , VOSO_4
- 3+, como en VOCl , VCl_3
- 2+, com VCl_2 , VSO_4 .

La presencia o estabilidad de alguna de las formas depende del potencial redox.

Dado que en condiciones normales el V está predominantemente en forma de catión, parece ser bastante seguro esperar una baja cantidad de V desplazada de los suelos.

4.3.12 Zn, Zinc

El uso más importante del Zn es como recubrimiento y en aleaciones. Las líneas galvanizadas se usan en sistemas de tubería doméstica para desagües de lluvias.

Generalmente, cuando se observa un aumento en el

nivel de Zn en aguas de desecho de áreas altamente industrializadas, no está causado necesariamente por descargas directas del metal en el sistema. La precipitación de aguas de acidez aumentada pueden provocar corrosión en los materiales de construcción que contienen Zn. No existe duda de que las industrias específicas del elemento (fundidoras) constituyen una fuente directa muy pronunciada. El Zn también se aplica en tintas, papel de copiado, cosméticos, pinturas, linóleos y algunos plásticos.

Este metal es esencial para animales y plantas. En el metabolismo animal es requerido por algunas enzimas, por lo que su deficiencia provoca actividad enzimática insuficiente. En las plantas es utilizado por enzimas como la deshidrogenasa y las peptidasas.

Se ha reportado toxicidad de Zn, aunque en concentraciones muy altas. Estos niveles pueden alcanzarse por adición de lodos de desperdicio, que pueden contener niveles de hasta 50000ppm. La posible acumulación del metal en el suelo después de la disposición de materiales de desperdicio merecen atención especial. El Zn provoca síntomas tóxicos en vegetales al inhibir la absorción de elementos esenciales como P y Fe.

Los síntomas de deficiencia de Zn aparecen a niveles menores a 20-25ppm, mientras que los niveles tóxicos aparecen a ± 400 ppm. Para animales, la toxicidad

aparece con contenidos mayores a 100ppm. La mayor parte de las plantas son muy sensibles a estos niveles, por lo que funcionan como una protección automática natural contra la acumulación de Zn en la cadena alimenticia. Los niveles de Zn en suelos son de 10-300ppm, con un promedio de 30-50ppm.

Los niveles de toxicidad del metal dependen de los factores que controlan su disponibilidad, al igual que Cu y Ni; estos factores pueden diferir considerablemente para diversos suelos.

Uno de los factores principales de control del nivel de Zn es el pH: para un mismo nivel de adición de Zn, los contenidos de éste en hojas de cardo fueron mucho mayores a valores de pH de 5.3 que a 6.4. Cuando se sugirió que no debían aplicarse elementos tóxicos en los suelos en un período de 30 años y que equivaliesen a 250ppm de Zn si el pH del suelo era 6.5, se sugirió una adición máxima de metales pesados equivalentes al 5% de la capacidad de intercambio catiónico del suelo (CEC). Este % sería dañino si el pH cayera por debajo de 6.5. Combinando ambas recomendaciones, se sugirió que la adición de metales pesados no excediera niveles equivalentes de Zn iguales al 5% de CEC a pH 6.5. Esto permitiría adiciones menores de muchos lodos de desperdicio, pero protegería de contaminación por metales pesados.

El Zn, predominantemente se encuentra en el suelo como un catión divalente y puede ser adsorbido, por lo tanto, por complejos de adsorción de barro y de materia orgánica. La competencia en la adsorción con otros cationes como Ca y Mg que abundan en los suelos, evitan la adsorción substancial del Zn, aunque a niveles de concentración bajos es preferentemente adsorbido.

Las especies predominantes de Zn son: a pH's menores que 7.7, Zn^{2+} , y a valores mayores, $Zn(OH)_2$. La influencia más grande del pH sobre la solubilidad está indicada en el hecho de que la actividad en condiciones de equilibrio disminuye hasta 100 veces por cada unidad de pH.

La predicción de su comportamiento en los suelos se complica por la presencia de un gran número de complejos de características catiónicas [$Zn(OH)_2^+$] o aniónicas, como son los aniones $Zn(OH)_3^-$, $HZnO_2^-$ y ZnO_2^{2-} . La quelación también podría ser un factor en la interacción del Zn con el suelo.

4.4 Quelación y movilidad de los metales.

El interés en la formación de quelatos de metales catiónicos en el suelo se origina desde que se descubrió que puede mejorarse el suplemento de metales micronutrientes adicionándolos en forma de quelatos. Esta práctica tiene ya varias décadas de iniciada y comenzó con el Fe. Aparentemente el Fe quelado permanece en niveles más altos en solución que los que se podrían esperar en condiciones normales de solubilidad para las fases sólidas del metal. La quelación entonces, incrementa la movilidad y la disponibilidad de los cationes de los metales para las plantas.

Se ha mencionado que la movilidad de los cationes es de especial importancia para la contaminación, ya que afecta directamente a los mecanismos de transporte y acumulación en el suelo o su distribución sobre la superficie y las aguas superficiales. Esta quelación forma parte sustancial del contenido de algunos metales pesados en el suelo, por lo que el desplazamiento podría estar regido solamente por precipitación y no por consideraciones de disolución o adsorptivas.

Esta influencia está provocada por un cambio en el comportamiento iónico. El catión metálico, después de la quelación, se encuentra totalmente envuelto por el agente quelante, pudiendo transformarlo hasta en un complejo catiónico que puede ser mejor desplazado y lechado de los suelos.

Para un agente quelante específico y un ión metálico, pueden formarse varias especies complejas dependiendo del número de protones (H^+) y oxhidrilos (OH^-) involucrados en el proceso. Como un ejemplo, el EDTA, que puede ser simbolizado por L^{4-} , puede disociar cada uno de los 4 protones de los ácidos acéticos y complejarse con el Fe para dar las siguientes posibilidades: FeL^- , $FeHL$, FeH_2L^+ , $FeOHL^{2-}$, $Fe(OH)_2L^{3-}$, $Fe(OH)_3L^{4-}$.

Existe un procedimiento para la predicción y acumulación de las estabilidades de los quelatos. Los dos puntos principales de esta aproximación termodinámica involucran la disponibilidad del catión metálico para completar la unión, junto con otros iones, con el catión quelante y en segundo lugar, la estabilidad de los quelatos formados. Para cationes abundantes en los suelos, tales como, H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} y Fe^{3+} , el equilibrio con agentes quelantes puede ser expresado por medio de diagramas de estabilidad. En estos diagramas se relaciona el agente quelante con el pH del sistema. Para los sistemas de suelos y haciendo suposiciones realistas, conociendo la solubilidad de fases sólidas, es posible calcular los valores más probables para las actividades en función del pH. Estos diagramas también requieren del conocimiento de constantes de formación de quelatos, llegandose a calcular los primeros diagramas en 1972 para 11 agentes quelantes diferentes. Estos diagramas permiten la comparación entre

diferentes cationes y un agente específico de quelación; son indispensables en la predicción de las características más probables de la quelación.

En los metales pesados se encuentra el problema de la incertidumbre en la concentración real de los elementos mencionados.

Se ha progresado en el entendimiento de la quelación y los factores que la influyen; se sabe que la naturaleza puede producir un gran número de agentes quelantes no bien identificados, siendo de primera importancia para la disposición de desechos orgánicos en combinación con metales tóxicos, tales como lodos de desperdicio y abonos de cerdo. Después de la incorporación de la materia orgánica en el seno del suelo, la formación y conversión de todo tipo de compuestos orgánicos requiere de un aumento en las precauciones al realizar este tipo de disposiciones.

4.5 Plaguicidas orgánicos en el suelo.

El creciente desarrollo de la investigación sobre el destino y comportamiento de los contaminantes del medio ambiente, ha mostrado gran interés en los plaguicidas orgánicos. Esto se debe a la amplia gama de peligros asociados a estos compuestos y a su gran aumento en número. Actualmente existen en el mercado más de 60000 compuestos activos, de los cuales, las aplicaciones a gran escala se limitan a unos 30. Los tipos de plaguicidas expuestos aquí son los que se utilizan más comúnmente. Otra fuente de contaminación que no se ha considerado completamente son las descargas de las industrias fabricantes de estos productos.

No se hará ninguna distinción respecto al tipo de actividad biológica exhibida por estos compuestos, de tal manera que se tratarán en un mismo grupo a fungicidas, herbicidas, insecticidas, nematocidas, metocidas, rodenticidas y gusanicidas. Sus efectos nocivos más notables, son las matanzas de peces tras de su excesiva acumulación en aguas superficiales; afortunadamente, la mayor parte de las veces estos hechos han sido incidentales y se ha podido localizar su origen, previniendo sus posteriores descargas. La vida acuática y salvaje, así como otros animales superiores son expuestos a estos contaminantes sin saberse cuáles serán los efectos que provocaran. Otro problema grave es la contaminación de aguas de consumo humano.

Las principales vías de eliminación de plaguicidas en el suelo son: corridas sobre la superficie del suelo o por lechada en el perfil del mismo. Aquí debe hacerse notar la diferencia entre los plaguicidas y otros medios de contaminación: los plaguicidas se adicionan al suelo a propósito y matan a organismos de un cierto nivel y parte de las cantidades utilizadas son arrastradas por las aguas superficiales (corrida) hacia aguas abiertas, constituyendo un gran peligro, aunque sea de carácter incidental y temporal.

"En contraste a N y P, que siempre están presentes en una corrida y que nunca son de inmediato peligro para la vida, el significado de la corrida mencionada debe ser medido en términos del efecto medio que provocará o provocaría en periodos largos de tiempo. En el caso de metales pesados, las corridas presentan solo un aspecto del patrón de dispersión, ya que son adicionados al suelo en niveles que no pueden ocasionar grandes daños y su efecto es, en promedio, resultado del transcurrir de un gran periodo de tiempo".

En algunas ocasiones de desplazamiento por lechada, se encuentra que los plaguicidas son retenidos debido a una combinación de adsorción y biodegradación que actúan sobre cantidades relativamente pequeñas de éstos. Por otro lado, los metales pesados y el fosforo no están sujetos a biodegradación, mientras que parte

del nitrógeno se mueve rápidamente hacia abajo. Estos hechos indican que el control de las corridas es de gran importancia para la dispersión de plaguicidas en el medio.

Wischmeier y Smith (1967), presentaron una ecuación universal para la pérdida de suelo; aunque es la herramienta más utilizada en la planeación y conservación de áreas agrícolas, tiene valores más restringidos para la prevención y control de contaminación por plaguicidas causado por corridas. Esto se debe principalmente a que la ecuación mencionada se relaciona con el control de factores de erosión tales como: la caída de agua, la facilidad con que el suelo se erosiona, la longitud de las pendientes y la rotación en las siembras, además de las prácticas de conservación y manejo de la cantidad total del suelo.

"En 1974 se discutió un modelo para la predicción de contaminación por plaguicidas y señaló la importancia de implantar prácticas que facilitaran el entendimiento de las corridas. Es posible que este modelo contribuya a la formación de guías que prevengan la contaminación en la mayor medida posible. Estas guías no deben limitarse a prácticas de granja, sino deben extenderse a la manufactura de estos compuestos para introducir propiedades que minimicen su movilidad. Este último factor es el de principal importancia para el perfil de movimiento más que el de su desplazamiento por erosión. De

cualquier manera, la fuerte adsorción sobre los compuestos del suelo limita la contaminación del medio ambiente".

Cuando se discute el movimiento de los plaguicidas en el suelo, puede seguirse la misma aproximación que para compuestos inorgánicos. Esto significa que su mecanismo de transporte y/o acumulación, puede describirse por las mismas relaciones matemáticas. Cuando se describe el transporte de fosfatos, por ejemplo, la adsorción puede tomarse como el punto de introducción hacia sus isothermas, donde las reacciones de disolución-precipitación pueden ser consideradas en la introducción de un factor de producción. El movimiento de los plaguicidas es más complicado por su fenómeno de biodegradación; de hecho, la biodegradación es una característica importante desde el punto de vista de contaminación, ya que la acumulación inhibe la descomposición. La biodegradación puede ser descrita como un factor de producción negativo, representando el cambio en la concentración con el tiempo como un número de factores de control. Desafortunadamente estos procesos de degradación usualmente son complicados y pueden implicar diferentes pasos que no son conocidos en detalle. La diferencia con las reacciones de precipitación son aún más notables por la desaparición de compuestos del sistema de suelos.

Los 2 principales factores que controlan el destino de los plaguicidas son sus interacciones con la fase sólida y su descomposición en el medio del suelo. Debe mencionarse que estos factores han atraído considerable atención, ya que la movilidad y la persistencia de los plaguicidas en el perfil del suelo determina su forma de aplicación y su eficiencia como método de control de algunas plagas.

"La movilidad de un plaguicida determinará si éste alcanzará la zona de absorción de nutrientes de las plantas o la actividad que tenga en esa zona. Esto sucede específicamente en la fumigación del suelo, donde el transporte está gobernado predominantemente por su fase vapor. Aún más, la velocidad de descomposición de los químicos, afecta su eficiencia en el control de la enfermedad u organismo. El término dosis ha sido introducido como la concentración de plaguicidas a la cual el organismo está siendo expuesto, integrada sobre un tiempo de exposición. Es evidente que un plaguicida con alta degradabilidad (correspondiente a una baja persistencia) y una alta movilidad, requiere de una dosis mayor".

4.5.1 Unión con los constituyentes del suelo.

Los constituyentes del suelo que serán considerados aquí son: los minerales del barro y la materia orgánica; también los óxidos e hidróxidos pueden llegar a ser importantes si constituyen los principales

complejos de adsorción en un cierto suelo. Este es el caso para suelos arenosos que contienen poca materia orgánica y altos contenidos de Al y Fe, especialmente en suelos lateríticos. Para todos los propósitos prácticos, estos constituyentes específicos del suelo están dejados fuera de consideración. Las características de adsorción de los constituyentes sólo se conocen de forma cualitativa, actuando como adsorbentes de aniones con fuertes influencias del pH del sistema. Este controla la interacción de plaguicidas con barros y en particular con la materia orgánica, ya que influencia las propiedades de adsorción tanto del adsorbente como del adsorbato.

Los resultados de mediciones de adsorción se expresan por medio de isoterms. Se usan descripciones matemáticas como las ecuaciones de Freundlich y Langmuir. La ecuación del primero es la siguiente:

$$x/m = KCo^{1/n} \dots\dots\dots \text{Ec. 4.1}$$

Donde:

x/m = Cantidad de compuesto o iones adsorbidos por unidad de peso de adsorbente.

Co = Concentración de equilibrio para el compuesto adsorbido una vez que se ha establecido la adsorción.

K y n = Constantes derivadas de los datos de adsorción

experimentales.

Esta ecuacion es de naturaleza empirica y tiene la consecuencia (no realista) de que la cantidad adsorbida debe incrementarse infinitamente al aumentar la concentracion.

La isoterma de adsorción de Langmuir, fue derivada de la adsorción de gases sobre superficies adsortivas, por lo que tiene sus limitaciones en la extrapolación a otros compuestos. Hay un cierto número de suposiciones en su utilización que son válidas al considerar adsorción gaseosa y no necesariamente es cierto para otros compuestos. Su ecuación es la siguiente:

$$x/m = (KbCo) / 1 + KCo \dots\dots\dots Ec. 4.2$$

Donde:

x/m = Cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente.

Co = Concentración de equilibrio para el compuesto adsorbido una vez establecida la misma.

K = Constante relacionada con la energía del ión.

b = Máximo de adsorción de la cantidad adsorbida al estar totalmente saturado el adsorbente.

Esta isoterma tiene la ventaja de que los valores de

K y b pueden ser determinados en experimentos relativamente simples. Una vez que estos valores son conocidos, puede estimarse la cantidad que será adsorbida en un caso particular. De esta manera, la isoterma de Langmuir toma una posición clave en la predicción del comportamiento de los compuestos en el suelo.

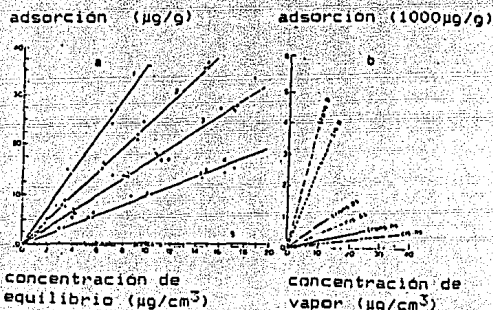


Figura 4.7 Isotermas de adsorción para 2 químicos orgánicos. Donde:

a: Adsorción del lindano sobre diferentes fracciones de suelo (Kay & Elrick, 1967).

1. Barro ($<2\mu$).
2. Limo ($2-50\mu$) incluyendo materia orgánica.
3. Limo sin materia orgánica.
4. Arena ($>50\mu$) incluyendo materia orgánica.
5. Arena sin materia orgánica.

b: Adsorción de cis- y trans-1,3-dicloropropeno sobre suelos ricos en abonos orgánicos naturales (p), sobre arena conteniendo abonos orgánicos naturales (ps) y arenas húmicas (hs).

Como la propagación del nematicida 1,3-dicloropropeno ocurre predominantemente vía fase vapor, la concentración en la fase gaseosa del suelo ha sido trazada en la figura 4.7 b.

Se encuentra una relación lineal en esos trazados

para todo el rango de concentración. El factor de proporcionalidad entre la cantidad adsorbida y la concentración en solución, está dado por la pendiente de la línea. Este tipo de linealidad no es rara si los valores de concentración no exceden los niveles que se encuentran en la solución del suelo tras la aplicación de plaguicidas (en un rango de varias ppm). En las mediciones de adsorción experimentales, se usan concentraciones más altas, reportándose valores para las pendientes de las isothermas, por ejemplo, para la adsorción de atrazina.

Como ha sido discutido por Hamaker & Thompson (1972), la ecuación de Freundlich (4.1) y la de Langmuir (4.2), pueden dar una ecuación simplificada en condiciones específicas. Estas condiciones son $n=1$ en la ec. de Freundlich y una C_0 muy pequeña que permite la sustitución de $1+KC_0$ por el valor de 1 en la de Langmuir, quedando entonces la ec. simplificada como:

$$x/m = K_d C_0 \dots\dots\dots \text{Ec. 4.3}$$

Donde:

K_d = Factor de proporcionalidad de la adsorción, correspondiente a la pendiente de la isoterma lineal.
 K_d es el coeficiente de distribución y refleja la distribución del químico orgánico sobre las diferentes fases del suelo de acuerdo a:

$K_d = \frac{\text{(Cantidad adsorbida por unidad de peso del suelo)}}{\text{[Cantidad de solución (o fase gaseosa) por unidad de volumen del líquido (fase gaseosa)]}}$

La relación de distribución llamada R_D se encuentra entonces como K_d/W , donde: $W =$ Contenido de líquido (o contenido de aire para adsorción gaseosa) en ml/g de suelo.

Los valores de K_d pueden variar ampliamente para diferentes químicos de acuerdo con sus características de adsorción, desde valores menores a 1 para piclorano, hasta mayores a 1×10^5 para DDT. Dado que la materia orgánica juega un papel muy importante en la adsorción de químicos orgánicos en el suelo, K_d es referida al suelo como un total, siendo sustituida, por razones prácticas, por K_{om} (referida a materia orgánica) ó K_{oc} (referida al C orgánico). La relación entre estos factores está dada por:

$$K_{om} = (K_d / \% \text{ de materia orgánica}) * 100 \dots\dots \text{Ec. 4.5}$$

$$K_{oc} = (K_d / \% \text{ de C orgánico}) * 100 \dots\dots\dots \text{Ec. 4.6}$$

Estos factores que afectan la magnitud de los coeficientes de distribución, pueden entenderse mejor si se consideran los diferentes mecanismos de adsorción que pueden prevalecer junto con los diferentes tipos de adsorbentes que se encuentran en el suelo.

4.5.2 Mecanismos de adsorción de plaguicidas.

Los diferentes mecanismos de unión que pueden existir entre los plaguicidas y los constituyentes del suelo han sido revisados por Baily & White (1970) y por Stevenson (1972), resultando ser las más importantes:

- a) Unión física por fuerzas de London-Van der Waals.
- b) Unión electrostática por intercambio de iones y protonación.
- c) Puentes de Hidrógeno.
- d) Unión de coordinación o intercambio de ligandos.

Estos mecanismos de unión no necesariamente ocurren en forma separada, la adsorción usualmente está gobernada por la combinación de 2 o más de estos mecanismos.

a) Unión física.

Las fuerzas de London-Van der Waals que inducen este tipo de unión resultan de diferentes interacciones entre moléculas e iones en el sistema. De hecho, estas fuerzas son el resultado de interacciones dipolo-dipolo, ión-dipolo, dipolo inducido-dipolo inducido y dipolo inducido-dipolo. Estas fuerzas disminuyen rápidamente al aumentar la distancia y son inversamente proporcionales a la séptima potencia de la distancia, a diferencia de las fuerzas electrostáticas entre partículas cargadas que son inversamente proporcionales a la

segunda potencia de la distancia entre los componentes involucrados.

A corta distancia, el tamaño y forma de la molécula o ión puede influenciar considerablemente la fuerza de este tipo de uniones. Moléculas pequeñas y regulares permiten un mejor contacto con el adsorbente que moléculas más grandes e irregulares. Por otra parte, las moléculas más grandes pueden tener una mayor área de contacto por molécula. La predicción de la magnitud relativa de estas fuerzas en el sistema del suelo es muy difícil. Se ha establecido un orden de adsorción para herbicidas de urea: neburón > linurón > diurón > monurón > fenurón con la mayor contribución de las fuerzas de Van der Waals en las cadenas más grandes. Estas energías aumentan al aumentar el tamaño de la molécula, especialmente si también aumentan las dobles y triples ligaduras. El resultado global del aumento de tamaño sobre la fuerza de la unión depende de cuál de los 2 factores domina, ya que deben considerarse el aumento en la energía de unión y el efecto de la distancia, considerándose como la interacción de menor importancia de plaguicidas con el suelo.

La unión con intercapas en minerales de barro

puede ser despreciada por el gran tamaño molecular de muchos plaguicidas, limitándose la adsorción física a superficies externas.

b) Unión electrostática.

El mecanismo de unión puede presentarse si el plaguicida está presente en forma catiónica o se transforma en un catión tras de una protonación. Los plaguicidas Dicutat y Paracuat, se aplican en forma catiónica y son adsorbidos directamente sobre complejos de intercambio catiónico en minerales de barro o en materia orgánica del suelo. La figura 4.8 presenta un ejemplo de como el Dicutat divalente puede adsorberse sobre 2 grupos carboxílicos de materia orgánica cargados negativamente, seguido de una disociación de protones.

Las constantes de disociación de los grupos funcionales de materia orgánica determinan la extensión de la disociación a un cierto nivel de pH y en consecuencia, la posibilidad de este tipo de adsorción sobre la materia orgánica.

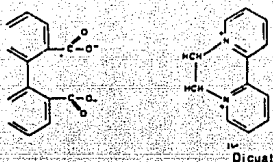


Figura 4.8 Adsorción electroquímica del Dicuat sobre parte de una molécula de materia orgánica.

Un gran número de plaguicidas puede ser transformado a cationes tras de la asociación de uno o más protones como se demuestra en la figura 4.9 para triazinas simétricas.

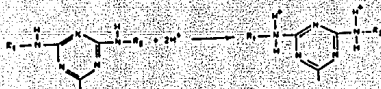


Figura 4.9 Conversión de la molécula de S-triazina en un catión divalente asociado con 2 protones.

Los valores de pK_a de los plaguicidas, determinan el grado de asociación protonica y consecuentemente, su comportamiento catiónico. Puede verse entonces que por un lado, el pH en el sistema de suelos respecto a los valores de constantes de disociación de los componentes de la materia

orgánica y los valores de las constantes de asociación de los plaguicidas con los protones, gobiernan completamente la interacción plaguicida-materia orgánica. Stevenson (1972), presentó una idea general que permite la predicción del grado de adsorción de diferentes S-triazinas sobre 2 tipos de grupos funcionales en ácido fúlvico.

La evaluación correcta de la influencia del pH en este tipo de unión, es considerablemente complicada por el hecho de que la concentración de protones en las cercanías de un suelo coloidal es, en general, más alto que en una solución de suelo en equilibrio. Entonces, para un cierto valor de pH, el grado de asociación protónica en un sistema de suelos es diferente al que se podría esperar al mismo pH en una solución acuosa. Como resultado, se puede encontrar a un plaguicida adsorbido a valores de pH donde no se esperaría lo estuviera, de acuerdo con las consideraciones de pH-pK_d .

A valores de pH una unidad por arriba del pK_d , el 10% de los compuestos sufre disociación protónica y asociación, mientras que el 90% permanece en forma asociada a un valor de pH de una unidad por debajo del pK_d . La asociación y la disociación completa, ocurrirán si el pH está 2 unidades por

abajo o por arriba respectivamente que el valor de pK_c .

c) Puente de Hidrógeno.

Este mecanismo puede verse como una protonación incompleta, es decir, una transferencia parcial de carga entre el donador y el receptor de electrones. La transferencia de carga es completa en el caso de una protonación real.

El puente de Hidrogeno es muy común en plaguicidas con grupos N-H, como en el caso de los fenil carbamatos y ureas sustituidas. El puente puede ocurrir entre cualquier molécula de O_2 de la superficie del barro o de compuestos de materia orgánica; en el último caso, puede ser también el O_2 de grupos de ácidos orgánicos como en los oxígenos fenólicos. Ejemplos de puentes de hidrogeno, se presentan en la figura 4.10.

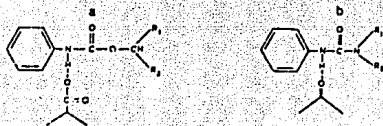


Figura 4.10 Ejemplos de puentes de hidrogeno.
a) entre fenilcarbamato y un grupo COO^- orgánico
b) entre urea sustituida y OH de un fenol.

d) Unión de coordinación.

La unión por medio de compuestos de coordinación puede explicarse como el resultado de la formación de varios complejos. Estos son similares a los descritos en la sección de metales pesados; de hecho, el complejo está formado por la donación de pares electrónicos de ligando y la aceptación de ellos por parte del metal (átomo o ion). Esto hace que el átomo metálico central o ion, esté rodeado por una concha de ligantes. Los agentes complejantes conocidos, tales como químicos orgánicos e minerales del barro, pueden actuar como ligantes. Dado que uno o más de los agentes complejantes debe ser sustituido por los plaguicidas, el término intercambio es obvio para este tipo de unión. Se presenta un ejemplo de coordinación para triazinas simétricas en la figura 4.11. El ión metálico forma un puente entre el plaguicida y los constituyentes del suelo (materia orgánica o barro). Se sabe que los siguientes iones actúan como uniones de coordinación con plaguicidas: Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} y Ni^{2+} . Un prerrequisito importante para el intercambio, es que, los iones de los metales tengan más afinidad por el plaguicida que por el ligando sustituido.

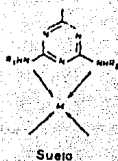


Figura 4.11 Unión de coordinación en 5-triazinas.

Un mecanismo similar a la unión de coordinación pero menos complicado, es la formación de puentes salinos. En este caso, un ión no monovalente actúa como puente entre los constituyentes del suelo y los grupos carboxilo de los plaguicidas.

Todos los mecanismos descritos se refieren a adsorción positiva o unión del plaguicida. Dependiendo de las características de éste, puede haber indiferencia o exclusión, por ejemplo, a pH's neutros y en el caso de 2,4-D, 2,4,5-T y piclorano.

4.5.3 Adsorción de plaguicidas en el suelo.

Muchas superficies adsorbentes en el suelo las proveen los minerales de la arcilla y la materia orgánica. De acuerdo con la magnitud de la capacidad de intercambio catiónico, los minerales más comunes del barro son: kaolinita, illita y montmorilonita, las cuales muestran una capacidad de adsorción en orden

creciente como están listados.

Se calculó para un cierto número de herbicidas la distribución entre las fases sólida y líquida como función del pH basándose en valores de pK_a (logaritmo negativo de las constantes de asociación) de los plaguicidas.

Mediante estos cálculos se supo que los herbicidas están distribuidos homogéneamente sobre una pequeña capa de 20cm de espesor, y que no existía adsorción más que sobre compuestos del barro. Se eligió una capa con una densidad en bloque de 1.5cm. y un contenido de humedad del 20%, utilizando isotermas de adsorción medidas para diferentes tipos de herbicidas.

Los resultados se dan en la tabla 4.4 junto con las relaciones de aplicación, indicando otra vez la gran influencia del pH sobre la adsorción.

Tabla 4.4 Cálculo de la concentración en una solución de suelo y % adsorbido por un número de herbicidas en función del pH. Sobre los minerales I, Illita; K, Kaolinita y M, Montmorillonita.

COMPUESTO	APL (kg/Ha)	SOBRE	C soln. (ppm)			% Adsorbido		
			pH			pH		
			5.5	6.5	7.3	5.5	6.4	7.3
DNC	4	I	0.07	0.19	6.70	99.0	97.0	0
		K	2.50	6.70	6.70	63.0	0	0
		M	0.06	0.18	6.70	99.1	97.0	0
Dinoseb	1	I	0.02	0.05	1.70	99.0	97.0	0
		K	0.63	1.70	1.70	53.0	0	0
		M	0.02	0.04	1.70	99.1	97.0	0
2,4-D		I	0.05	0.09	1.70	97.0	95.0	0
2,4,5-T	1	M	1.70	1.70	1.70	0	0	0
MCPA								
Monouron	1	I	0.07	0.07	0.08	96.0	96.0	95.0
Diuron		M	0.03	0.03	0.03	98.0	98.0	98.0
Trietazina		I	0.01	0.02	0.04	99.6	99.4	99.0
Simazina	1.5	K	0.07	0.14	0.14	97.0	95.0	95.0
Clorazina		M	0.00	0.01	0.01	99.8	99.7	00.6

APL= Aplicación

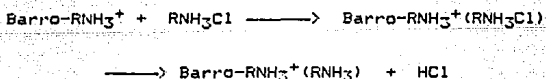
Los valores de pH de la tabla se refieren al pH de la solución. Como se mencionó antes, la concentración de iones H^+ en las cercanías del adsorbente pueden exceder en bastante la concentración de equilibrio.

Los datos de la tabla 4.4 están de acuerdo a la observación práctica de que, los suelos con alta capacidad adsorptiva requieren de dosis más altas de la mayoría de los herbicidas para obtener el efecto biológico requerido, y dosis menores para suelos con menor capacidad de adsorción.

En experimentos de saturación de los complejos de adsorción con plaguicidas, los valores de las cantidades adsorbidas de acuerdo con la capacidad de

intercambio han sido estudiados e indican tanto sobresaturación como insaturación. La dispersión incompleta en el intercambio de cationes usualmente se atribuye a impedimentos estéricos, especialmente, en casos de alta densidad de carga. En ocasiones, la superficie promedio por carga puede llegar ser muy pequeña para permitir la completa neutralización de la misma por los iones, relativamente grandes, de los compuestos químicos orgánicos.

La sobresaturación de la CEC ha sido explicada mediante varios caminos: para el caso del azul de metileno, la saturación se atribuyó a las uniones físicas por fuerzas de London-Van der Waals, además de la adsorción electrostática por fuerzas de Coulomb. En algunos otros se supuso que ocurría la formación de hemi-sales, en las que un protón sencillo está siendo compartido por dos moléculas básicas como se observa en la reacción:



La disminución en el pH que resultaría de la ecuación anterior se observa realmente, siendo notoria la influencia de la materia orgánica en la adsorción en la figura 4.7. El término "materia orgánica" es sólo un nombre para el vasto arreglo de compuestos que constituyen la materia del suelo.

Como se describió por algunos investigadores, la interacción de los plaguicidas con la materia orgánica puede ser mejor discutida haciendo la distinción entre ácidos húmicos y ácidos fúlvicos, además de considerar las características de disociación, polimerización y grupos funcionales de estos ácidos. Se requiere comprender la composición y estructura de la materia orgánica del suelo para la interpretación cuantitativa de la adsorción de plaguicidas. De aquí el hecho de que no exista un valor general para la relación de distribución de los plaguicidas o para la mayoría de ellos. Algunos de ellos dependen de los valores prevaecientes del pH y del contenido de la materia orgánica.

Por regla general, la mayoría de los plaguicidas está fuertemente unido a los constituyentes del suelo prácticamente a cualquier rango de pH, por lo que el movimiento de éstos es casi nulo, a excepción de en los suelos puramente arenosos.

4.5.4 Descomposición de los plaguicidas en el suelo.

Los principales procesos que causan la degradación de los plaguicidas en el sistema de los suelos, pueden ser clasificados como: Fotodescomposición, degradación química y degradación microbiana. Estos procesos contribuyen, en este orden, a incrementar el rompi-

miento global de los plaguicidas en el suelo. Solamente el último de los mecanismos mencionados puede ser identificado como biodegradación; en este caso, la descomposición esta causada por procesos de naturaleza biológica. La interacción entre los microorganismos y los plaguicidas es doble, los microorganismos pueden gobernar las concentraciones de los plaguicidas, pero también los plaguicidas pueden influir en la actividad microbiana y composición del suelo.

Los tres mecanismos de descomposición mencionados pueden ocurrir por separado. La degradación bajo condiciones de campo es usualmente el resultado combinado de dos o tres de los mecanismos actuando simultáneamente. Puede ser difícil distinguir entre las contribuciones de cada uno de ellos. La comparación de las velocidades de degradación en condiciones estériles y no estériles ha llegado a ser un procedimiento estandar para medir la contribución relativa de la descomposición microbiana. Debe notarse, de todas maneras, que la esterilización puede influenciar considerablemente los procesos de descomposición química, tal como la hidrólisis.

4.5.5 Fotodescomposición.

La degradación de los plaguicidas en el suelo por la influencia directa de la luz, ha sido la menos investigada; la contribución relativa es entonces pequeña,

ya que este tipo de degradación está limitada a la superficie del suelo. Esto significa que solamente pueden ser atacados aquellos compuestos que no están incorporados al suelo o que no se han movido de la superficie del mismo, seguida de la elevación capilar del agua durante el secado.

La fotólisis ha sido estudiada particularmente para el medio acuoso, bajo condiciones considerablemente diferentes de radiación a las de la superficie del suelo, es decir, luz UV de intensidad relativamente alta, que generalmente se utiliza como fuente de energía. De cualquier manera, la velocidad de la fotodescomposición generalmente es baja. Probablemente la contribución más grande de la fotólisis es la mejora en la degradación microbiana si esta se realiza sobre un material previamente tratado por una fotólisis. Este tipo de influencia ha sido demostrada para compuestos orgánicos de baja degradabilidad microbiana como son los compuestos de lignina.

4.5.6 Degradación química.

Un gran número de plaguicidas están sujetos a procesos de descomposición en los cuales la degradación química constituye la parte más importante. La degradación del malatión puede ser mencionada como un ejemplo de insecticidas organofosfóricos. Los procesos de degradación química pueden ser clasificados como reacciones catalizadas y no catalizadas por los

constituyentes del suelo.

La degradación química en reacciones no catalizadas incluye la hidrólisis, oxidación, isomerización, ionización y formación de sales. De éstos, la oxidación y la hidrólisis, son los más importantes. Los organofosfatos mencionados anteriormente, están sujetos a hidrólisis alcalina. La hidrólisis ácida se conoce para el compuesto 2,4-DEP. La proxifamafenilcarbamato puede hidrolizarse en condiciones ácidas, básicas y neutrales.

Los constituyentes del suelo pueden catalizar considerablemente reacciones de descomposición química. Usualmente esto se le atribuye al incremento en la concentración de los protones cerca de los minerales de la arcilla. Además, debe existir alguna influencia específica del suelo, ya que las reacciones se presentan en su mayoría en las cercanías de un suelo coloidal. Otros catalizadores que forman parte del suelo son los óxidos de hierro y la alúmina amorfa. También, la presencia de materia orgánica puede llegar a retardar la descomposición química.

El mecanismo de catálisis del suelo no se ha comprendido claramente, dependiendo los efectos catalíticos de la naturaleza del plaguicida. Un compuesto en el suelo que actúa como catalizador en una reacción puede actuar como inhibidor en la descomposición de

otros plaguicidas.

4.5.7 Biodegradación.

Este camino de descomposición de los plaguicidas esta controlado por microorganismos, lo que hace obvio que los mismos factores que influyen la actividad normal microbiana en el suelo, también gobiernan la degradación normal de los plaguicidas. Se sabe que los factores principales que gobiernan este proceso son: La temperatura del suelo, el contenido de humedad y la presencia de materia orgánica.

En el metabolismo microbiano de los plaguicidas, los compuestos orgánicos son utilizados como una fuente de energía para otros procesos metabólicos. Los microorganismos gradualmente desarrollan la capacidad de descomponer residuos orgánicos de plantas y animales. La mayoría de los plaguicidas utilizados, son nuevos para los microorganismos del suelo, causando una falla en la adaptación de una parte de la microflora y consecuentemente, una incapacidad para la biodegradación. La biodegradación en general ocurre lentamente, como resultado de las bajas concentraciones de plaguicidas en el suelo. Aún más, las aplicaciones son irregulares y poco frecuentes. Podría ser probable que una adaptación acelerada de los microorganismos a las moléculas introducidas por primera vez y otros compuestos introducidos de manera

similar sean uno de los caminos para prevenir acumulaciones de plaguicidas no deseados.

Los requisitos para que las moléculas de los plaguicidas sean absorbidos por las células microbianas han sido discutidos extensamente. Uno de estos requisitos es la solubilidad del compuesto: Diferentes mecanismos, como la difusión y el transporte específico por medio de un acarreador pueden ser responsables del transporte a través de la membrana del citoplasma.

El compuesto que probablemente ha recibido mayor atención con respecto a su degradación es el DDT. Al igual que la mayoría de los compuestos altamente clorados, el DDT es muy resistente a la degradación. De la descomposición del mismo, resulta el compuesto DDE, que también es extremadamente persistente; ambos son indeseables desde el punto de vista de contaminación, dado su almacenamiento en las grasas y su persistencia en la cadena alimenticia. Este ejemplo demuestra claramente que no solamente el ataque microbiano a plaguicidas originalmente aplicados es de preocupación, sino también los metabolitos generados durante su biodegradación. Una constitución similar de actividad tóxica después de la degradación, está dada por la oxidación de la aldrina, que da como resultado la dialdrina, que tiene propiedades

insecticidas comparables a las de la aldrina misma. La transformación de DDT en DDD se lleva a cabo más rápidamente bajo condiciones anaerobias, ya que solamente del 1-2% del DDT aplicado persistía después de 3 meses de incubación anaeróbica. En condiciones aeróbicas, se encontró una conversión muy lenta hacia DDE. En una incubación en condiciones comparables a las del medio ambiente anaeróbico, la mayoría del DDT (75%) permanecía después de 6 meses, mientras que se encontraba a un máximo de 4% de DDE. Usando conversión aeróbica solamente se encontraron trazas de DDD. Una descomposición anaeróbica relativamente rápida del DDT resulta aplicando inundaciones como medio de reacción para suelos contaminados con DDT.

Debe tenerse en cuenta que las velocidades de degradación mencionadas anteriormente son determinadas por medio de experimentos de laboratorio, haciendo que la extrapolación de los resultados hacia condiciones prácticas, resulten algo especulativas ya que las condiciones en campo, usualmente son menos favorables que las que se pueden mantener en laboratorio.

Se ha demostrado que un gran número de especies de microorganismos poseen la capacidad de descomponer el DDT, aunque no con la misma eficiencia en comparación con muchos otros plaguicidas. Existen por lo menos 28 microorganismos que pueden cambiar el DDT a DDD,

mientras que para la conversión aldrina-dialdrina, por lo menos un 80% de los cultivos utilizados, mostraron capacidad de conversión.

Las reacciones químicas más importantes en la biodegradación de los plaguicidas son:

a) Oxidación; especialmente la β -oxidación, que es una característica importante en el acortamiento de cadenas de compuestos alifáticos; ocurre frecuentemente también la oxidación en el átomo de carbono terminal (con o sin doble enlace).

b) Unión en el anillo; Esta puede ser una unión *o* *m*-, siendo el primer camino por el cual los núcleos aromáticos son atacados después de la formación de catecoles por unión de 2 grupos hidroxilos.

c) Reducción; Esto puede resultar en el caso de una doble unión entre compuestos alifáticos, conversión de alcoholes a aldehidos y formación de hidróxidos con grupos carboxilo.

d) Hidrólisis; Compuestos organofosfóricos pueden ser sujetos a hidrólisis enzimática, el rompimiento de la unión de fósforo, está fuertemente influenciada por el pH.

Los procesos reales de la biodegradación, consisten

en una combinación de 2 o más de las reacciones mencionadas antes, ya sea precedida o seguida por reacciones específicas para estructuras químicas particulares. La deshalogenación, es un ejemplo en los casos de los compuestos de halogeno. El ataque químico puede iniciarse en diferentes partes de la molécula.

La aplicación de un cierto plaguicida puede afectar también a los microorganismos no blancos (a quienes no está dirigida directamente su acción), animales o plantas; el grado en que ocurren estas influencias, depende completamente de la especificidad del compuesto. Estos efectos laterales se conocen desde hace tiempo y puede decirse que, colectivamente, nos dan indicadores de contaminación de suelo por plaguicidas. El desarrollo de nuevos plaguicidas está enfocado hacia compuestos u organismos específicos, así como a la disminución de su persistencia en los suelos, combinado con un control biológico de las enfermedades y un desarrollo de variedades de cosechas resistentes a las enfermedades, lo cual nos da caminos más efectivos para proteger el suelo contra la contaminación por plaguicidas.

Un problema específico, además de la acumulación de plaguicidas, es por la disposición de materiales mielosos y desperdicios de plaguicidas. Se considera

al suelo como un drenaje adecuado para este tipo de desechos. Para un gran número de plaguicidas, el suelo, de hecho puede actuar como un incinerador biológico natural. Muchos otros compuestos tienen que ser eliminados en combinación con diferentes tratamientos como incineración o tratamientos químicos.

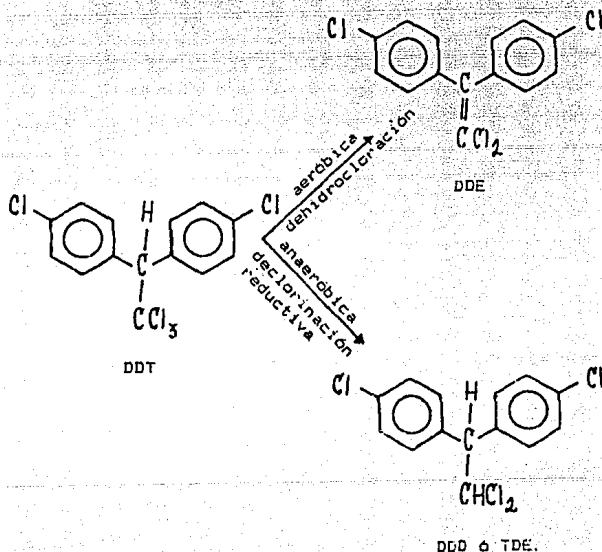


Figura 4.12 Degradación en el suelo del DDT a DDE y DDD.
 DDT: (1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano)
 DDE: (1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil)etileno)
 DDD ó TDE: (1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano)

4.6 Fuentes misceláneas de contaminación del suelo.

Las fuentes de contaminación del suelo, como las expuestas en este trabajo, son un poco difusas a excepción de los sistemas típicos de disposición; por ejemplo, el agua cruda de desechos y la disposición de lodos de desecho. Algunas otras fuentes de contaminación del suelo que deben considerarse son: los derrames de aceite y la disposición de lodos aceitosos, fugas de gas y confinamientos sanitarios.

4.6.1 Derrames de aceite y disposición de lodos aceitosos.

Debido a las grandes cantidades de aceite de petróleo que se manejan y utilizan en la actualidad, el potencial de contaminación del suelo y sus aguas superficiales con estos, es bastante grande. La contaminación puede resultar tanto de accidentes de transporte, como de disposiciones deliberadas de desechos aceitosos. Por ello, las áreas de suplemento de aguas para uso humano, deben ser protegidas contra la contaminación con aceites, ya que concentraciones muy bajas de éste, pueden afectar adversamente el sabor y el olor del agua. En principio, no hay diferencia de composición entre los barros o lodos de aceite que resultan de la operación de refineries y aquellos que provienen de productos crudos de refinería o de derrames. Los lodos aceitosos deben ser manipulados mediante incineración. Los barros o lodos que resultan de los derrames pueden ser cantidades demasiado grandes provocando un encarecimiento excesivo en la

incineración.

La descomposición de los residuos aceitosos tras de que ha ocurrido un derrame sobre el suelo parecen ser muy posibles si se toman las medidas necesarias, por lo que se ha considerado tratar todo tipo de lodos aceitosos incluyendo desperdicios industriales de este tipo originados en las refinerías mediante su disposición sobre la tierra; éste tratamiento se conoce como disposición en tierras. La descomposición aeróbica de los hidrocarburos, es mucho más rápida, que la anaeróbica. Esta es una de las primeras medidas para la descomposición: tras de mezclar el lodo con la parte superior del suelo del área de disposición, puede ser aplicado un cultivo rotatorio a intervalos regulares de tiempo que proveerán los microorganismos aerobios necesarios para el oxígeno requerido.

Los microorganismos que son responsables de la descomposición de los aceites, están bien identificados; predominantemente pertenecen al género *Arthro-bacter*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Novocardia* y *Pseudomonas*. De acuerdo a los conteos microbianos, el número de organismos presentes, parece ser independiente de la temperatura. De todas maneras, la actividad microbiana está fuertemente influenciada por la temperatura del suelo, resultando velocidades

altas de descomposición a temperaturas altas. Este efecto está demostrado en la figura 4.13, donde la descomposición inicial puede ser acelerada sembrando la sustancia a eliminar junto con las especies de microorganismos apropiados. Esto se logra con el uso de suelo de localidades que se han utilizado previamente para este tipo de actividades.

Existe un gran número de factores, además de la temperatura del suelo y las condiciones de aereación que influyen la velocidad de descomposición. Uno de ellos es la fertilidad del suelo. La relación C:N:P para la actividad microbiana óptima, puede ser ajustada con fertilización de fósforo y Nitrógeno sobre el área de disposición. Las indicaciones 1, 2 y 3 en la figura 4.13, se refieren a la aplicación de fertilizantes en cantidades de 1100, 550 y 0 Kg de N_2 /Hectárea, respectivamente y de 220, 110 y 0 Kg de P_2O_5 /Hectárea respectivamente. El aumento en la velocidad de descomposición del aceite con el nivel más alto de fertilización, se observa claramente.

También la composición química del aceite afecta su degradación, se sabe que los compuestos aromáticos son más y mejor atacados y más rápidamente descompuestos que otros hidrocarburos. De los hidrocarburos de cadena larga, los grupos parafínicos parecen ser los más fáciles de descomponer.

Una medida práctica importante en caso de fuigas de aceite es permitir que el mismo se extienda por sí mismo lo más posible, ya que de ser confinado se filtraría a las capas más profundas del suelo y el tratamiento de éste sería malo. Esto se debe a que los espacios en los poros del suelo no estarían completamente saturados de aceite, permaneciendo en el valor llamado de saturación residual de aceite que es considerablemente más bajo.

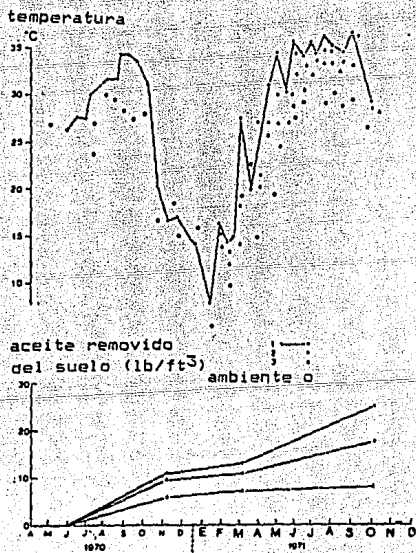


Figura 4.13 Influencia de la temperatura en la velocidad de descomposición de aceite en el suelo. Suelo 1, 2 y 3: Muy, regularmente y no fertilizado, respectivamente.

4.6.2 Fugas de gas.

Una fuente de energía menos complicada de hidrocarburos es llevada hasta el suelo en las fugas de gas, y consisten o están formadas de más o menos un 80-95% de metano. Un cambio de gas de minas a gas natural en general está acompañado de daños severos a la vegetación que crece en los alrededores de los sistemas de distribución superficiales. Después de un cambio del tipo de gas, el número de fugas se incrementa considerablemente debido al efecto combinado de un aumento en la presión del gas y al secado de las uniones de la tubería; las uniones de la mayoría de los sistemas de distribución se encuentran en los centros de población, por lo que el daño a la vegetación es aún más grande. Por ejemplo, en Holanda, del 60 al 90% de la mortalidad total en la vegetación de las calles del centro de la ciudad se encontró como causada por las fugas de gas.

Puede existir una gran cantidad de razones para el daño a la vegetación cercana a las fugas de gas, pudiendo ser causada por uno o más de los siguientes factores: baja concentración de oxígeno, altos contenidos de dióxido de carbono, presencia de etileno, altas concentraciones de compuestos tóxicos tales como Mn^{2+} . Varios estudios mostraron que la distribución de los principales compuestos de gas en los suelos (metano, oxígeno y dióxido de carbono) cerca

de los sitios de fugas, puede ser descrito utilizando ecuaciones para el transporte gaseoso. Un ejemplo de esta distribución está dado por la figura 4.14 en condiciones de verano e invierno, mostrando por lo tanto la influencia de la temperatura. Esta influencia se observa en el consumo de metano, que disminuye a las temperaturas bajas a causa de una disminución en la actividad microbiana. Como consecuencia, la distribución de la concentración de oxígeno y dióxido de carbono también cambia con la temperatura. Varias zonas diferentes pueden ser visualizadas en el suelo alrededor de una fuga de gas: una zona anaeróbica más cercana a la zona de la fuga, donde se encuentra la mayor concentración de metano en la fase gaseosa. Cerca de esta zona se encuentra metano y oxígeno en una zona de oxidación de donde se produce agua y dióxido de carbono, a esta zona se le conoce como zona de oxidación; finalmente existe una zona de tránsito de oxígeno, que funciona como medio de transporte de oxígeno de la parte no afectada del suelo hacia la parte de oxidación del metano.

La regeneración de la vegetación lastimada puede ser lograda si el daño no es muy severo mediante un mejoramiento en la aereación del suelo. Tras de la reparación de las fugas de gas, si no se toman las precauciones posibles, la falta de aereación conti-

nuará por varios meses. Un mejoramiento en la aereación del suelo puede ser obtenido mediante la instalación de canales de ventilación o con el uso de compresores de aire.

% O₂ respecto a
CO₂ en volumen % CH₄ en volumen

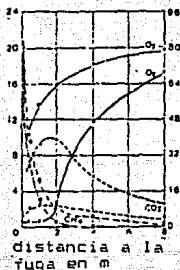


Figura 4.14 Distribución del CH₄, O₂ y CO₂ como una medida artificial del gas en el verano (línea punteada) y para invierno (línea continua) (Hoeks, 1972).

4.6.3 Confinamientos sanitarios.

Con un incremento en la densidad de población, el tratamiento y manejo de los desechos sólidos municipales se ha vuelto un problema bastante serio. Varios métodos se aplican a este tipo de desechos y son: la incineración, la formación de compostas y la disposición sobre la tierra. Esta última es la más atractiva desde el punto de vista económico, consecuentemente, la mayoría de los desechos sólidos municipales son almacenados sobre o dentro del suelo.

Muchos de estos sistemas de disposición no son otra cosa que tiraderos abiertos; como tales, deterioran

nuará por varios meses. Un mejoramiento en la área-
ción del suelo pueda ser obtenido mediante la insta-
lación de canales de ventilación o con el uso de
compresores de aire.

% O₂ respecto a
CO₂ en volumen % CH₄ en volumen

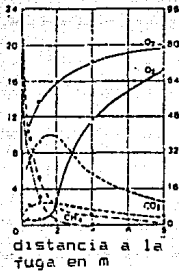


Figura 4.14 Distribución del CH₄, O₂ y CO₂ como una medida artificial del gas en el verano (línea punteada) y para invierno (línea continua) (Hoeks, 1972).

4.6.3 Confinamientos sanitarios.

Con un incremento en la densidad de población, el tratamiento y manejo de los desechos sólidos municipales se ha vuelto un problema bastante serio. Varios métodos se aplican a este tipo de desechos y son: la incineración, la formación de compostas y la disposición sobre la tierra. Esta última es la más atractiva desde el punto de vista económico, consecuentemente, la mayoría de los desechos sólidos municipales son almacenados sobre o dentro del suelo.

Muchos de estos sistemas de disposición no son otra cosa que tiraderos abiertos; como tales, deterioran

el paisaje y son fuentes continuas de fuegos, malos olores y nidos de roedores. Debido a la creciente preocupación por las condiciones del medio ambiente, los tiraderos abiertos gradualmente han sido reemplazados por los llamados confinamientos sanitarios. En un confinamiento sanitario las emanaciones y peligros son previstos mediante el recubrimiento de los desperdicios con el suelo. Un aspecto lateral de los confinamientos, es el hecho de que el llenado del mismo tenga una función apropiada sobre el paisaje al ser terminada la disposición de los desperdicios.

En el interior de un confinamiento ocurren un gran número de procesos que causan la descomposición de la materia orgánica de desperdicio. Circunstancias como el grado de compactación, el contenido de agua y el llenado, determinan la posibilidad de introducir oxígeno y, por lo tanto, estas conversiones serán anaeróbicas o aeróbicas dependiendo de su naturaleza.

De manera comparable con los suelos, los confinamientos usualmente exhiben zonas anaeróbicas alternando con condiciones aeróbicas; dependiendo de cual predomina, la lechada de confinamientos puede ser caracterizada por productos de descomposición aeróbicos o anaeróbicos. Esto es de gran importancia desde el punto de vista de la contaminación. Los productos de la descomposición aeróbica son formas relativamente

estables de materia orgánica y otros productos como CO_2 , H_2O , nitratos y sulfatos. La lechada resultante del decaimiento anaeróbico usualmente tiene una mayor demanda de oxígeno, ya que se forman compuestos parcialmente oxidados o residuos durante esa descomposición; por ejemplo, metano y ácidos orgánicos. Debido al predominio de las condiciones anaerobias en la mayoría de los confinamientos sanitarios, en gran parte de estos la contaminación de las aguas subterráneas con compuestos orgánicos próximos a pilas de desperdicios es muy probable. Esto se debe principalmente a que los sitios en general, son depresiones naturales del terreno o excavaciones del suelo. La distancia entre el fondo de la cueva y la fuente de agua es, por lo tanto, bastante pequeña. En algunas ocasiones, el fondo está situado por debajo del nivel de las aguas superficiales ocasionando un contacto directo entre el agua y la lechada o el desperdicio del confinamiento.

Las condiciones anaeróbicas que se mencionaron pueden aumentar la movilidad de metales como Mn y Fe. También los cambios en el pH pueden afectar considerablemente las concentraciones de metales en la lechada, existiendo también sulfatos reducidos que requieren, entre otros, la presencia de microorganismos *Desulfovibrio desulfuricans* para evitar la formación de sulfuros de metal de baja solubilidad.

Appar y Langmuir (1971) siguieron el curso de varias corrientes de agua a nivel de piso como función de la profundidad, debajo de un confinamiento sanitario. Los resultados para el potencial $\text{NH}_3\text{-N}$ y las concentraciones totales de hierro se presentan en la figura 4.15. Fueron elegidos dos confinamientos con una diferencia de "edad" de 5 años. También la situación geográfica de los dos puntos de observación fué diferente. La celda de 1967 (ver figura 4.15) se encuentra en la parte superior de la pendiente del pozo de desperdicios relleno recientemente. Esto hace que las condiciones de oxidación aquí sean mucho mejores, aunque también la dilución de la lechada con agua no contaminada puede llegar a ocurrir. Estas diferencias se reflejan claramente en la figura 4.15, representando análisis de datos de 1970. Las 3 variables confirman que la celda de 1962 tiene condiciones más anaeróbicas y que la lechada ocurre a más o menos 320-480 cm por debajo del fondo.

Aparentemente, de la celda de 1962, han sido eliminados completamente los compuestos orgánicos biodegradables, lo que permite nuevamente condiciones aeróbicas en la lechada.

El área en la cual el agua a nivel de piso puede ser afectada por la presencia de un confinamiento sanitario depende completamente de las condiciones

geofísicas, la velocidad de flujo del agua, la dirección del flujo y la existencia de placas de tierra altamente permeables. Se reportaron influencias detectables a distancias tan grandes como 1km, estas han sido medidas a velocidades de flujo de agua bastante altas.

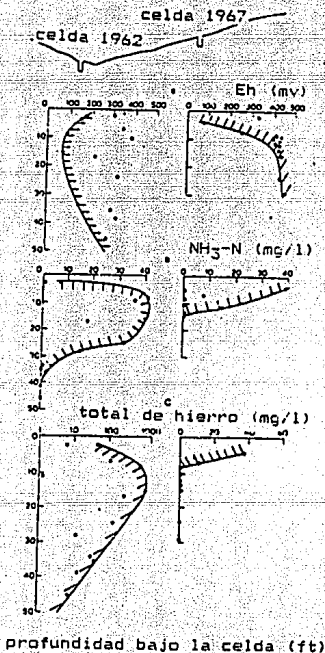


Figura 4.15 Distribución para tres características de los cuerpos de agua en función de la profundidad en dos puntos de observación para un confinamiento sanitario.

En una revisión, se describe que la influencia está restringida a unos cuantos cientos de metros, por lo que mantener una distancia mínima de al menos 1-2km entre un confinamiento sanitario y el agua superficial más cercana puede usualmente ser considerada como bastante segura.

V. Métodos de tratamiento de los contaminantes del suelo.
Resultados de la evaluación de los suelos contaminados.

Los desechos de sitios o confinamientos industriales deben ser tratados para minimizar su peligrosidad hacia la salud humana y el medio ambiente, como parte de acciones preventivas en este tipo de lugares.

Se realizaron estudios sobre 5 procesos de tratamiento para que éstos removieran o inmovilizaran componentes orgánicos volátiles y semivolátiles, además de metales pesados, de suelos sintéticos. Las tecnologías de tratamiento fueron: lavado de suelos, decloración con glicol de polietileno potásico (KPEG), incineración, desorción térmica a bajas temperaturas y fijación-solidificación. A continuación se describen 4 tipos de suelo sintético, que contienen diferentes niveles de contaminantes y se reporta la efectividad de los 5 métodos de tratamiento mencionados anteriormente.

La RCRA (Hazardous and Solid Waste Amendments) prohibió en 1984, la disposición de desperdicios peligrosos no tratados sobre el suelo a partir de fechas específicas. Este estatuto requiere que la EPA (Environmental Protection Agency) estipule niveles o métodos de tratamiento (si existe alguno) que disminuya sustancialmente la toxicidad del desperdicio o reduzcan en gran parte la posibilidad de migración de los constituyentes peligrosos del desperdicio, de manera que los peligros a corto y largo plazo hacia la salud humana o al medio ambiente, sean minimizados. La legislación también establece una serie de límites, rebasados los cuales, la disposición de

desechos no tratados está prohibida.

En respuesta a estos mandatos, en las oficinas de la EPA de residuos sólidos y soluciones de emergencia (OSWER) se están desarrollando estándares para el tratamiento de los desperdicios. Estos establecen los niveles permisibles por vía de la evaluación de las tecnologías de tratamiento disponibles hasta el momento. En el futuro, los desperdicios industriales que tengan estos niveles o estándares podrán ser depositados en unidades de confinamiento industrial; de otra manera, se regresarán para mayor tratamiento. Se ha iniciado también un programa de investigación y desarrollo en la EPA, para identificar y evaluar las tecnologías de tratamiento disponibles para suelos contaminados.

Bajo la fase uno del programa de investigación, que se condujo desde Abril de 1987 hasta Noviembre del mismo año, se preparó un suelo alterno conteniendo un alto rango de contaminantes químicos encontrados típicamente en lugares donde se almacenan desperdicios, y fue sujeto a evaluación a escala laboratorio usando las siguientes tecnologías de tratamiento: a) Separación física-reducción de volumen (lavado de suelos), b) Tratamiento químico (específicamente KPEG), c) Desorción térmica, d) Incineración y e) Fijación-estabilización. Este reporte cubre la formulación y desarrollo del suelo alterno preparado, así como puntos de vista sobre los resultados de los 5 tratamientos. Es importante mencionar que, virtualmente, todos los datos analíticos de esta investigación fueron desarrollados con métodos EPA-SWB46.

5.1 Preparación del suelo alterno (SARM)

SAFM, un acrónimo de la matriz de referencia analítica sintética, es el término usado para referirse al suelo sintético. La decisión de usar un suelo sintético fue motivada por varios factores. En primer lugar, la RCRA permite regulaciones que restringen los tratamientos de los residuos peligrosos fuera de su lugar de confinamiento, para evitar contaminación de otros suelos, limitando el programa de investigación planeado. En segundo lugar, había la necesidad de un suelo de prueba ampliamente representativo de una gran número de suelos y contaminantes, ya que no había ni un solo suelo en algún lugar que satisficiera adecuadamente esta necesidad. En tercer lugar, grandes cantidades de material homogéneo de prueba son necesarios para el programa de investigación, especialmente para la tecnología de incineración, que debía ser evaluada en equipos a escala piloto utilizando miles de libras en la alimentación. En cuarto lugar, era importante tener contaminantes en altos niveles en el suelo para determinar eficiencias de reducción de por lo menos el 99%. En quinto lugar, los contaminantes deberían incluir tanto metales pesados como compuestos orgánicos; los compuestos orgánicos deberían contener representativos de una amplia variedad de tipos estructurales (alifáticos clorados, no clorados y aromáticos clorados y no clorados, etc.). En último lugar, el suelo debería contener

una mezcla de contaminantes que representaran un reto respetable hacia las tecnologías de interés.

La fórmula básica del suelo SARM se determinó en una revisión exhaustiva de 86 tipos de suelo denominados ROD'S, y de un estudio paralelo independiente de la composición de los suelos del Este de los EU. Las recomendaciones de ambos juegos de datos llegaron casi a la misma conclusión: 30% en volumen de barro (montmorillonita y kaolinita), 25% de limo, 20% de arena y el 20% de la parte superior del suelo, 5% de grava. Estos componentes se ensamblaron, se secaron con aire y se mezclaron en 2 reactores de 15000 lb y en un mezclador estándar de cementos.

Como parte del trabajo de soporte, los ROD'S fueron estudiados para determinar la presencia, frecuencia y concentración de más de 1000 contaminantes diferentes que se encuentran en los lugares de almacenamiento de desechos.

Los 3 grupos de compuestos identificados como contaminantes básicos, y que frecuentemente fueron encontrados en los lugares de almacenamiento de desechos y desperdicios peligrosos son: Orgánicos volátiles, semivolátiles y metales pesados. La selección de compuestos específicos utilizados para hacer un análisis representativo de cada grupo de contaminantes se basó en un análisis de contaminantes específicos en cada lugar y

su ocurrencia, así como sus propiedades físicas y químicas que incluyen:

- a) Estructura molecular.
- b) Presión de vapor.
- c) Calor de vaporización.
- d) Calor de combustión.
- e) Solubilidad.
- f) Constante de Henry.
- g) Coeficiente de partición.
- h) Coeficiente de adsorción en el suelo.

Los efectos a la salud y la toxicidad también fueron tomados en cuenta durante el proceso de selección.

Como resultado de este esfuerzo de investigación, se desarrolló una lista de compuestos contaminantes del suelo denominados "blanco", y que representan a los compuestos más peligrosos y que se encuentran con mayor frecuencia en los sitios de almacenamiento de desechos, también se obtuvo una matriz de información de pruebas de las 5 tecnologías de tratamiento. La lista final de contaminantes químicos elegidos por los estudios de los suelos SARM es la siguiente:

ORGANICOS VOLATILES	ORGANICOS SEMIVOLATILES	METALES PESADOS
Etilbenceno	Antraceno	Plomo
Xileno	Pentaclorofenol	Zinc
1,2-dicloroetano	Bis(2-etilhexil)ftalato	Cadmio
Tetracloroetileno		Arsénico
Acetona		Cobre
Clorobenceno		Cromo
Estireno		Niquel

El paso final en este proceso de investigación fue examinar los niveles a los cuales se encontraban estos químicos en los lugares de almacenamiento, y seleccio-

nar concentraciones representativas de los contaminantes y de los desperdicios. La EPA, mediante la recopilación de los valores de las concentraciones promedio y máximas de cada uno de los químicos seleccionados, calculó el porcentaje de cada uno de los compuestos dentro de su mismo grupo. De estos datos, las concentraciones de los contaminantes blanco fueron desarrollados para la fabricación de 4 diferentes formulaciones de SARM.

SARM 1: Niveles altos de compuestos orgánicos (20800ppm de volátiles, más 10000ppm de semivolátiles) y niveles bajos de metales pesados (1000ppm de metales totales).

SARM 2: Bajos niveles de orgánicos (2080ppm de volátiles, más 1000ppm de semivolátiles) y niveles bajos de metales (1000ppm de metales totales).

SARM 3: Bajos niveles de orgánicos (2080ppm de volátiles más 1000ppm de semivolátiles) y niveles altos de metales (50000ppm de metales totales).

SARM 4: Altos niveles de orgánicos (20800ppm de volátiles y 10000ppm de semivolátiles) y niveles altos de metales (50000ppm de metales totales)

La tabla 5.1 presenta los niveles seleccionados para cada uno de los contaminantes blanco en cada uno de los SARM.

Tabla 5.1 Concentración de los contaminantes blanco en SARM's (mg/Kg)

COMPUESTO	SARM 1	SARM 2	SARM 3	SARM 4
<u>Volátiles</u>				
Acetona	6800	680	680	6800
Clorobenceno	400	40	40	400
1,2-dicloroetano	600	60	60	600
Etilbenceno	3200	320	320	3200
Estireno	1000	100	100	1000
Tetracloroetileno	600	60	60	600
Xileno	8200	820	820	8200
<u>Semivolátiles</u>				
Antraceno	6500	650	650	6500
Bis(2-etilhexil)ftalato	2500	250	250	2500
Pentaclorofenol	1000	100	100	1000
<u>Inorgánicos</u>				
Arsénico	10	10	500	500
Cadmio	20	20	1000	1000
Cromo	30	30	1500	1500
Cobre	190	190	9500	9500
Plomo	280	280	14000	14000
Níquel	20	20	1000	1000
Zinc	450	450	22500	22500

Más de 28000 lb de muestra de SARM fueron preparados a través de una serie de operaciones de mezcla a pequeña escala utilizando grupos químicos comerciales, el suelo limpio para el SARM y un mortero mezclador de 15 ft³. Cada uno de los grupos de SARM fue preparado en bloques de 500lb cada uno, suficientes para las necesidades de cada tecnología de tratamiento. Sólo unas cuantas libras de cada SARM fueron necesarias para la mayoría de las tecnologías, ya que eran conducidas a escala de laboratorio. Como la incineración se llevó a cabo a escala piloto, para este tratamiento se requirió de miles de libras de SARM para la prueba. Más de 200lb de

cada uno de los SARM tambien se reservaron, empaquetaron y archivaron para uso futuro. Las muestras están almacenadas en las instalaciones de la EPA en Edison, New Jersey, y estan disponibles para ser utilizadas como material estándar en estudios posteriores de los tratamientos.

Un cierto número de análisis físicos y químicos para el suelo básico SARM y las 4 formulaciones del mismo, han sido conducidas para verificar su composición antes de las pruebas y de su tratabilidad. Los resultados de éstos análisis físicos y químicos están compilados de las tablas 5.2 a la 5.4.

Tabla 5.2 Resultados de los análisis de la matriz de suelo limpio. ^a

MUESTRA BLOQUE	NUMERO DE BLOQUE Y MUESTRA										Promo dio.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Capacidad de intercambio catiónico (meq 100/g)	117.5	152.5	150	150	77.5	150	155	80	147.5	147.5	133
TOC (%)	3.2	3.9	3.0	3.8	2.8	2.7	^b	---	---	---	3.2
pH (S.U.)	8.0	7.0	8.5	8.5	9.0	8.0	---	---	---	---	8.5
Distribución de tamaño de grano (%)											
Grava	3.0	2.0	4.0	3.0	2.0	3.0	---	---	---	---	3.0
Arena	55	57	58	54	56	57	---	---	---	---	56
Lama	29	30	27	30	28	27	---	---	---	---	28
Barro	13	11	11	13	14	13	---	---	---	---	12

^a: El SARM limpio fue analizado buscando todos los contaminantes de la lista para determinar la contaminación desde su origen, si es que ésta existe. Los análisis de orgánicos no mostraron compuestos volátiles ni semivolátiles en el nivel de µg/Kg; el

análisis de metales mostró cantidades apreciables de Fe, K, Al, Ca y Mg (como se esperaba), se encontraban cantidades apreciables de otros metales más tóxicos como Cr, Ni, Pb y Zn. En otras palabras, el SARM se encontró libre de contaminantes orgánicos.

b: Guiones indican que la muestra no fue analizada para ese parámetro.

Tabla 5.3 Contenido de humedad en los suelos preparados SARM^a (%).

LABORATORIO	SARM 1	SARM 2	SARM 3	SARM 4	METODO
IT Corp. (desorción térmica por FEI)	16.9	6.0 ^b	-	-	Secado en Horno (SH)
Hittman-Ebasco (estabilización por Acurex)	31.4	8.6 ^b	19.3	22.1	Secado en Horno
Radian Corp. (incineración por FEI)	17.1 16.1 16.1	16.0 ^c 17.8 ^c 17.6 ^c	- - -	- - -	Secado en Horno
EFA-Edison (lavado de sue- los por FEI)	22.9 19.6	7.2 ^b 6.2 ^b	20.6 18.6	30.1 -	(SH) Destilación Dean Stark
Analytical En- terprises (KPEG)	-	-	-	-	
PRÓMEDIO DE LA EVALUACION.	20.0	11.3 7.0 ^b 17.1 ^c	19.5	26.1	

a: Los valores obtenidos por el método de secado en horno (ASTM D 2216) están expresados como % total de humedad (es decir, agua más orgánicos volátiles); los valores obtenidos por el método de destilación Dean Stark (ASTM D 95) representan solamente el % de agua.

b: Estos valores son solamente para alícuotas del lote uno del SARM 2, al cual se le adicionó una pequeña cantidad de agua.

c: Valores para los lotes subsiguientes de SARM 2, que se prepararon con más alto contenido de agua, similar al de otros SARM's.

Tabla 5.4 Ferfil analítico de los SARM's preparados: concentración promedio encontrada en el análisis global de desperdicios. ^a (mg/Kg).

COMPUESTO	SARM 1	SARM 2	SARM 3	SARM 4
<u>Volátiles</u>				
Acetona	4353 (9)	356 (8)	358 (2)	8030 (2)
Clorobenceno	316 (9)	13 (6)	11 (2)	330 (2)
1,2-dicloroetano	354 (9)	7 (8)	5 (2)	490 (2)
Etilbenceno	3329 (9)	123 (8)	144 (2)	2708 (2)
Estireno	707 (9)	42 (8)	32 (2)	630 (2)
Tetracloroetileno	408 (9)	19 (8)	20 (2)	902 (2)
Xileno	5555 (9)	210 (8)	325 (2)	5576 (2)
<u>Semivolátiles</u>				
Antraceno	5361 (9)	353 (7)	181 (3)	1920 (3)
Bis(2-etilhexil)ftalato	1958 (9)	117 (7)	114 (3)	646 (3)
Pentaclorofenol	254 (9)	22 (7)	30 (3)	80 (3)
<u>Inorgánicos</u>				
Arsénico	18 (10)	17 (7)	652 (4)	500 (4)
Cadmio	22 (8)	29 (6)	2260 (2)	3631 (2)
Cromo	24 (8)	29 (6)	1207 (4)	1314 (4)
Cobre	231 (10)	257 (6)	9082 (4)	10503 (4)
Plomo	236 (10)	303 (8)	14318 (4)	14748 (4)
Níquel	32 (10)	38 (8)	1489 (4)	1479 (4)
Zinc	484 (8)	642 (6)	31871 (4)	27050 (4)
% DE HUMEDAD	20 (7)	11 (7)	19 (3)	26 (2)

^a: Los valores entre paréntesis indican número de muestras analizadas.

5.2 Metodología y resultados de la evaluación del tratamiento.

Separación física-reducción de volumen (lavado de suelos).

Como parte de la evaluación del comportamiento de esta tecnología, muestras de cada SARM fueron físicamente tratadas en una serie de experimentos de lavado a escala de laboratorio, diseñados para simular el sistema de lavado de suelos móvil a escala piloto desarrollado por la EPA (MSWS). Este sistema separa físicamente las partes contaminadas del material grueso, por lo que efectivamente reduce el volumen de la porción contaminada del suelo. Se espera que el MSWS sea una alternativa económica para la remoción de suelos contaminados de un lugar, colocarlos en los confinamientos industriales y reemplazar el volumen eliminado con suelo nuevo. El uso de un sistema de lavado de suelos, también lleva a cabo la tarea de preparación de la alimentación para otras tecnologías subsecuentes de tratamiento, ya que hace desde un prefiltrado del suelo, hasta una mezcla homogénea suave.

Este proyecto fue diseñado especialmente para simular el segmento lavador de pantallas y tambores del MSWS. esta porción separa la fracción del suelo $\geq 2\text{mm}$ (materia gruesa) de la fracción $< 2\text{mm}$ (parte fina) por medio del uso de una pantalla o filtro de tambor rotatorio. Una cuchilla de agua de alta presión opera

en la cabeza del sistema para romper las costras del suelo y quitar las partículas contaminantes del mismo. Tanto el diseño de la planta piloto MSWS como el diseño de los experimentos a escala laboratorio, se basan en un juego de suposiciones que son los fundamentos para la aproximación de la reducción de volumen como tratamiento del suelo contaminado y que son:

1) Una fracción significativa de los contaminantes está unida física o químicamente al barro, humus y lama del suelo.

2) El barro y la lama están unidos a la arena y a la grava por medio de procesos físicos (principalmente compactación-adhesión).

3) El lavado físico de la fracción arena-grava-roca, removerá efectivamente la arena fina, la lama y los materiales del tamaño del barro (menores a 0.2mm) del material más grueso.

4) Los contaminantes serán eliminados en la misma medida en que sean separados el barro y el limo de la fracción arena-grava-roca (por ejemplo, aumentando la eficiencia del proceso de lavado), directamente aumenta la eficiencia de eliminación para la mayoría de las mezclas contaminantes.

Estas suposiciones se evaluaron a través de

diferentes soluciones de lavado en una serie de experimentos de laboratorio en una mesa de agitación. Dos soluciones de lavado fueron elegidas para la evaluación.

1) Una solución quelante de sal tetrasódica de EDTA (Dow Chemical Versene 100).

2) Una solución de surfactantes aniónicos (formulación fosfatada de Procter & Gamble, Institucional Formula Tide^R).

Los solventes orgánicos y los agentes de oxidación fueron considerados, pero se encontraron como inaceptables, debido a los problemas en su manejo, especialmente en situaciones de campo.

Después del lavado en la mesa de agitación, cada suelo SARM fue tamizado húmedo para separar las partes más finas del material grueso.

Aunque la MSWS separa solamente al suelo en dos fracciones, mayor y menor a 2mm, se seleccionaron 3 fracciones de diferente tamaño ($\geq 2\text{mm}$, de $250\ \mu\text{m}$ a 2mm y $< 250\ \mu\text{m}$) para determinar si la fracción media (arena fina-arena media) sería limpiada efectivamente, y por tanto, se incrementaría la reducción potencial del volumen.

En la determinación de la efectividad de las técnicas de lavado de suelos al reducir el volumen del

material contaminado, cada fracción de tamaño distinto fue tratado individualmente, y analizado en su contenido orgánico total, por medio de cromatografía de gases estándar y espectrofotometría de masas (GC-MS) y por técnicas de plasma acoplado inductivamente (ICP) SW-846, y para constituyentes lechables por las características tóxicas de cada uno (TCLP).

Los experimentos de lavado de suelos fueron conducidos en 2 fases. Durante la fase inicial, las variaciones en el pH y la temperatura fueron evaluadas a diferentes concentraciones en el lavado para el quelante y el surfactante. Estos experimentos se hicieron para determinar el tiempo de reacción óptimo, tanto para el quelante, como para el surfactante. Se manejaron rangos de temperatura de 78-120°F, teniendo poco efecto sobre la eficiencia en la reducción de contaminantes. El pH de la solución surfactante se ajustó entre el rango 5.0- 12.0 sin cambios apreciables en la eficiencia de la eliminación de contaminantes orgánicos. Una reducción del pH en la solución quelante hasta 8.0, no produjo una mayor eliminación de materiales (el pH de la solución quelante fue de 12.0).

La concentración óptima de quelante fue determinada en una relación molar de 3:1 de EDTA tetrasódico con el contenido total de metales presentes en el SARM.

La solución surfactante con un contenido de 0.5% en peso, probó ser la más efectiva en la eliminación de los contaminantes orgánicos. Los tiempos de reacción fueron de aproximadamente 15min para la solución quelante y 30min para la solución surfactante, determinados como óptimos permitiendo un contacto suficiente entre la solución y la matriz del suelo.

Durante la segunda fase de los experimentos, las condiciones óptimas para reducir la contaminación orgánica y metálica (determinada en la fase inicial de los experimentos en el suelo, discutido anteriormente), fueron aplicados a cada uno de los SARM's, y se compararon con un lavado con agua corriente que serviría como indicador. Las tablas 5.5 a 5.7 muestran una aproximación de la efectividad de las distintas soluciones de tratamiento (soluciones de lavado) y presentando las eficiencias globales de eliminación para cada fracción de tamaño y grupo de contaminantes. Estas eficiencias quedan expresadas como reducciones en porcentaje, dividiendo la concentración residual del contaminante en cada fracción de tamaño entre la concentración inicial en todo el suelo. Aunque esta concentración es imprecisa, de cualquier forma es útil para la demostración de relaciones y patrones entre las fracciones del suelo, los tipos de contaminantes y las soluciones de desperdicio. La discusión siguiente, examina los

datos de acuerdo a los resultados alcanzados para cada fracción de los suelos.

Los datos de las tablas 5.5 y siguientes, muestran claramente la tendencia de los contaminantes a acumularse o concentrarse en las fracciones de menor tamaño (es decir, a unirse con el barro y con la lama). Para casi todos los contaminantes, la concentración aumentaba al disminuir el tamaño de la fracción. Este descubrimiento es consistente con los descubrimientos en pruebas previas para lavado de suelos.

Para la fracción del suelo menor a 2mm (ver tabla 5.5), el lavado con agua, con quelante 3:1M y surfactante al 0.5% fueron más o menos igual de efectivos. En todos los casos, las eficiencias globales de eliminación de contaminantes en grupo excedían el 90% y la eliminación total de volátiles excedía el 99% en toda la tabla. La eliminación de semivolátiles se encontró en un rango de 90 a más del 99% y del 92-98% para metales pesados. La eliminación de contaminantes individualmente, varió dentro del grupo. Estas variaciones probablemente se deban a las propiedades físicas de cada contaminante (solubilidad en agua, volatilidad, polaridad, etc.), así como a las propiedades físicas del suelo (capacidad de intercambio catiónico, área superficial, etc.) y a la solución misma del lavado (pH, temperatura, agente quelante,

concentración del surfactante, tiempo de contacto, etc.). Estos excelentes resultados están cercanamente relacionados a la "frescura" del suelo. Se tiene la hipótesis de que los procesos físicos de compactación y adhesión no fueron muy operativos en los suelos SARM, permitiendo a las partículas de barro y lama unirse muy poco a las de grava y arena, separándose fácilmente de las mismas. Estas atracciones tienden a ser más operativas en suelos viejos y son especialmente notables en suelos que han experimentado largos periodos de exposición al medio ambiente y largos tiempos de contacto entre los contaminantes y el suelo. Debido a que el SARM es una mezcla sintética preparada, además de fresca, las fuerzas de compactación y adhesión hasta el tiempo del tratamiento eran probablemente débiles, condición típica de los suelos en los que ha habido derrames, más no en los suelos viejos de sitios abandonados (CERCLA). Consecuentemente, en estos estudios, el agua fue muy efectiva en la limpieza de la fracción de suelo mayor a 2mm, al igual que las soluciones agua-aditivos.

La eliminación de contaminantes en la fracción de tamaño 250µm-2mm, se resume en la tabla 5.6. En general, los datos muestran que los volátiles fueron eliminados en forma suficiente de esta categoría en niveles que excedían el 99% en todas las soluciones de lavado. Estos resultados son similares a los

encontrados en la fracción 22mm. Las eficiencias en la eliminación de semivolátiles cayeron en comparación con los resultados de la fracción < 2mm (ver tabla 5.5). También las eficiencias en la eliminación de semivolátiles de los SARM 3 y 4, fueron marcadamente menores que para los 1 y 2. Las eficiencias en la eliminación de metales fueron más bajas en toda la tabla para esta fracción de tamaño, en comparación con la fracción 22mm. La tendencia a disminuir la eficacia en la eliminación de contaminantes para semivolátiles y metales, no es sorprendente, ya que esta fracción posee mayor área superficial que la primera fracción junto con una pequeña cantidad de partículas de barro y lana, teniendo por lo tanto, más alto potencial para adsorber y retener mayor cantidad de contaminantes que la fracción más grande.

Para la fracción más fina del suelo (< 250µm), el lavado con cualquiera de las soluciones eliminó la mayoría de los volátiles; ninguna de las soluciones fue consistentemente efectiva para eliminar los semivolátiles. La eliminación de los contaminantes metálicos se mejoró definitivamente al usar quelantes. Como se muestra en la tabla 5.7, la reducción de la contaminación por metales en la fracción fina del suelo fue mucho más efectiva al lavar con quelantes, que al lavar con agua o surfactantes.

Tabla 5.5 Efectividad del lavado de suelos (fracción de tamaño > 2mm), % total de reducción por grupo de contaminante^a.

	SARM 1		SARM 2			SARM 3		SARM 4		
	A	S	A	S	Q	A	Q	A	S	Q
VOLA-	>99.9	>99.8	99.9	99.9	>99.9	>99.9	99.9	>99.9	99.9	>99.9
TILES										
SEMIVO-	98.9	>99.8	93.9	93.5	90.1	>94.8	96.4	97.8	>98.3	97.8
LATILES										
INORGA-	92.2	91.5	>96.7	95.7	95.7	98.0	98.4	97.1	98.4	98.1
NICOS										

^a: Análisis total de desperdicios.
A= Agua, S= Surfactante, Q= Quelante.

Tabla 5.6 Efectividad de lavado de suelos (fracción de tamaño de 250µm, hasta 2mm), % total de reducción por grupo de contaminantes^a.

	SARM 1		SARM 2			SARM 3		SARM 4		
	A	S	A	S	Q	A	Q	A	S	Q
VOLA-	99.8	99.8	>99.9	>99.8	>99.9	>99.3	99.0	>99.7	>99.7	>99.7
TILES										
SEMIVO-	56.2	65.6	52.7	47.3	67.5	0	0	0	29.4	32.3
LATILES										
INORGA-	8.6	80.7	>82.7	91.6	85.1	96.4	98.4	90.7	91.8	90.3
NICOS										

^a: Análisis total de desperdicios.
A= Agua, S= Surfactante, Q= Quelante.

Tabla 5.7 Efectividad del lavado de suelos (fracción de tamaño <250µm), % total de reducción por grupo de contaminantes^a.

	SARM 1		SARM 2			SARM 3		SARM 4		
	A	S	A	S	Q	A	Q	A	S	Q
VOLA-	66.2	88.0	>99.8	>99.4	99.6	86.7	>93.2	>69.6	95.0	81.8
TILES										
SEMIVO-	59.7	43.2	0	0	0	0	0	0	0	0
LATILES										
INORGA-	0	0	0	0	21.9	0	78.2	0	7.3	82.2
NICOS										

^a: Análisis total de desperdicios.
A= Agua, S= Surfactante, Q= Quelante.

En resumen, los resultados apoyan las suposiciones básicas de la aproximación de la reducción de volumen para la descontaminación de suelos, es decir, una

fracción importante de los contaminantes está unida a las partes más finas del suelo (lana, humus, barro) y el material más grueso (arena y grava) puede limpiarse por separación física de las partes más finas. Esto indica que:

1) El agua por sí misma puede eliminar eficientemente una porción significativa, tanto de la contaminación orgánica como inorgánica, de la fracción $\geq 2\text{mm}$ del suelo.

2) La adición de un quelante, puede aumentar y mejorar la eliminación de metales en la parte media de las fracciones del suelo ($2\text{mm}-250\mu\text{m}$) y en la parte fina ($<250\mu\text{m}$).

5.2.1 Decloración química (KPEG).

La decloración química ha sido examinada como una tecnología de tratamiento, ya que se ha probado como eficiente a escala de laboratorio para suelos contaminados con PCB y dioxina. Se ha visto como una tecnología promisoría en su desarrollo a escala piloto y probablemente, a escala completa. El proceso de decloración KPEG involucra la aplicación del reactivo polietilén-glicol-KOH sobre un suelo contaminado y a temperaturas elevadas por un período de 2-4hs, tras del cual, el reactivo se decanta y recupera y el suelo es lavado y neutralizado. El reactivo elimina 1 o más de los átomos de cloro de la molécula

de PCB o de la dioxina, formando una sal de cloruro inorganico y un derivado del compuesto respectivo, que en teoria, deberia ser menos toxico que el contaminante original.

Cada uno de los 4 SARM's no contenian PCB ni dioxina, aunque contenian otras especies cloradas, por lo que existia interés en determinar si estos compuestos podian ser declorados. Tambien existia interés en determinar si el proceso exhibiria efectividad en la eliminaci3n de otros contaminantes orgánicos o inorgánicos de los suelos de prueba.

Las pruebas se realizaron en vasos de reacci3n de 125 o de 500ml, montados en mantillas de calentamiento a temperaturas controladas. En cada prueba se utilizaron de 150-500g de SARM, tratándose con KPEG durante 2hs a 100°C.

Durante el periodo de reacci3n, el contenido del vaso era continuamente agitado a 100rpm con una barra de agitaci3n de acero inoxidable cubierta con tefl3n. El sistema fue purgado continuamente con nitrogeno, y los gases de salida eran filtrados a trav3s de un sistema de trampas Tenax/XAD-2/C. Los contenidos de las trampas se analizaron subsecuentemente para establecer los balances de materia con el objeto de determinar cuáles compuestos habian sido destruidos y cuáles simplemente habian sido volatilizados. Al

final del periodo de reaccion de 2hs, el reactivo se separaba por centrifugación y por decantación. Se neutralizaba entonces el suelo con un lavado ácido, seguido de un lavado con agua limpia. Todas las soluciones de lavado, residuos de suelo y reactivo gastado, fueron analizados buscando todos los contaminantes blanco del SARM.

Los resultados globales de las pruebas KPEG se dan en la tabla 5.9. Los análisis muestran que los procesos mencionados fueron muy efectivos para la remoción de los contaminantes volátiles en los 4 SARM. Los valores de eliminación excedieron el 90% en todas las pruebas y en la mayoría de los casos, variaban en un rango del 98 hasta más del 99%. Aunque los balances de materia en general, eran pobres, los datos indican que la mayoría de los volátiles no se afectaban químicamente por el tratamiento y se eliminaban por volatilización. Excepciones notables fueron el 1,2-dicloroetano y el tetracloroetileno, que parecían ser completamente destruidos en el proceso.

Tabla 5.8 Efectividad del KPEG en la reducción porcentual total de contaminantes por grupo en los SARM's^a.

	SARM 1		SARM 2		SARM 3		SARM 4	
	FBA1	PBA2	PBA1	FBA2	FBA1	PBA2	PBA1	PBA2
VOLATILES	99.9	98.3	98.2	96.3	99.5	97.5	99.9	98.1
<u>SEMIVOLATILES</u>								
Antraceno	91.3	96.3	75.6	-10	-490	-1246	96.0	97.0
Pentacloro- fenol	98.1	97.7	91.9	94.5	99.6	97.0	95.8	95.4
INORGANICOS	44.5	-	39.4	-	49.4	-	29.3	-

^a: Medida como análisis total de desperdicios. Un porcentaje negativo en la reducción, aparece cuando la concentración del contaminante tratado, al realizar el análisis químico, es más alto que la del material sin tratar.

FBA= Prueba.

Los resultados de la evaluación para los semivolátiles sólo están disponibles para antraceno y pentaclorofenol. En el caso del pentaclorofenol, los datos indican remoción en rangos de eficiencia que van del 92-99%, aunque los datos del balance de masa indican que no era dechlorado por el KPEG. El antraceno tampoco fue destruido. Los datos de eficiencia en la eliminación de este compuesto son equívocos; en las pruebas para SARM 1 y 4, con concentraciones de antraceno de más de 4000ppm, se encontró que el compuesto fue eliminado (las tasas de eliminación fueron del 91-97%). En las corridas para los SARM's 2 y 3, con niveles mucho más bajos de antraceno (menos de 200ppm), no se observó ninguna eliminación. Esto puede deberse a las limitaciones analíticas asociadas con la recuperación de antraceno en estos niveles de

concentración en el suelo.

El proceso de KPEG tiene un efecto limitado en la eliminación de los contaminantes inorgánicos del SARM. Las reducciones globales de eliminación están en un rango de 29-49%.

5.2.2 Desorción térmica a bajas temperaturas.

La tecnología de desorción térmica a baja temperatura para la eliminación de contaminantes en los SARM's, consistió en 15 pruebas separadas a escala de laboratorio (10 en un horno de charolas y 5 en un horno de tubos). Solamente los SARM's 1 y 2 fueron probados a 150, 350, 550°F por 30min para determinar el efecto de la temperatura sobre la eliminación de los contaminantes. El horno de charolas fue usado como una tecnología base para determinar la eficiencia de la desorción térmica en la eliminación de contaminantes del suelo. El horno de tubos fue usado para proveer datos adicionales acerca de la concentración de contaminantes como un intento para establecer el balance de material en el gas de salida.

La primera serie de 10 pruebas involucraban el uso de un horno de charolas, en las cuales, el SARM 1 y 2 fueron probados a 150 y 350°F (4 pruebas) y 3 veces cada uno a 550°F (6 pruebas). La segunda serie de 5 pruebas, involucro el uso de un horno de tubos para evaluar la naturaleza de los gases de salida (volá-

tilas desorbidos) generados durante el tratamiento térmico. Una prueba para horno de tubos fue llevada a cabo a 150 y 350°F y otras 3 pruebas en el mismo horno fueron llevadas a cabo a 550°F usando solamente SARM 1. Para el horno de charolas, el lecho de suelo que fue calentado, representó la muestra completa que fué analizada. Para el horno de tubos, todos los gases de salida fueron recolectados en una misma muestra y el residuo del suelo fue recolectado como una segunda muestra.

La tabla 5.9 muestra los resultados globales para las pruebas de charolas de SARM 1 y 2. Los estudios mostraron que los volátiles eran retirados eficientemente del suelo por lo menos en un 95% en todas las temperaturas. Los semivolátiles fueron retirados con menor eficiencia a 150 y 350°F, pero estas eficiencias tendían a incrementar con la temperatura de 550°F. El incremento aparente en las concentraciones de los metales en los residuos (como se indica en los valores negativos de la reducción), puede ser un artificio en los datos, debido a las pérdidas de humedad durante el calentamiento; dado que el SARM contenía del 4-17% de humedad antes del tratamiento (ver tabla 5.3), estas pérdidas tendían a producir una tasa más alta de metales en el suelo (es decir, mayor concentración) en el residuo del tratamiento, que resultaba de un aparente (pero no real) incremen-

to en las concentraciones de los metales. Un segundo factor que puede haber contribuido al cambio en la concentración de los metales, puede ser la variación en la capacidad de la matriz para retener los metales tras del calentamiento.

Tabla 5.9 Desorción a baja temperatura-porcentaje global de reducción de contaminantes por grupo a varias temperaturas de prueba y usando un horno de charolas y un tiempo de residencia de 30min^a.

	SARM 1			SARM 2		
	150°F	350°F	550°F	150°F	350°F	550°F
VOLATILES	97.8	99.8	99.8	98.3	95.9	96.0
SEMIVOLATILES	-5.3	41.6	93.6	11.7	74.3	86.3
METALES	-9.3	-12.1	-15.1	5.1	10.2	-7.3

^a: Medida como análisis total de desperdicios. Un porcentaje negativo en la reducción aparece cuando la concentración del contaminante tratado al realizar el análisis químico, es mas alta que la del material sin tratar.

En términos de concentraciones reales de residuos, pueden hacerse las siguientes afirmaciones (ver tabla 5.4 para concentraciones previas al tratamiento):

SARM 1:

a) A 350 y 550°F, todos los volátiles excepto la acetona, fueron reducidos a menos de 1mg/Kg en el residuo tratado; los residuos de acetona del orden de 100ppm permanecieron, aún a altas temperaturas.

b) Para los semivolátiles, antraceno y BEHP, los residuos se mantenían bastante más arriba de 1000mg/Kg a las temperaturas de 150 y 350°F, pero se redujeron a menos de 20mg/Kg a 550°F. Los residuos de pentaclorofenol se mantenían a las temperaturas de

150 y 350°F, reduciéndose solamente en el orden de 100ppm a temperaturas de 550°F.

SARM 2:

a) Al igual que el SARM 1, a 350 y 550°F, todos los volátiles excepto la acetona se redujeron a menos de 1mg/Kg; los residuos de la acetona, del orden de 100mg/Kg, permanecieron a una temperatura de 550°F.

b) Todos los semivolátiles se redujeron al orden de 100mg/Kg a 350°F y a menos de 10mg/Kg a temperaturas de 550°F.

Globalmente, la temperatura de 150°F fue considerada ineficiente, en las condiciones de reacción probadas.

5.2.3 Incineración a alta temperatura.

En este segmento del programa de pruebas, una serie de corridas de incineración a escala piloto fueron realizadas con los SARM's 1 y 2 solamente. Las corridas se realizaron en la planta John Zink en Tulsa, Oklahoma, en un sistema de incineración de horno rotatorio, usando una alimentación nominal de 1000lb/hr. Se prepararon más de 12000lb de cada suelo SARM para las pruebas de quemado, de manera que se corrieron 3 pruebas de 4hs (para un total de 6 corridas de prueba) para cada SARM. Aproximadamente una semana antes del inicio de las pruebas de quemado,

los suelos fueron mandados a John Zink en tambores de acero de 55gal de capacidad cada uno, conteniendo de 500-600lb de SARM 1 ó 2.

Dos corridas por día fueron realizadas en un periodo de 3 días: del 16-18 de Septiembre de 1987. Las corridas 1, 2 y 3 fueron realizadas con SARM 1 (alto contenido de orgánicos, poco metal); y las corridas 4, 5 y 6 fueron realizadas con SARM 2 (bajo contenido de orgánicos, poco metal). Las operaciones del equipo fueron normales a través de cada corrida.

Los datos de operación del proceso que se recolectaron durante cada prueba, muestran que las temperaturas y las tasas de alimentación alcanzadas, estaban razonablemente cercanas a las metas (es decir, 1800°F en el horno, 2000°F en la cámara secundaria de combustión y una tasa de alimentación nominal de 1000lb/hr). El aire se mantuvo con un exceso de cerca del 3% en el horno y cerca del 5% en la cámara secundaria durante ambas pruebas. Las emisiones de O_2 , CO_2 y CO fueron estables a través de todo el tiempo; el CO se mantuvo a menos de 10ppm durante todo el tiempo, excepto en algunos periodos que duraron de 1-5 min y alcanzaron concentraciones de 45 y 90ppm. Un total de 13932lb de SARM 1 y 13460lb de SARM 2, fueron incineradas en el curso de 3 días que involucraron 29hs y 22min de prueba.

La tabla 5.10 presenta los resultados del análisis químico (análisis total de desperdicios) de las cenizas de fondo, recolectadas durante cada corrida (es decir, residuos de SARM). Las muestras analizadas para los semivolátiles y los metales, fueron recolectadas como mezclas en el curso de cada prueba; las muestras analizadas para volátiles, fueron recolectadas como muestras discretas en el principio, a la mitad y al final de cada corrida y mezcladas en el momento del análisis.

Los compuestos volátiles de estireno, tetracloroetileno, clorobenceno y de compuestos semivolátiles, antraceno y pentaclorofenol, no fueron detectados en ninguna de las muestras de cenizas. Se encontraron cantidades detectables de etilbenceno y xileno en las cenizas de ambos SARM's. El compuesto 1,2-diclorobenceno se encontró en las cenizas de SARM 2, pero las cantidades fueron pequeñas (en el rango más bajo de partes por billón, ppb), típicamente a niveles que se encontraban muy cercanos a los límites de detección del método. La acetona se encontró en las muestras de cenizas de todas las corridas para ambos SARM's a niveles significativos que van de 190-790 $\mu\text{g}/\text{Kg}$; estos niveles son de 24-99 veces más altos que el nivel de detección ($8\mu\text{g}/\text{Kg}$).

En promedio, las concentraciones de acetona y ftalato encontrados en las cenizas de SARM 1 son similares a

las encontradas en SARM 2, aunque los niveles de alimentación en el desperdicio de estos compuestos, fue aproximadamente 10 veces más alta en el SARM 1 que en el SARM 2. Esto sugiere contaminación en las muestras o un transporte de contaminantes, por lo que los resultados deben ser interpretados con mucho cuidado. Se encontraron cantidades significativas de ftalato en varios de los recipientes utilizados en el método, aunque el ftalato es un contaminante encontrado comúnmente en análisis de muestras.

Tabla 5.10 Análisis total de desperdicios para cenizas de SARM.

PARAMETRO	LIMITE DE DETECCION DEL METODO	SARM 1			SARM 2		
		C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6
<u>VOLATILES</u>							
(µg/kg)							
Estireno	3.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Etilbenceno	7.0	ND ^a	19	ND	8	ND	13
Xileno	5.0	ND	34	ND	11	6	20
Tetracloroetileno	4.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorobenceno	6.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Acetona	8.0	440	420	630	190	210	790
1,2-dicloroetano- estireno	3.0	ND	ND	ND	ND	5	10
<u>SEMIVOLATILES</u>							
(µg/Kg)							
Antraceno	37	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Bis(2-etilhexil)- ftalato	63	1600	540	740	950	710	1300
Pentaclorofenol	370	ND	ND	ND	ND	ND	ND

PARAMETRO	LIMITE DE DETECCION DEL METODO	SARM 1			SARM 2		
		C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6
<u>METALES</u> (mg/Kg)							
Plomo	4.2	56	98	107	146	75	88
Zinc	0.12	217	227	250	252	199	237
Cadmio	0.12	<0.2	<0.2	<0.2	0.2	<0.2	<0.2
Arsénico	0.04	38	36	44	46	39	37
Cobre	0.42	111	132	139	125	106	162
Níquel	0.30	12	15	11	12	9.1	12
Cromo	0.30	10	14	12	12	7	10

VOLATILES PIO's
(µg/Kg)

2-butano	25	35	ND	ND	14 ^b	ND	ND
Clorometileno	2.8	2.9	5.4	4.2	ND	ND	ND
2-cloroetilvinil-éter	5.0	70	ND	ND	ND	ND	ND

a: ND= No Detectado.

b: Valor estimado, < al límite de detección del método.

C= Corrida.

Los datos de metales en las muestras de cenizas también son interesantes. Previamente a las pruebas, la mayoría de las concentraciones de metales en las cenizas se esperaban muy elevadas comparadas con aquellas en el desperdicio de alimentación, dados los efectos combinados de la retención de metales en las cenizas y las pérdidas de agua y orgánicas de la alimentación durante el proceso de incineración. Los niveles de Cd en las cenizas se esperaban muy bajos, como resultado de la volatilización del metal en el horno a la temperatura más alta de operación, de 1800°F. Como se esperaba, los niveles de Cd en las cenizas fueron bastante bajos, al menos el 99.9% más bajos que los niveles de la alimentación del desperdicio. De forma sorprendente, todos los otros niveles

de metales pesados fueron también menores en las cenizas (es decir, del orden del 50-80% más bajo) que en desperdicio de alimentación; esto indica una significativa volatilización, o quizá una condensación o que se adhirieron a las paredes refractarias del horno. Por otra parte, los niveles de As en las cenizas fueron más del doble que aquellas en la alimentación a través de la tabla.

Estas pruebas de incineración quedaron muy bien con los requerimientos para la emisión de la RCRA para la incineración de desperdicios peligrosos. Las muestras de los gases de salida recolectados durante las pruebas de incineración del SARM 1 y 2, revelaron lo siguiente:

- a) Las concentraciones corregidas de las partículas para el 7% de O₂ se encontraron más abajo del límite permisible de la RCRA de 0.08 g/ft³ estándar para cada tipo de SARM.
- b) Las tasas de emisión de HCl medidas en lb/hr fueron considerablemente menores que la tasa permisible de la RCRA de 4.0 lb/hr para cada tipo de SARM.
- c) Las concentraciones promedio de los gases de salida de CO fueron menores a 23ppm durante todas las pruebas.
- d) El estándar de eficiencia de eliminación y

destrucción (DRE) del 99.99% se alcanzó para todos los compuestos volátiles en cada SARM. Los datos de DRE para los semivolátiles muestran que el antraceno fue efectivamente destruido, ya que la cantidad de cada emisión era menor al límite del método de detección y los DRE resultantes fueron superiores al 99.99%. Los datos del DRE para bis(2-etilhexil)ftalato, mostraron que solamente 3 de 6 muestras en las corridas llegaron hasta el criterio del 99.99%. La contaminación de alguna de las muestras a nivel de piso, pudo haber sido responsable de los pobres DRE para las otras tres corridas.

5.2.4 Solidificación-Estabilización.

Este proyecto evalúa la actuación de la solidificación como un medio de tratamiento de los suelos SARM. Estas pruebas fueron conducidas en los 4 SARM's empleando tres agentes de solidificación de uso común: cemento Portland (tipo I), polvo de quemadores de CaO y una mezcla de 50:50 en peso de CaO y cenizas. A 7, 14, 21 y 28 días tras de la mezcla de SARM's con los unidores, muestras del material solidificado se sujetaron a pruebas de esfuerzo de compresibilidad no confiada (UCS). Las muestras alcanzaron un UCS mínimo más alto a 50 psi y algunas mostraron los más altos UCS por debajo de los 50 psi, tras de 14 y 28 días fueron sujetos a un análisis de desperdicios totales y TCLP.

Los resultados de las pruebas muestran que el UCS tendía a incrementarse con el tiempo al irse "curando" las muestras. El cemento Portland producía los compuestos más duros, fuertes y más consistentes, seguido por el polvo de hornos y por el CaO junto con cenizas. Las muestras de CaO y cenizas requirieron de varias semanas de curado antes de que se encontraran adecuadas. La cantidad de humedad en los SARM's parecía ser un factor importante en la solidificación de los suelos. La salida de gases de los compuestos volátiles de las muestras estabilizadas, ocurría durante el mezclado y continuaba durante todo el periodo de curamiento.

La tabla 5.11 presenta un resumen global de las muestras a los 28 días, cuando se analizaron para TCLP y TWA. Los porcentajes de reducción en los valores de esta tabla, representan la cantidad total de contaminantes encontrados en las muestras de suelo no tratado (o extracto TCLP) menos la cantidad total de contaminantes encontrados en la muestra estabilizada (o extracto TCLP) divididos entre la cantidad de suelo no tratada (extracto TCLP), multiplicado por 100 para dar %. Los datos han sido ajustados para tomar en cuenta el volumen del suelo y la concentración de contaminantes, causados por los unidores.

Los resultados son fallidos, indicando deficiencias

en el tratamiento. Los volátiles en los SARM's fueron reducidos, pero las reducciones se atribuyen principalmente a pérdidas por volatilización (salida de gases) durante el mezclado y el curado, más que por la unión con la matriz estabilizadora. Los metales prevalecieron menos en la muestra tratada de TWA y TCLP, lo que indica una movilidad reducida tras del proceso de estabilización-solidificación. Las reducciones porcentuales algunas veces excedieron el 90%, aunque generalmente, tendían a ir de un rango de 0-20% y hasta el 60 o 75%. Globalmente, el polvo de hornos y la mezcla de CaO-cenizas produjeron los mejores resultados en la reducción de contaminantes.

Tabla 5.11 Resumen de la efectividad de los agentes de estabilización-solidificación para un periodo de curado de 28 días (% de reducción)^a.

	SARM 1				SARM 2				SARM 3				SARM 4			
	PC ^b	KD ^c	L/FA ^d	PC	KD	L/FA	PC	KD	L/FA	PC	KD	L/FA	PC	KD	L/FA	
TCLP																
VOLA-TILES	73.9	97.6	75.8	42.2	82.0	88.0	68.3	93.6	90.3	-45	77.5	73.7				
SEMI-VOLA-TILES	67.2	98.8	96.5	53.8	68.5	72.8	47.0	82.2	54.8	-139	57.2	88.6				
INOR-GANI->COS	82.1	75.0	92.3	83.0	71.2	92.1	99.4	83.7	54.8	85.3	66.4	68.3				
TWA																
VOLA-TILES	-	98.5	83.7	86.9	99.7	97.0	76.9	98.1	92.0	58.5	95.3	83.4				
SEMI-VOLA-TILES	-	87.7	80.2	53.1	38.0	27.5	-101	-37.5	-32.2	24.2	28.3	47.9				
INOR-GANI->COS	-	43.8	56.6	13.6	9.7	28.1	28.5	73.2	82.3	32.3	60.5	73.9				

a; El porcentaje negativo en la reducción, se presenta cuando el análisis de material tratado (o extracto del residuo tratado) produce ó tiene mayor concentración de contaminantes que el material no tratado.

b; PC= Cemento Portland.

c; KD= Polvo de horno.

d; L/FA= CaO y cenizas.

Un resumen en el orden de efectividad para cada tecnología de tratamiento se presenta en la tabla 5.12. Las tecnologías térmicas, efectivamente reducen las fracciones orgánicas (>99.6%) cuando se miden por TWA. El tratamiento químico (KPEG) opera sobre la fracción semivolátil, con una eficiencia en la reducción > 90%. Más del 98% de los compuestos orgánicos volátiles fueron eliminados, debido principalmente a la volatilización durante las pruebas corridas. El lavado de suelos fue el mejor en la reducción de metales en todos los SARM's, teniendo un promedio del 93%. El lavado de suelos también fue muy efectivo en la reducción de compuestos semi-volátiles teniendo un promedio más o menos del 87% y de volátiles del 99%. La estabilización generalmente estuvo por debajo de las otras tecnologías (como se esperaba) dado que no remueve ningún metal, sino que sólo los inmoviliza. Para esta tecnología resultó ser más confiable el TCLP que el TWA.

Tabla 5.12 Resumen global de eficiencias de los tratamientos en la fase I.

VOLATILES

SARM 1 ACO, BCM		SARM 2 BCO, BCM		SARM 3 BCO, ACM		SARM 4 ACO, ACM	
% Reducido		% Reducido		% Reducido		% Reducido	
Incinera- cion	>99.99	Incinera- cion	>99.98	LS, >2mm, A	>99.90	TQ, KPEG 1	99.98
LS, >2mm, A	>99.99	LS, TF, A	>99.90	LS, >2mm, Q	99.90	LS, >2mm, A	99.90
TQ, KPEG 1	99.96	LS, TF, Q	>99.70	TQ, KPEG 1	99.50	LS, >2mm, Q	>99.90
LS, >2mm, S	99.82	LS, TF, S	99.70	LS, 2mm- 250µm, A	99.30	LS, >2mm, S	>99.90
LS, 2mm- 250µm, S	99.80	SPH, 28 dias	99.70	LS, 2mm- 250µm, Q	99.00	LS, 2mm- 250µm, S	>99.70
LS, 2mm- 250µm, A	99.80	DT, 150°F	98.70	SPH, 28 dias	98.10	LS, 2mm- 250µm, Q	>99.70
DT, 350°F	99.79	TQ, KPEG 1	98.20	TQ, KPEG 2	97.60	TQ, KPEG 2	98.10
DT, 550°F	99.78	SCaO	97.00	LS, <250µm, Q	98.20	SPH, 28 dias	95.30
SPH, 28 dias	98.50	TQ, KPEG 2	96.30	SCaO, 28 dias	92.00	LS, <250µm, Q	81.80
TQ, KPEG 2	98.30	DT, 500°F	96.17	LS, <250µm, A	86.70	LS, 2mm- 250µm, A	>99.70

SEMIVOLATILES

SARM 1 ACO, BCM		SARM 2 BCO, BCM		SARM 3 BCO, ACM		SARM 4 ACO, ACM	
% Reducido		% Reducido		% Reducido		% Reducido	
Incinera- cion	>99.95	Incinera- cion	>99.87	TQ, KPEG 1	99.60	LS, >2mm, S	98.30
LS, >2mm, S	>99.80	LS, >2mm, A	93.90	TQ, KPEG 2	99.00	LS, >2mm, Q	97.80
LS, >2mm, A	97.90	LS, >2mm, S	95.50	LS, >2mm, Q	96.40	TQ, KPEG 2	96.20
TQ, KPEG 2	97.90	LS, >2mm, Q	90.10	LS, >2mm, A	94.80	TQ, KPEG 1	92.90
TQ, KPEG 1	95.60	DT, 350°F	88.73	SCaO, 28 dias	47.90	DT, 250°F	94.60
DT, 250°F	94.60	TQ, KPEG 1	83.80	LS, 2mm- 250µm, Q	32.30	LS, 2mm- 250µm, S	39.40
LS, 2mm- 250µm, S	82.30	LS, 2mm- 250µm, S	67.50	LS, 2mm- 250µm, A	22.70	SPH, 28 dias	28.30
SCaO	60.20	LS, 2mm- 250µm, A	22.70	LS, <250µm, A	59.70	TQ, KPEG 2	42.30
SPH	80.20	LS, 2mm- 250µm, Q	47.30				

METALES

SARM 1 ACO, BCM % Re- ducido		SARM 2 BCO, BCM % Re- ducido		SARM 3 BCO, ACM % Re- ducido		SARM 4 ACO, ACM % Re- ducido	
LS, >2mm, A	92.20	LS, >2mm, A	96.70	LS, 2mm- 250µm, Q	98.40	LS, >2mm, S	98.40
LS, >2mm, S	91.50	LS, >2mm, Q	95.90	LS, 2mm- 250µm, Q	98.40	LS, >2mm, Q	98.10
LS, 2mm- 250µm, A	81.60	LS, >2mm, S	95.70	LS, 2mm- 250µm, A	98.00	LS, >2mm, A	97.10
LS, 2mm- 250µm, S	75.50	LS, 2mm- 250µm, Q	91.60	LS, 2mm- 250µm, A	96.40	LS, 2mm- 250µm, S	91.80
SCaO, 28 días	56.60	LS, 2mm- 250µm, S	85.10	SCaO	82.30	LS, 2mm- 250µm, A	90.70
SPH, 28 días	40.20	LS, 2mm- 250µm, A	82.70	LS, <250µm, Q	78.20	SCaO	75.90
Incineración	38.20	Incineración	64.30	SPH, 28 días	73.20	SPH	60.50
		TQ, RFEG 1	39.40	TQ, RFEG 1	49.40		

ACO= Alto Contenido de Orgánicos. BCO= Bajo Contenido de Orgánicos. ACM= Alto Contenido de Metales. BCM= Bajo Contenido de Metales.

LS= Lavado de suelos, A= Agua, S= Surfactante, Q= Quelante.

TF= Todas las Fracciones

DI= Desorción Térmica a baja temperatura

SPH= Solidificación con Polvos de Horno.

SCaO= Solidificación CaO

VI. Conclusiones

En conclusión, puede decirse que el impacto sobre el medio ambiente causado por el N_2 y el P está limitado a la influencia que ellos presentan sobre la eutroficación de las aguas superficiales. El N_2 también puede provocar peligros directos a la Salud Humana en ciertas condiciones. Muchos de los suelos poseen grandes capacidades de almacenamiento de fosfatos, pudiéndose utilizar en sistemas de disposición de aguas de desperdicios y efluentes primarios o secundarios de Plantas de Tratamiento de Aguas. La situación con el N_2 es diferente, ya que debe balancearse su eliminación por vía de cosechas y/o denitrificación por lechadas para evitar concentraciones muy altas del elemento en capas profundas del suelo y que alcancen niveles no deseados.

Por otra parte, la contaminación ocasionada por el aumento de metales pesados provoca una disminución en la producción agrícola, así como problemas en la ganadería debido a la acumulación de estos contaminantes en los forrajes, también puede llegar a causar algunas enfermedades (de hecho las causa) en el hombre ya que estos llegan a él en los alimentos y el agua que consume. Los metales pesados después de ser introducidos al suelo por diferentes vías, mediante lechadas naturales y debido a su movilidad, pueden alcanzar las aguas subterráneas.

Una de las formas de disminuir la movilidad es la quelación mediante la aplicación de EDTA, produciendo complejos que

pueden ser degradados por algunos microorganismos.

La acumulación de plaguicidas en el suelo causa disfunción en el mismo, ya que las trazas persisten por largo tiempo, siendo la mayoría de ellos difícilmente degradables. El plaguicida más problemático es el DDT, ya que su degradación a DDD o DDE por los diferentes mecanismos y microorganismos puede llegar a tardar varios años. La persistencia de los plaguicidas se debe a la gran cantidad de estos que se utilizan y a sus características intrínsecas.

Otra fuente de contaminación del suelo es la disposición de desechos sólidos tanto domésticos como industriales, en los que, al descomponerse la materia orgánica, es asimilada por el suelo y trasladada hasta aguas superficiales, así como la presencia de desechos no degradables de características altamente tóxicas.

Afortunadamente este problema de contaminación de suelos ha empezado a ser atacado y se han obtenido resultados bastante favorables, pues como se mostró, los métodos de tratamiento de contaminantes resultaron ser muy eficientes en la eliminación de las sustancias tratadas. Estas eficiencias resultaron ser del orden del 99% en la mayoría de los casos.

Por lo anterior se espera que este trabajo colabore en alguna medida para concientizar, ya que no sólo se contamina

el aire y el agua, sino que también el suelo es contaminado por su uso irracional como un gran almacén de desperdicios sin medir las consecuencias que esto trae consigo.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. Ann Arbor. Science, Pub. Recycling and Disposal of Soil Wastes. 1980. Pp. 10-16.
2. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 1980-1988.
3. Bolt G.H., M.G.M. Bruggenwert. Soil Chemistry. A Basic Elements. Pp. 192-263.
4. Cámara Nacional de la Industria de la Transformación. Metodología de Investigación y Evaluación de las contaminaciónes de Suelo. México, D.F., pp. 5-23.
5. David E. G. Irvine and Brian Knights. Pollution and the use of Chemical in Agriculture. Based on the proceedings of A Symposium held at the Polytechnic of North London. pp. 65-70, 82-90.
6. D.J. Greenland, M.A.B. Hayes. The Chemistry of Soil Processes, pp. 33-35, 143-145.
7. Environmental Science and Technology. 1980-1988.
8. Environmental Soil Technology of Contamination. 1982-1988.
9. Esser, H.O., Dupuis G., Marco G.J. and Vogel C. 1975 In Herbicides. Vol. I, pp. 129-208.
10. Edward H. Rabin, Mortimer D. Schwartz. The Pollution Crisis Official Documents. Vol. II, pp. 628-630.

11. FAO. La Degradacion de la Tierra., pp. 156-158.
12. Flashinski S.J., Liechtenstein E.P. Can. J. Microbiol., pp. 871-875.
13. Gish C.D. Pestic. Monit., pp. 241-252.
14. Golab T., Amundson M.E. Environ. Qual. Safety Suppl. pp. 258-261.
15. Golab T., Bishop C.E., Donoho A.L. Pestic. Biochem. Physiol., pp 196-204.
16. Hessling, J., Esposito P, Locke B.B. Results of Treatment Evaluations of Contaminated Soils. Aug. 1988
17. Hamaker J.W., Goring C.I..Organic Chemicals in the Soil Environment, pp. 253-303.
18. Harris C.R., Chapman R.A., Miles J.W.R. Environ. Sc. Health, pp. 163-177
19. Harris C.R., Sans W.W. Pestic. Monit., p. 182-185.
20. Helling C.S., Krivonak A.E. Agric. Food Chem., pp. 1164-1172
21. Herbert F Lund, Industrial Pollution Control Handbook, pp. 1740-1752.
22. Hill J.AR., Kaufman G.G., Still G.D. Bond and Conjugated Pesticide Residues, pp. 358-361.

23. Hiltbold A.E., Guenz W.D. Pesticides in Soil and Water. Soil Sci., pp. 203-222.
24. International Programme on Chemical Safety. Criterios de Salud Ambiental. 1978, pp. 43-46, 64-65. 1979, pp. 23-27. 1981 pp. 25-28, 33-39.
25. Irving N Sax. Industrial Pollution, pp. 528-592.
26. Kaufman D.D., Kaufman G.G., Still G.D. Bound and Conjugated Pesticide Residues, pp. 1-10.
27. Kearney P.C. Organic Pesticides in the Environment. Adv. Chem., pp. 250-262.
28. Kearney P.C., Kaufman D.D., Still G.G. Bound and Conjugated Pesticide Residues. ACS Symp. Pp 378-382.
29. Kearney P.C., Nash R.G., Isensee A.R. Chemical Fallout: Current research on Persistence on Pesticides, pp. 54-67.
30. Khan S.V., Hamilton H.A., Hoghe. Pestic. Sci., pp. 553-558.
31. Khan Shahamat V. Pesticides in the Soil Environment, pp. 437-444.
32. Leeper, Geoffrey Wintrop. Managing the Heavy Metals on the Land, pp. 9-32.
33. Liechtstein E.P. Pesticide Chemistry Proceedings. 2nd International IUPAC Congress. Vol VI.

34. Liechtestein E.P., Katan J., Anderegg B.N. Agric. Food Chem. pp. 43-47.
35. Mexico Subdireccion de Agrologia. La Degradación de la Tierra.
36. Menzer R.E., Fontanilla E.L., Ditman L.P. Environ., Contam. Toxicol., pp. 1-5.
37. Miles J.R.W. Agric. Food Chem., pp. 620-622.
38. Miles J.R.W., Harris C.R., Environ. Sci. Health, pp. 199-202
39. Moriarty F. Organochlorine Insecticides: Persistent Organic Pollutants, pp. 32-51.
40. Nash R.G., Guenzi W.D. Pesticides in Soil and Water. Soil Sci. Soc. Amer. Inc., pp. 257-313.
41. Owen R.B. Jr., Dimond J.B., Getchell A.S. Environ. Qual., pp. 359-360.
42. Pollution Abstracts. 1980-Junio 1990
43. Paul N. Cheremisinoff. Environmental Assessment. Impact Statement Handbook.
44. Paul N. Cheremisinoff, Kenneth A. Gisiello. Lechate From Hazardous Waste Sites, pp. 262-270.
45. Primer Congreso Ambiental. San José de Costa Rica. Catálogo ECO. Control de la Contaminación Ambiental Integrado, Aire, Agua, Suelo.

46. Probst G.W., Golab T., Herberg R.J. Agric Food chem. pp. 592-599.
47. Subdirección del Impacto Ambiental. Manual del Factor Ambiental/ SARH. Mexico. 1982.
48. Saha J.G., Sumner A.K. Pestic. Monit., pp. 28-31.
49. Sheets T.J. Agriculture and the Quality of Our Environment, pp. 20-22.
50. Sheets T.J. Residue rev., pp. 287-310
51. Smith R.A., Belles W.S., Shen K.W., Woods W.G. Pestic. Biochem. Physiol., p. 278.
52. Steevens D.R., Walsh L.M., Keeney D.R. Pest. Mon., pp. 89-90
53. Thompson A.R., Edwards C.A. Environmental Pollution by Pesticides. Plenum Press. Pp. 87-133.
54. U.S. Environmental Protection Agency. 1975. Fed. Regist., 40(123), 26802.
55. Viswanathau R., Schaunert I., Kohli J., Klein W., Korte F. Environ. Sci. Health, pp 243-259.
56. Walker A., Smith A.E. Pestic. Sci., pp. 151-157.
57. Williams I.H., Brown M.J. Agric. Food Chem., pp. 130-132.