

03095



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**INSTITUTO DE GEOLOGÍA,  
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**SORCIÓN DE METALES PESADOS EN  
SUELOS ACONDICIONADOS CON RESIDUOS  
ORGÁNICOS**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
( G E O L O G Í A A M B I E N T A L )

**P R E S E N T A**  
**M. EN C. ROCIO VACA PAULÍN**

**DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. MARÍA VICENTA ESTELLER ALBERICH**

m. 341213

2005



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo reseccional.

NOMBRE: Accia Vaca Paulin

FECHA: 21 de Febrero de 2005

FIRMA: 

## DEDICATORIAS

A mamá con especial cariño y admiración, de la que tengo que aprender su gran fortaleza y nobleza. Te quiero.

A ti, que desde donde estés, segura estoy compartes estos logros conmigo y me seguirás acompañando. Te extraño†

A mis hermanas y hermano por su apoyo incondicional.

En especial a Alfonso, por comprender que esto es importante en mi vida y por apoyarme incondicionalmente en mi formación. A Oscar que con su pronta llegada llenará ese vacío y esos sueños con su amor. Gracias a ambos por caminar a mi lado y compartir ilusiones, amor, esperanza... y vida.

El desierto es bello... No se ve nada. No se oye nada. Y sin embargo, algo resplandece en el silencio...

T.S

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a todos aquellos que colaboraron en la realización de este trabajo de investigación:

Al Dr. Flores, Dra. Siebe, Dra. Cram, Dr. Lugo, Dr. Carrillo, Dra. Castorena, Dr. Almendros y Dra. Esteller; por sus comentarios y experiencia compartida para mejorar este trabajo.

Al Instituto de Geología, UNAM le agradezco el apoyo brindado en los estudio de Doctorado.

A la Facultad de Ciencias, UAEMéx., por las facilidades otorgadas para la realización del trabajo experimental.

A mis amigos del Laboratorio de Edafología y Ambiente de la Facultad de Ciencias, UAEMéx., y en especial a Elda, por su gran apoyo otorgado a lo largo de mis estudios.

A todos aquellos que me apoyaron y ayudaron para que saliera adelante esta etapa.

ÍNDICE	Pág.
<b>RESUMEN</b>	i
<b>INTRODUCCIÓN</b>	iii
<b>1. OBJETIVOS</b>	
1.1. OBJETIVOS GENERALES	1
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	1
<b>2. HIPÓTESIS</b>	2
<b>3. AGUAS RESIDUALES Y SU TRATAMIENTO</b>	
3.1. AGUAS RESIDUALES	
3.1.1. Fuentes de aguas residuales	3
3.1.2. Plantas de tratamiento de aguas residuales	3
3.1.3. Tratamiento de las aguas residuales	4
3.2. LODOS RESIDUALES	6
3.2.1. Confinamiento final de los lodos residuales	7
3.3. COMPOSTA	
3.3.1. Composteo de lodos	10
3.3.2. Tipos de composteo	12
3.3.3. Transformación de la materia orgánica	13
3.3.4. Importancia de la composta	15
<b>4. METALES PESADOS</b>	
4.1. GENERALIDADES	16
4.2. MOVILIDAD Y DISPONIBILIDAD DE METALES PESADOS	
4.2.1. Factores químicos que afectan la movilidad y disponibilidad de metales	19
4.2.1.1. Intemperismo	19
4.2.1.2. Disolución/precipitación, solubilidad e iones libres en solución	20
4.2.1.3. Intercambio iónico, adsorción y quimisorción	22
4.2.1.4. Proceso de sorción y desorción	26
4.2.1.5. Complejación orgánica y quelatación	29
4.2.1.6. Movilización, lixiviación y transporte	30
4.3. METALES PESADOS	
4.3.1. Cadmio	31
4.3.2. Cobre	32
4.3.3. Plomo	32
4.3.4. Zinc	33

<b>5. FRACCIONAMIENTO DE METALES PESADOS</b>	
5.1. GENERALIDADES	34
5.1.1. Limitaciones de la extracción secuencial	36
5.2. FRACCIONES	37
5.2.1. Fracción intercambiable	38
5.2.2. Fracción soluble ácida	39
5.2.3. Fracción ligada a óxidos de manganeso y de hierro	39
5.2.4. Fracción orgánica y sulfuros	41
5.2.5. Fracción residual	42
<b>6. SORCIÓN DE METALES PESADOS</b>	
6.1. TEORÍA DE LA SORCIÓN	44
6.2. LOS MATERIALES CAMBIADORES EN SUELOS Y LA DOBLE CAPA DIFUSA	47
6.2.1. Teoría de la doble capa difusa	50
6.3. MODELOS DE ADSORCIÓN	52
6.3.1. Isotermas de adsorción	53
6.3.1.1. Isoterma de Langmuir	57
6.3.1.2. La ecuación de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller (BET)	59
6.3.1.3. Modelo de Freundlich	59
6.4. SORCIÓN DE IONES METÁLICOS	
6.4.1. Generalidades	60
6.4.2. Adsorción con ligandos complejantes inorgánicos y orgánicos	65
6.4.3. Sorción e interacción de metales pesados	
6.4.3.1. Experimentos en Batch e isotermas de sorción para metales pesados	72
6.4.3.2. Zinc	75
6.4.3.3. Plomo	76
6.4.3.4. Cadmio	77
6.4.3.5. Cobre	79
6.4.3.6. Interacciones entre metales	80
<b>7. MATERIA ORGÁNICA</b>	
7.1. DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LA MATERIA ORGÁNICA	
7.1.1. Conceptos	83
7.1.2. Origen e importancia de la materia orgánica	84
7.2. EXTRACCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA	85
7.2.1. Estructura y propiedades de las sustancias húmicas	88
7.2.2. Origen y formación de las sustancias húmicas	90
7.3. INTERACCIÓN MATERIA ORGÁNICA – METALES PESADOS	93
<b>8. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
8.1. MUESTREO	

8.1.1. Suelo	95
8.1.2. Lodo residual (Lr) y composta (CLr)	96
8.1.3. Suelo acondicionado y sin acondicionar	97
8.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO	98
8.2.1. Análisis de Rutina	98
8.2.2. Extracción y caracterización de la materia orgánica soluble y ácidos húmicos	99
8.2.3. Isotermas de sorción	100
8.2.4. Extracción secuencial	103
8.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO	104
<b>9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>105</b>
9.1. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS SUSTRATOS EN ESTUDIO	
9.1.1. Propiedades químicas del suelo, lodo residual y composta	105
9.1.2. Metales pesados totales en suelo, lodo residual y composta	106
9.1.3. Propiedades químicas del suelo acondicionado	109
9.1.4. Discusión	110
9.1.5. Conclusiones	114
9.2. MATERIA ORGÁNICA	115
9.2.1. Estudios de Espectrofotometría de la materia orgánica	
9.2.1.1. Espectrofotometría visible	115
9.2.1.1.1. Discusión	116
9.2.1.2. Espectrofotometría de infrarrojo	119
9.2.1.2.1. Densidades ópticas	119
9.2.1.2.1.1. Discusión	132
9.2.1.2.2. Densidades ópticas relativas (DORs)	134
9.2.1.2.2.1. Discusión	136
9.2.2. Conclusiones	138
9.3. ISOTERMAS DE SORCIÓN	140
9.3.1. Sistema monometálico	
9.3.1.1. Cobre	140
9.3.1.2. Plomo	143
9.3.1.3. Zinc	148
9.3.1.4. Cadmio	147
9.3.1.5. Discusión	148
9.3.1.6. Conclusiones	163
9.3.2. Sistema bimetálico	
9.3.2.1. Sorción de Cu en sistema competitivo	165
9.3.2.1.1. Competencia con Cd	165
9.3.2.1.2. Competencia con Pb	167
9.3.2.1.3. Competencia con Zn	171
9.3.2.2. Sorción de Pb en sistema competitivo	173
9.3.2.2.1. Competencia con Cu	174
9.3.2.2.2. Competencia con Zn	175
9.3.2.2.3. Competencia con Cd	176
9.3.2.3. Sorción de Zn en sistema competitivo	178
9.3.2.3.1. Competencia con Cu	178

9.3.2.3.2. Competencia con Pb	180
9.3.2.3.3. Competencia con Cd	182
9.3.2.4. Sorción de Cd en sistema competitivo	184
9.3.2.4.1. Competencia con Cu, Pb y Zn	186
9.3.2.5. Discusión	187
9.3.2.6. Conclusiones	195
9.4. FRACCIONAMIENTO QUÍMICO	197
9.4.1. Cobre	197
9.4.2. Plomo	198
9.4.3. Zinc	199
9.4.4. Cadmio	199
9.4.5. Discusión	202
9.4.6. Conclusiones	212
<b>10. DISCUSIÓN GENERAL</b>	213
<b>11. CONCLUSIONES</b>	222
<b>12. REFERENCIAS</b>	224
<b>13. ANEXOS</b>	
<b>Anexo 1.</b> Concentración de Cu inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema metálico simple.	235
<b>Anexo 2.</b> Concentración de Pb inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema metálico simple.	236
<b>Anexo 3.</b> Concentración de Zn inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema metálico simple.	237
<b>Anexo 4.</b> Concentración de Cd inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema metálico simple.	238
<b>Anexo 5.</b> Concentración de Cu inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema de competencia.	239
<b>Anexo 6.</b> Concentración de Pb inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema de competencia.	240
<b>Anexo 7.</b> Concentración de Zn inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema de competencia.	241
<b>Anexo 8.</b> Concentración de Cd inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema de competencia.	242

<b>Anexo 9.</b> Concentración de Cd, Cu, Pb y Zn en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta, al adicionar una concentración metálica baja.	243
<b>Anexo 10.</b> Concentración de Cd, Cu, Pb y Zn en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta, al adicionar una concentración metálica alta.	244
<b>Anexo 10.</b> Difractogramas de suelo a 0-15 y 15-30 cm de profundidad.	245

## ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de metales y ligandos de acuerdo a Pearson (1963 y 1967)	16
<b>Tabla 2.</b> Presencia de metales pesados en minerales primarios (Sposito, 1989)	18
<b>Tabla 3.</b> Elementos coprecipitados con minerales secundarios y materia orgánica (Sposito, 1989).	19
<b>Tabla 4.</b> Movilidad de elementos traza en distintos ambientes (Kabata-Pendias y Pendias, 1992)	23
<b>Tabla 5.</b> Afinidad de metales pesados en componentes de suelo (Ross, 1994).	26
<b>Tabla 6.</b> Valencia ( <i>Z</i> ), número de coordinación ( <i>NC</i> ) y radio iónico ( <i>R</i> ) de cationes metálicos (Sposito, 1989).	64
<b>Tabla 7.</b> Constantes de estabilidad expresadas como log <i>K</i> de complejos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).	70
<b>Tabla 8.</b> Límites de detección y cuantificación (mg kg <sup>-1</sup> ) para la concentración total de Cd, Cu, Pb y Zn.	99
<b>Tabla 9.</b> Límites de detección y cuantificación (mg kg <sup>-1</sup> ) para la concentración total de Cd, Cu, Pb y Zn en el sistema simple (Ss) y en competencia (Cs).	101
<b>Tabla 10.</b> Límites de detección y cuantificación (mg kg <sup>-1</sup> ) para la concentración de Cd, Cu, Pb y Zn en las diferentes fracciones químicas.	104
<b>Tabla 11.</b> Características químicas del suelo, lodo residual y composta	106
<b>Tabla 12.</b> Fases cristalinas del suelo identificadas por medio de DRX.	106
<b>Tabla 13.</b> Límites máximos permisibles para metales pesados en lodos residuales (mg kg <sup>-1</sup> ; p.s)	107
<b>Tabla 14.</b> Valores permisibles de metales pesados en suelo (mg kg <sup>-1</sup> ) (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).	107
<b>Tabla 15.</b> Propiedades químicas del suelo acondicionado con lodo residual y suelo acondicionado con composta	109
<b>Tabla 16.</b> Relación E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> de la materia orgánica soluble	115
<b>Tabla 17.</b> Densidades ópticas relativas de las principales bandas de los espectros infrarrojos de muestras de materia orgánica soluble del suelo, lodo residual, composta y suelo acondicionado respecto a C-H alifático (2920 cm <sup>-1</sup> ).	136
<b>Tabla 18.</b> Densidades ópticas relativas de las principales bandas de los espectros infrarrojos de los ácidos húmicos del suelo y suelo acondicionado respecto a C-H alifático (2920 cm <sup>-1</sup> ) y a C-H aromático (1510 cm <sup>-1</sup> )	136
<b>Tabla 19.</b> Constantes de las ecuaciones lineal, Langmuir y Freundlich en la sorción de Cu en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta.	143
<b>Tabla 20.</b> Constantes de la ecuación de Langmuir en la sorción de Zn en suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.	147
<b>Tabla 21.</b> Valores de correlación entre las constantes de los modelos de sorción con parámetros químicos así como con componentes de la materia orgánica soluble y ácidos húmicos del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.	152

<b>Tabla 22.</b> Secuencia de afinidad de los metales divalentes en base a diversas propiedades del metal.	192
<b>Tabla 23.</b> Factor de movilidad de metales pesados en suelo y suelo acondicionado con lodo residual o composta bajo una concentración alta y baja de metal añadido.	219

ÍNDICE DE FIGURAS	Pág.
<b>Figura 1.</b> Distribución de los elementos en la tabla periódica de elementos	17
<b>Figura 2.</b> Conducta de la adsorción y precipitación de metales pesados, cationes y aniones en función del pH.	22
<b>Figura 3.</b> Especies de hidrólisis de $\text{Cd}^{+2}$ en equilibrio con Cd-suelo o $\text{CdCO}_3$ (octavita) a 0.003 atm de $\text{CO}_2$ (Lindsay, 1979).	24
<b>Figura 4.</b> Sorción de metales pesados en óxidos amorfos de hierro y aluminio en función del pH (Ross, 1994).	25
<b>Figura 5.</b> Clasificación de elementos con base en su valencia y radio iónico (Ross, 1994).	27
<b>Figura 6.</b> Distribución esquemática de la doble capa difusa; (a) de las concentraciones aniónicas y catiónicas, (b) que rodean al complejo de cambio (Fassbender y Bornemisza, 1987).	49
<b>Figura 7.</b> Distribución de cationes y aniones monovalentes cerca de la superficie de una partícula de montmorillonita típica de acuerdo con el modelo de Helmholtz (Bohn et al., 1993).	49
<b>Figura 8.</b> Distribución de cationes lejos de una superficie de suelo cargada negativamente a dos concentraciones de cationes, sin tomar en cuenta los efectos de los aniones. La capacidad de intercambio catiónico es proporcional al área existente entre las curvas y sus correspondientes líneas discontinuas (Bohn et al., 1993).	50
<b>Figura 9.</b> Isotermas de adsorción; (a) tipo I (isoterma de Langmuir), (b) tipo II, (c) tipo III, (d) tipo IV, (e) tipo V (Sposito, 1989).	56
<b>Figura 10.</b> Isoterma de Freundlich	60
<b>Figura 11.</b> Efectos generales de los ligandos complejantes, en la adsorción de cationes metálicos por el suelo (Sposito, 1989).	66
<b>Figura 12.</b> Interacciones de elementos traza dentro de la planta y contiguo a la raíz	81
<b>Figura 13.</b> Concentración total de metales pesados ( $\text{mg kg}^{-1}$ ); (a) cadmio, (b) cobre, (c) plomo, (d) zinc.	108
<b>Figura 14.</b> Relación $E_4/E_6$ de ácidos húmicos	115
<b>Figura 15.</b> Espectro de infrarrojo de la materia orgánica soluble; (a) lodo residual, (b) composta.	121
<b>Figura 16.</b> Espectro de infrarrojo de la materia orgánica soluble. Lr, lodo residual; CLr, composta.	122
<b>Figura 17.</b> Espectros original y segunda derivada de la materia orgánica soluble; (a) lodo residual; (b) composta.	123
<b>Figura 18.</b> Espectro de infrarrojo de la materia orgánica soluble; (a) suelo, (b) suelo-lodo residual, (c) suelo-composta.	124
<b>Figura 19.</b> Espectro de infrarrojo de la materia orgánica soluble. S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta, S, suelo.	125
<b>Figura 20.</b> Espectros originales y segunda derivada de la materia orgánica soluble; (a) suelo; (b) suelo-lodo residual; (c) suelo-composta.	126
<b>Figura 21.</b> Dendogramas de los grupos funcionales de la materia orgánica soluble; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.	127

<b>Figura 22.</b> Espectro de infrarrojo de los ácidos húmicos; (a) suelo, (b) suelo-lodo residual, (c) suelo-composta.	129
<b>Figura 23.</b> Espectro de infrarrojo de los ácidos húmicos. S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta, S, suelo.	130
<b>Figura 24.</b> Espectros originales y segunda derivada de los ácidos húmicos; (a) suelo; (b) suelo-lodo residual; (c) suelo-composta.	131
<b>Figura 25.</b> Dendogramas de los grupos funcionales de los ácidos húmicos; (a) suelo, (b) suelo-lodo residual, (c) suelo-composta.	132
<b>Figura 26.</b> Sorción de Cu en un sistema metálico simple; (a) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta, (b) composta y lodo residual	141
<b>Figura 27.</b> Sorción de Cu en suelo; (a) concentración de Cu sorbida, (b) isoterma de Langmuir.	141
<b>Figura 28.</b> Modelos en la sorción de Cu; (a) lodo residual-modelo lineal, (b) composta- modelo de Langmuir, (c) suelo-lodo residual y suelo-composta-modelo de Freundlich.	142
<b>Figura 29.</b> Sorción de Pb en un sistema metálico simple en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta.	144
<b>Figura 30.</b> Isoterma de Langmuir para la sorción de Pb en suelo	144
<b>Figura 31.</b> Sorción de Pb respecto a la concentración metálica inicial; (a) lodo residual y composta, (b) suelo-lodo residual y suelo-composta.	145
<b>Figura 32.</b> Sorción de Zn en un sistema metálico simple; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.	146
<b>Figura 33.</b> Isoterma de Langmuir en la sorción de Zn; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.	146
<b>Figura 34.</b> Sorción de Cd respecto a la concentración inicial en un sistema metálico simple en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta.	148
<b>Figura 35.</b> Sorción de Cu bajo sistemas de sorción metálica competitiva; (a) suelo, (b) lodo residual; (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.	166
<b>Figura 36.</b> Sorción de Cu en suelo bajo sistema metálico competitivo de Cu-Cd, (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.	167
<b>Figura 37.</b> Sorción de Cu bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Cu-Cd; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.	168
<b>Figura 38.</b> Sorción de Cu bajo sistema metálico competitivo de Cu-Pb; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual, y suelo-composta	169
<b>Figura 39.</b> Sorción de Cu bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Cu-Pb; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.	170
<b>Figura 40.</b> Sorción de Cu bajo sistema metálico competitivo de Cu-Zn; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta	171
<b>Figura 41.</b> Sorción de Cu bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Cu-Zn; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.	172

<b>Figura 42.</b> Sorción de Pb bajo sistemas de sorción metálica competitiva; (a) suelo, (b) lodo residual, composta y suelo-composta, (c) suelo-lodo residual.	173
<b>Figura 43.</b> Sorción de Pb bajo sistema metálico competitivo de Pb-Cu respecto a la concentración inicial en suelo, lodo residual, composta, suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.	174
<b>Figura 44.</b> Sorción de Pb en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Pb-Cu.	175
<b>Figura 45.</b> Sorción de Pb en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual, y suelo-composta bajo sistema metálico competitivo de Pb-Zn.	175
<b>Figura 46.</b> Sorción de Pb en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Pb-Zn.	176
<b>Figura 47.</b> Sorción de Pb en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual, y suelo-composta bajo sistema metálico competitivo de Pb-Cd.	177
<b>Figura 48.</b> Sorción de Pb en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Pb-Cd.	177
<b>Figura 49.</b> Sorción de Zn bajo sistemas de sorción metálica competitiva; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.	179
<b>Figura 50.</b> Sorción de Zn bajo sistema metálico competitivo de Zn-Cu; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.	180
<b>Figura 51.</b> Sorción de Zn en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Zn-Cu; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.	181
<b>Figura 52.</b> Sorción de Zn bajo sistema metálico competitivo de Zn-Pb; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.	182
<b>Figura 53.</b> Sorción de Zn en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Zn-Pb; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.	183
<b>Figura 54.</b> Sorción de Zn bajo sistema metálico competitivo de Zn-Cd; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.	184
<b>Figura 55.</b> Sorción de Zn en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Zn-Cd; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.	185
<b>Figura 56.</b> Sorción de Cd bajo sistemas de sorción metálica competitiva; (a) suelo, (b) lodo residual, suelo-lodo residual, suelo-composta.	186
<b>Figura 57.</b> Sorción de Cd en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Cd-Cu, Cd-Pb, Cd-Zn.	187
<b>Figura 58.</b> Porcentaje de Cu en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta; (a) concentración baja ( $24 \text{ mg L}^{-1}$ ), (b) concentración alta ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ).	199
<b>Figura 59.</b> Porcentaje de Pb en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta; (a) concentración baja ( $73 \text{ mg L}^{-1}$ ), (b) concentración alta ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ).	199

- Figura 60.** Porcentaje de Zn en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta; (a) concentración baja ( $73 \text{ mg L}^{-1}$ ), (b) concentración alta ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ). 201
- Figura 61.** Porcentaje de Cd en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta; (a) concentración baja ( $6 \text{ mg L}^{-1}$ ), (b) concentración alta ( $24 \text{ mg L}^{-1}$ ). 201

## RESUMEN

Se aplicaron lodos residuales (Lr) y composta de lodos residuales (CLr) a un suelo agrícola bajo condiciones de laboratorio en dosis de 0 y 200 Mg ha<sup>-1</sup>, para determinar los cambios en la calidad de la materia orgánica soluble (MOS) y ácidos húmicos del suelo (AH); así como, los cambios en la sorción y distribución de Cu, Pb, Zn y Cd del suelo (S), mezclas de suelo-lodo residual (S-Lr) y suelo-composta (S-CLr). Los métodos usados fueron espectroscopia de infrarrojo, espectrofotometría visible, isotermas de sorción (sistema de sorción simple y competitivo) y extracción secuencial.

La relación de las densidades ópticas relativas o absorbancias de soluciones de la MOS y AH a 465 y 665 nm ( $E_4/E_6$ ), es ampliamente usada por los científicos que se encargan de estudiar los suelos para la caracterización de estos materiales y es considerada como un índice de humificación. Los resultados mostraron que la relación  $E_4/E_6$  tanto de la MOS como de los AH de S-CLr presentaron un comportamiento más aromático; mientras que, el comportamiento más alifático se encontró en S-Lr. Se observó, a través de los espectros de infrarrojo, que la adición de lodo residual al suelo aumentó el contenido de grupos carboxilo, hidroxilo y compuestos alifáticos; en contraste, la adición de composta al suelo disminuyó los contenidos de polisacáridos, ligninas y amidas. El proceso de composteo; así como la adición de composta al suelo, disminuyó el carácter alifático de los lodos residuales.

La aplicación de Lr o CLr incrementó el pH, contenido de materia orgánica y capacidad de sorción en el suelo de Cu, Pb y Zn. La sorción de Zn disminuyó en todas las muestras bajo el sistema de competencia metálica; mientras que, la sorción de Cd aumentó. Las secuencias de afinidad metálica para S, S-Lr y S-CLr fueron comparadas con las secuencias de afinidad predichas según las propiedades del metal. Se observó poca correspondencia entre la secuencia de afinidad metálica y la secuencia predicha por el potencial iónico, indicando que la unión de los metales en el suelo no es predominantemente electrostática. La secuencia de afinidad basada en la teoría de Pearson fue la encontrada en los suelos bajo estudio.

Los análisis estadísticos mostraron que las bandas asignadas a polisacáridos (1030 cm<sup>-1</sup>) y lignina (1380 cm<sup>-1</sup>) de la MOS; así como, de los grupos carboxilos,

fenoles, éteres y ésteres aromáticos ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ), y amidas I ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) de los AH estuvieron correlacionadas con las constantes de la isoterma de sorción de Freundlich para Pb ( $P < 0.05$ ). Las bandas asignadas a ésteres ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ) de la MOS, así como lignina y O-H fenólicos ( $1420\text{ cm}^{-1}$ ), y amidas I ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) estuvieron correlacionadas con las constantes de la isoterma de Langmuir de Zn ( $P < 0.05$ ); mientras que, la banda  $1080\text{ cm}^{-1}$  de la MOS; así como con el grado de condensación de las redes del carbono aromático (relación  $E_4/E_6$ ) y algunas bandas de los AH como  $1420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1510\text{ cm}^{-1}$  (C-H aromático),  $1550\text{ cm}^{-1}$  (amidas II),  $1650\text{ cm}^{-1}$  y  $1720\text{ cm}^{-1}$  (grupos carboxilo y carbonilo) estuvieron correlacionadas con las constantes de las isotermas de sorción de Cu (lineal y Freundlich).

La aplicación de lodo residual o composta al suelo, no incrementó la disponibilidad de los metales. La disponibilidad del Cu y Pb fue baja debido a su asociación a la fracción soluble ácida (F3) y reducible (F4). La distribución de los metales en las diferentes fracciones del suelo y mezclas de suelo varió en función de la concentración metálica añadida, presentándose el mayor efecto para el Cu. Altos porcentajes de Zn y principalmente de Cd estuvieron asociados a la fracción intercambiable (F2).

## INTRODUCCIÓN

La adición de acondicionadores orgánicos al suelo es uno de los métodos usados comúnmente para recuperar suelos contaminados con metales pesados (Shuman, 1999). Los materiales orgánicos incrementan el área superficial activa y proveen sitios de unión específica en los cuales es difícil que los metales se intercambien, por lo que pueden ayudar a remover metales de la solución del suelo que de otra forma serían tóxicos para las plantas (Gao et al., 2003). Algunos investigadores han mostrado que la adición de ácidos orgánicos a suelos contaminados reduce la biodisponibilidad de metales pesados (Gao et al., 2003).

Es común que los lodos residuales se sometan a un proceso de composteo antes de ser aplicados al suelo, ya que así se elimina el riesgo de diseminación de organismos patógenos (Bernal et al., 1998). Algunas investigaciones han mostrado que el composteo modifica la composición y características de la materia orgánica soluble (MOS) de los residuos (Basiramakenga y Simard, 1998; Zhou y Wong, 2001; Balabane y van Oort, 2002), además la MOS desempeña un papel fundamental en la movilidad y transporte de los contaminantes y nutrimentos (Calace et al., 2001). Sin embargo, hay pocos estudios acerca de los cambios que se producen en la calidad de la MOS (composición) de los lodos residuales por el composteo; así como, de las modificaciones que se producen en la MOS y ácidos húmicos (AH) de suelos acondicionados con lodos residuales o composta de lodos residuales.

La adsorción es uno de los procesos clave que afectan al destino de los compuestos en el medio. Una capacidad de adsorción baja puede constituir un problema en cuanto a la contaminación de los acuíferos; mientras que alta adsorción podría provocar una acumulación del contaminante en el suelo. Sin embargo, este proceso de acumulación puede invertirse y originar posteriormente un problema más grave, ya que las modificaciones de las condiciones del suelo pueden producir la lixiviación del elemento retenido, incluso en concentraciones superiores a la original, con la siguiente contaminación de las aguas subterráneas. Durante la adsorción diferentes especies son liberadas de la fase sólida, dependiendo tanto del adsorbato como de la concentración del sólido en la suspensión. El cambio en la composición de la fase líquida resultante

durante las pruebas de adsorción puede afectar el equilibrio de adsorción en el sistema “batch” (cerrado); sin embargo, si las condiciones experimentales son cuidadosamente controladas y las fuentes de variación son tomadas en cuenta, los experimentos en “batch” permiten obtener información acerca de las funciones de distribución de equilibrio.

Muchos investigadores han estudiado la adsorción de metales en suelos acondicionados con residuos orgánicos bajo un sistema metálico simple (Lamy et al., 1993; Shuman, 1999; Illera et al., 2000; Zhou y Wong, 2001); pero, son pocos los que han estudiado la sorción metálica competitiva y la calidad de la materia orgánica en suelos acondicionados con lodo residual y composta de lodos residual bajo concentraciones “reales” (que se presentan bajo condiciones naturales/normales).

La evaluación de la concentración total de los metales pesados en suelos y residuos orgánicos es usada como un índice de contaminación; sin embargo, provee poca información sobre la movilidad y biodisponibilidad potencial; asimismo, la formación de complejos de la MOS con los metales pesados afecta la sorción metálica y por lo tanto su movilidad (Illera et al., 2000). Es por ello que los estudios de extracción secuencial y de calidad de la materia orgánica, son importantes para conocer la asociación de los metales a las distintas fracciones del suelo y el efecto de la aplicación de residuos orgánicos al suelo en el comportamiento de los metales pesados.

Las técnicas de extracción secuencial usan diferentes reactivos (sales, bases, y en algunos casos ácidos) para evaluar como los elementos se mueven de una forma química a otra, en respuesta a los cambios en las condiciones del suelo, así como para identificar las especies químicas presentes en la fase sólida (Shuman, 1979; Chang et al., 1994; MacLaren y Clucas, 2001), (Walter y Cuevas, 1999). Dicha información es necesaria para predecir el impacto ambiental de los metales provenientes de fuentes antrópicas, así como para desarrollar medidas de regulación del confinamiento de materiales que contengan metales pesados. Los metales pesados son los únicos constituyentes peligrosos que no se pueden destruir o alterar mediante métodos químicos o térmicos, por lo que deben de ser convertidos a formas más insolubles tales como hidróxidos o sulfuros, para minimizar su impacto al ambiente. (Jang et. al., 1998). Los metales pesados son potencialmente tóxicos para la vida humana y el ambiente y su efecto

contaminante está en función de su asociación química; es por ello que el determinar la forma química de un metal en el suelo es importante para evaluar su movilidad y biodisponibilidad.

Dado lo anterior, el presente trabajo estudió el comportamiento de sorción de algunos metales. a través de isothermas de sorción; su disponibilidad, por medio de fraccionamiento químico, y los cambios producidos en la MOS y AH, a través de espectroscopia de infrarrojo, en un suelo acondicionado con lodos residuales o composta de lodos residuales a nivel laboratorio.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. OBJETIVOS GENERALES**

Estudiar a través de isotermas de sorción el efecto que tiene la adición, a nivel laboratorio, de lodo residual y composta a un suelo agrícola sobre la sorción de metales pesados.

Determinar los cambios en la calidad de la materia orgánica en suelo acondicionado con lodo residual prensado y composteado y su relación con la sorción de metales pesados.

### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Describir el comportamiento de la sorción de Cd, Cu, Pb y Zn tanto en un sistema simple como competitivo en suelos acondicionados con lodos residuales o composta, a nivel laboratorio.

Evaluar la calidad de la materia orgánica soluble y ácidos húmicos del suelo y suelo acondicionado con lodo residual prensado o composteado, como posible mecanismo de diferenciación en la sorción de los metales pesados.

Determinar la disponibilidad de Cd, Cu, Pb y Zn en un sistema de sorción competitiva a través del fraccionamiento químico.

## **2. HIPÓTESIS**

La adición de lodos residuales o composta de lodos residuales al suelo, modificará la calidad de la materia orgánica soluble y los ácidos húmicos; en consecuencia, la capacidad de sorción metálica será diferente según el tipo de biosólido.

La adición de lodo residual o composta de lodos residuales al suelo modificará la distribución de los metales en las diferentes fracciones químicas.

### 3. AGUAS RESIDUALES Y SU TRATAMIENTO

#### 3.1. AGUAS RESIDUALES

##### 3.1.1. Fuentes de aguas residuales

El drenaje doméstico es producto del agua eliminada en los desechos de cocina, sanitarios, lavandería, etc.; presenta un alto contenido de cabello, heces fecales, grasa, papel, jabón, restos de alimentos, sustancias corrosivas, aceites, metales pesados y productos químicos. Gran parte de la materia residual es orgánica y útil para los microorganismos saprófitos, de tal manera que muchos componentes del drenaje doméstico son biológicamente degradables y provocan olores desagradables (Fair et al., 1968).

##### 3.1.2. Plantas de tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas es el nombre que reciben los distintos procesos implicados en la extracción, tratamiento y control sanitario de los productos de desecho arrastrados por el agua, procedentes tanto de viviendas como de industrias (Hilleboe, 1974).

Durante los últimos 20 años, se ha puesto especial atención en las medidas que hay que tomar en cuenta para el tratamiento de agua; así como, de residuos a bajo costo y de manera eficiente (Pullin y Hammer, 1991). A través del sistema de alcantarillado, se remueven los residuos putrescibles y peligrosos de las viviendas e industrias; sin embargo, si estos residuos alcanzan ríos, estanques, canales y/o lagos se puede provocar una fuerte contaminación (Fair et al., 1968).

En 1990, México contaba con 403 plantas de tratamiento de aguas residuales con una capacidad total de  $30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; no obstante, sólo se podía tratar el 5.54% del total de las aguas residuales (Arroyo y Molina, 1990). En 1997, la Comisión Nacional de Agua, a través del Inventario Nacional de Plantas de Tratamiento, señaló que de 808 sistemas

de depuración de aguas residuales municipales, sólo se encontraban en operación 615, los cuales representaban una capacidad de tratamiento de  $52.8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , descargándose al ambiente  $178.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  de aguas residuales sin tratar (C.N.A., 1997).

En el marco del programa integral para la recuperación del Río Lerma, iniciado en 1989, el Gobierno del Estado de México llevó a cabo la construcción de 30 plantas para el tratamiento de  $3500 \text{ L s}^{-1}$  de aguas residuales generadas en treinta y dos municipios.

El municipio de Toluca cuenta con dos macroplantas de tratamiento de aguas residuales de origen municipal, Toluca Norte y Oriente, las cuales atienden a una población de 740,000 habitantes distribuida en los municipios de Toluca, Metepec, Lerma y San Mateo Atenco.

De acuerdo con Fair et al. (1968), los objetivos de las plantas de tratamiento son:

- i. Prevenir la contaminación de abastecimientos de agua.
- ii. Prevenir la contaminación de las aguas receptoras y así evitar la eutrofización de cuerpos de agua superficiales.
- iii. Prevenir la contaminación o destrucción de la flora y fauna acuática.
- iv. Prevenir el deterioro del uso de las aguas naturales para fines recreativos, comerciales e industriales.

### **3.1.3. Tratamiento de las aguas residuales**

El propósito del tratamiento de las aguas residuales, consiste en separar de ellas una cantidad suficiente de sólidos tanto orgánicos como inorgánicos (eliminándose principalmente los primeros), para que éstos no interfieran con el empleo posterior de las aguas (Hilleboe, 1974).

De manera general, los procesos que se llevan a cabo para remover los contaminantes son (Gómez y Mhulia, 1987):

- i. *Tratamiento preliminar*, consiste en la separación de sólidos mayores o flotantes, por lo que se eliminan las cantidades excesivas de aceites o grasa y los sólidos inorgánicos pesados.

- ii. *Tratamiento primario*, en él se lleva a cabo la sedimentación física de los sólidos suspendidos en tanques de sedimentación.
  - iii. *Tratamiento secundario*, mediante organismos aerobios se realiza la estabilización de los sólidos orgánicos que posteriormente son removidos.
  - iv. *Cloración*, en este proceso se aplica cloro a las aguas con el objeto de destruir organismos patógenos y controlar el olor de las aguas residuales como resultado de su posible descomposición.
  - v. *Tratamiento de los lodos*, los lodos residuales primarios son aquellos sólidos suspendidos que caen por gravedad después de que el agua residual ha fluido para una clarificación; los lodos secundarios son resultado del tratamiento secundario en el cual los microorganismos metabolizan los sólidos disueltos (carbohidratos, lípidos, proteínas) y se forman nuevas poblaciones microbianas.
- Entre los procesos y dispositivos más comunes en las plantas de tratamiento de aguas residuales de origen municipal se encuentran (Hilleboe, 1974):
- i. *Remoción* de la materia flotante de gran volumen mediante rejillas y cribas, las cuales cortan los materiales en el mismo lugar de su separación y lo reintegran a las aguas residuales.
  - ii. *Desnatación* de los aceites y grasas que ascienden después de un reposo.
  - iii. Sedimentación de las materias pesadas y gruesas en el fondo de cámaras de reposo.
  - iv. *Conversión* en sólidos sedimentables por floculación y precipitación de las materias suspendidas y algunos sólidos disueltos.
  - v. *Metabolización* de la materia orgánica disuelta y su conversión en sustancia celular sedimentable mediante crecimiento biológico (lodos activados). Las masas biológicas se les soporta en piedra triturada, donde las aguas se percolan continuamente, o se generan fluyentes, agitando la solución mezclada mediante aire o mecánicamente, para que de esta forma permanezcan activas y en condiciones aerobias.
  - vi. Remoción de bacterias patógenas y otros organismos del agua junto con los sólidos a los cuales se adhieren. Debido a que el ambiente impuesto presenta

condiciones desfavorables, algunos organismos mueren durante algunos procesos, como por ejemplo, en la cloración.

### 3.2. LODOS RESIDUALES

Los lodos residuales son una mezcla de aguas residuales y sólidos sedimentados, que resultan del tratamiento de aguas residuales derivadas de las actividades antropogénicas (Coker et al., 1991). Generalmente, presentan una apariencia desagradable y mal olor, por contener fragmentos de desperdicios sólidos y fecales, los cuales son putrescibles (Wild, 1992 y Ortíz, 1994). Los lodos resultantes de una digestión aerobia, son una mezcla compleja de partículas minerales y materia orgánica, bacterias y material coloidal tanto mineral como orgánico (Fletcher y Beckett, 1987), (se presentan tanto compuestos orgánicos naturales como xenobióticos), de igual manera se caracterizan por su contenido en nitrógeno, fósforo, potasio, calcio y magnesio (que se suelen aportar al suelo en forma de fertilizantes); así como, por la presencia de metales pesados como Cd, Pb, Zn, Mn, Cu, Ni, Cr, y Hg, que en dosis elevadas pueden causar toxicidad a lo largo de la cadena trófica (Chang et al., 1981; Sadovnikova et al., 1993). Cuando los lodos pasan por el proceso de digestión, presentan una rápida oxidación y cambios en la actividad microbiológica. Como resultado, las formas químicas de los metales pesados en el suelo se encuentran en equilibrio entre formas precipitadas, complejadas y como iones hidratados o bien ligados a la materia orgánica, residuos bacterianos y minerales; por lo que las interacciones entre todos éstos son complejas (Fletcher y Beckett, 1987).

De acuerdo con Hilleboe (1974), para simplificar el manejo y confinamiento de los lodos, éstos se deben deshidratar y estabilizar. Los mecanismos implicados en este proceso involucran: i) metabolización de la materia orgánica de los lodos, y su consecuente conversión en residuos estables, por las bacterias y otros organismos saprófitos, ii) remoción de los lodos digeridos del agua y depositación en lechos de arena para que se lleve a cabo la evaporación y percolación de agua, iii) deshidratación y filtración, eliminándose así un gran porcentaje del contenido de agua; iv) prensado, a

través de un filtro prensa donde se secan por calor; v) incineración, donde se someten a elevadas temperaturas, en algunas ocasiones, eliminando el contenido de materia orgánica, obteniendo como producto resultante cenizas, y vi) espesamiento, produciendo un lodo más concentrado antes de la digestión.

Cuando los lodos pasan por el digestor son sometidos a una rápida oxidación y cambios en la actividad microbiológica; las formas químicas resultantes de los metales pesados en el lodo están en un balance, es decir entre los sólidos precipitados, iones complejados, iones hidratados en solución, iones asociados a materiales orgánicos y residuos bacterianos, iones en la superficie e intersticio de los minerales (Fletcher y Beckett, 1987).

Ortiz (1994), mencionó que los lodos digeridos, son comparables con los abonos de granja, en cuanto a su riqueza nutrimental para las plantas y su disponibilidad, asimismo, señaló que los compuestos nitrogenados de los lodos, a diferencia de los de abonos, se pierden con mayor facilidad por el proceso de digestión quedando un residuo nitrogenado de baja disponibilidad; por otro lado, el potasio es eliminado de los lodos por procesos de lavado; mientras que, en los abonos se conserva.

### **3.2.1. Confinamiento final de los lodos residuales**

La adición de materia orgánica a través de residuos empleados como acondicionadores de suelos, incrementa la capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.) de éste. Se ha reportado una fuerte correlación negativa entre la C.I.C. y la solubilidad metálica o disponibilidad para la planta, por lo que la materia orgánica, incluyendo los compuestos orgánicos solubles, controlan la solubilidad y biodisponibilidad de los metales pesados en un intervalo limitado por el pH (McBride et al., 1997; Shuman, 1999).

Las ventajas que presenta la aplicación de lodos residuales al suelo, de acuerdo con Jaakko (1970) son:

- i. Provee al suelo de las propiedades físicas y químicas de un sistema coloidal (formación de agregados, intercambio iónico, etc).

- ii. Provee alta concentración de nutrimentos, principalmente de nitrógeno que son liberados del lodo por la acción metabólica de las bacterias.
- iii. Es una fuente de fósforo para el suelo.
- iv. Retiene la humedad, estimulando así, el desarrollo radicular y la aireación.

Matthews (1983), reportó que en el reino Unido se producían cerca de un millón de toneladas de lodos secos; de los cuales, 44% se confinaban en la agricultura, 23% en tierras forestales, 29% en el mar 4% eran incinerados. De igual manera, Oberhalster (1991), mencionó que en Sudáfrica se producían 205 t ha<sup>-1</sup> de lodos secos, de los cuales 89% se confinaban en zonas agrícolas.

En México, la confinación final de los lodos residuales se basa en verterlos en tiraderos, descargarlos a barrancas, alcantarillados, basureros clandestinos o bien depositarlos a cielo abierto.

De acuerdo con Hilleboe (1974), existen dos destinos principales para el confinamiento de los lodos residuales: el agua y el suelo; los métodos en suelo involucran el enterrado, relleno, incineración, uso como fertilizante, composta u otras aplicaciones en campo (Hue et al., 1988):

- i. *Enterrado*. Los lodos son depositados en zanjas y cubiertos por suelo sin tener ningún tipo de control. Los problemas que se pueden presentar radican en que los contaminantes que presentan los lodos se pueden lixivias hacia mantos acuíferos.
- ii. *Relleno*. Los lodos son depositados en áreas que tienen una pendiente entre 1 y 20%, alternando con capas de suelo; se hace en terrenos de 1 X 3 ó 3 X 15 m y se toma en cuenta las características físicas y químicas de los suelos así como la profundidad del nivel piezométrico de las aguas subterráneas para evitar el escurrimiento y lixiviación de los contaminantes y la producción de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Es de alto costo.
- iii. *Incineración*. Los lodos se someten a una temperatura de 760°C, considerando que a esta temperatura se eliminan patógenos y las cenizas resultantes se emplean como material de relleno. El objetivo de este proceso es reducir hasta 90% el volumen original de los lodos. Su desventaja es la emisión de sustancias tóxicas a la atmósfera y su subsiguiente depósito en suelos y cuerpos de agua.

- iv. *Fertilizantes*. Los lodos son empleados como mejoradores de suelos en dosis adecuada para evitar la contaminación de suelos y plantas. Por ejemplo, actualmente 44% de lodo residual en Canadá es usado en la agricultura, mientras en Estados Unidos es 38% del total.
- v. *Compostas*. Su formación es un proceso donde el lodo es mezclado con materiales como residuos de madera, cortezas, paja o basura logrando su descomposición en algunas semanas. Es común que se empleen pilas de lodo en donde se suministre  $O_2$  para su descomposición y mantenga la temperatura entre  $55^\circ$  y  $60^\circ C$  para destruir los patógenos (Hue et al., 1988; Giusquiani et al., 1992).
- vi. *Otras aplicaciones en campo*
  - a) Bosques: su ventaja radica en el bajo riesgo de toxicidad al no tratar con productos de consumo; es una práctica que se realiza desde hace más de 20 años en Florida, Estados Unidos en donde se han llegado a aplicar hasta  $448 t ha^{-1}$  de lodo (Jockela et al., 1990).
  - b) Sitios de reclamo: se llaman así las superficies de minas explotadas que han perdido la tierra superficial y afloran capas de baja calidad; es decir, carecen de nutrimentos y materia orgánica, pH bajo, baja capacidad de carga, poca infiltración, baja permeabilidad y niveles altos de metales pesados; condiciones que impiden la germinación de plantas. Los lodos residuales se han empleado para minimizar la erosión y facilitar la regeneración del paisaje. Para dicho confinamiento es necesario tomar en cuenta las características físicas y químicas de los suelos.

Algunos de los trabajos que se han llevado a cabo con la aplicación de lodos residuales son:

- Parsa (1970) aplicó lodos residuales como fuente de Zn para suelos deficientes en este elemento; encontró que hay mayor eficiencia con los lodos respecto a la aplicación de  $ZnSO_4$ .
- Lindsay y Park (1970) encontraron que la eficacia de los lodos residuales era igual que la de los quelatos de hierro para evitar la deficiencia de este elemento en suelos calcáreos.

- Day et al. (1983) encontraron que los lodos incrementan el valor nutricional del suelo (por la presencia de Ca, Mg, K, P y C<sub>org</sub>) al igual que los fertilizantes comerciales.
- Heckman et al. (1987) observaron que la fijación de fósforo en suelo bajo cultivo de soya, aumentaba significativamente después de la aplicación de lodos residuales.
- Ortiz (1994) observó un incremento en el contenido de materia orgánica, nitrógeno y fósforo en el suelo, así como un mayor rendimiento del cultivo con la aplicación de lodos residuales.
- Thorne et al. (1998) emplearon lodos residuales como estrato para restablecer los nutrimentos y población microbiana perdidos por la actividad minera; así mantuvieron la vegetación nativa del lugar.
- Brofas et al. (2000) emplearon lodos residuales para recuperar el suelo de una mina de bauxita calcárea; observaron que se producía un incremento en la capacidad de retención de agua, en el porcentaje de materia orgánica, nitrógeno y fósforo; asimismo, observaron un aumento en densidad y cobertura foliar de las plantas.

### 3.3. COMPOSTA

#### 3.3.1. Composteo de lodos

El composteo de lodos residuales es una descomposición termofílica de sus constituyentes orgánicos producida por microorganismos, por lo que los factores ambientales determinarán el tiempo y la calidad de composteo debido a su influencia en la actividad microbiana; por otro lado, el tipo de material, los constituyentes volátiles, contenido de humedad, concentración de oxígeno, relación C/N, temperatura y pH son otros factores determinantes en el proceso (Golueke, 1977).

Se considera que el proceso de composteo ha sido finalizado cuando el producto puede ser almacenado sin que cause molestias, como malos olores, y cuando el calor producido durante la descomposición de la materia orgánica, haya alcanzado temperaturas letales para que los microorganismos patógenos sean abatidos a tal grado

que el producto final pueda ser manejado en forma segura. La temperatura es uno de los parámetros operacionales más importantes del composteo, ya que es un buen indicador de la actividad biológica y del grado de destrucción o supervivencia de patógenos (Wren-Jarvis, 1988).

La EPA (1985), establece en la norma 40CFR-257, una temperatura mínima de 40°C por 5 días consecutivos, teniendo mejor éxito de composteo con 55°C por 15 días. Experimentos realizados en el Centro Interamericano de recursos del Agua (CIRA), muestran que a una temperatura de 65°C durante 5 días consecutivos la población de microorganismos disminuye hasta un 95% (Ramonet et al., 1998).

Los objetivos que se pretenden lograr con el proceso de composteo para el tratamiento de residuos sólidos son: i) reducción de masa y volumen: por medio de la volatilización de una porción del carbono orgánico como CO<sub>2</sub>; ii) eliminación de los malos olores y disminución del índice de reproducción de insectos, plagas y patógenos; iii) utilización de recursos, debido a que el uso del material producido es agronómico permitiendo reintegrar al suelo nutrientes que de otra forma se perderían y, iv) la producción de un material estable (humus), de manera que la materia orgánica actúe como un mejorador de las propiedades del suelo (EPA, 1985; Breslin, 1999).

La composta también puede ser confinada en rellenos sanitarios, ya que es un producto al cual se le han removido sus capacidades generativas de calor a través de la fermentación, y es altamente estable para este tipo de confinamiento (Peña et al., 1992). Sin embargo, el aplicar composta de lodos residuales a un suelo permite aumentar el contenido de agua y su capacidad de retención en suelos arenosos, mejorar la estructura del suelo, aumentar la aireación en suelos arcillosos e incrementar la capacidad de infiltración de agua (Epstein y Parr, 1977). Además, las compostas son una fuente de nutrientes que al aplicarse al suelo previenen la deficiencia nutricional de los cultivos siempre y cuando se evite el lavado de éstos hacia los mantos freáticos. Una desventaja de la composta de lodos residuales es que presenta una baja relación nitrógeno: fósforo y su aplicación basada en los requerimientos de N provee cantidades excesivas de P para los cultivos (Korboulewsky et al., 2002).

### 3.3.2. Tipos de composteo

La composta puede ser producida a través de una actividad microbiana aerobia o anaerobia. El método más aplicado a lodos residuales de origen municipal es el composteo aeróbico, el cual requiere de un mezclado y aireación en pilas estáticas o reactores. Este proceso acelera la descomposición del material dando como resultado un aumento en la temperatura para la destrucción de patógenos; además de que minimiza los malos olores (Peña et al., 1992).

Los métodos de composteo aireado se realizan a través del método de la pila estática, sistema en hilera o en reactores. El sistema de pila estática es la tecnología más común en Estados Unidos de Norteamérica, el cual consiste de un mezclado del lodo residual (biosólidos), con un acondicionador y/o un agente de abultamiento. La mezcla se coloca sobre una tubería perforada, en donde el aire fluye para mantener los niveles de oxígeno y temperatura deseados. Este sistema es el más empleado debido a que se puede construir al aire libre o totalmente cerrado; permite controlar un amplio intervalo de características de los biosólidos, tiene un costo económico relativamente bajo comparado con los sistemas de reactores, proporciona la flexibilidad para controlar amplias variaciones en cantidad y calidad de los biosólidos diariamente; permite un mejor control del olor; provee un alto grado de destrucción de patógenos y una buena estabilización del producto, siendo viable para un amplio intervalo de capacidades de instalación con sistemas de operación a menos de  $0.5 \text{ t d}^{-1}$  (p.s) hasta más de  $100 \text{ t d}^{-1}$  (p.s) (Chefetz, et al., 1998).

El objetivo de emplear acondicionadores en el proceso de composteo radica en proveer energía e integridad estructural; incrementar el contenido de sólidos y la porosidad; además, de ser una fuente de carbono. Uno de los aspectos más importantes para mantener una buena aireación es la porosidad, ya que el aire tiene como propósito satisfacer la demanda de oxígeno impuesta en la descomposición orgánica; remover gases como bióxido de carbono y amoníaco libre, que producen malos olores; remover la humedad del material del composteo, promover el secado y eliminar el calor generado por la descomposición orgánica, controlando así la temperatura del proceso (Chefetz, et al., 1998).

### **3.3.3. Transformación de la materia orgánica**

Las compostas y el estiércol de diversos orígenes, se usan con frecuencia como acondicionadores de suelo; en donde después de un periodo corto, forman parte de la materia orgánica del suelo (Chefetz, et al., 1998).

Tanto la cantidad como las propiedades de la materia orgánica, cambian significativamente durante el proceso de composteo; aproximadamente 50% de la materia orgánica es mineralizada, debido principalmente, a la degradación de los compuestos fácilmente degradables, como proteínas, celulosa y hemicelulosa (compuestos utilizados por los microorganismos como fuentes de C y N); la materia orgánica residual contiene macromoléculas neoformadas y materia orgánica de lenta degradación, dando así lugar a la formación de sustancias húmicas (principal fracción estable del proceso de composteo) (Chefetz et al., 1998).

El composteo de residuos agrícolas y sólidos municipales, se define como un tratamiento biológico en el cual los microorganismos aeróbicos utilizan la materia orgánica como substrato. Debido a que los microorganismos solamente son activos en la interfase sólido – líquido de la composta, resulta de gran interés estudiar esta interfase para entender el ciclo del C y N durante el composteo. Más aún, la caracterización de la materia orgánica soluble (MOS), y de la fracción de la materia orgánica activa, pueden ser mejores indicadores de todo el proceso de transformación de la materia orgánica. La MOS, representa la fracción más activa de la composta, tanto biológica como químicamente, por lo tanto, es la que se encuentra más sujeta a cambios; además, refleja el proceso de transformación de la materia orgánica durante el composteo, siendo la fase más fácilmente accesible para los microorganismos. La MOS es la fracción orgánica que contiene materiales orgánicos usados como fuente de energía, de biogénesis de macromoléculas (enzimas, polisacáridos y proteínas), y de compuestos repolimerados; los cuales eventualmente, contribuyen a la formación de ácidos húmicos. La MOS de la composta favorece el buen crecimiento de las plantas debido a que mantiene suficientes niveles de concentración de Fe, Mn, Cu y Zn en solución. Además, está relacionada con

la disponibilidad de C y N, la complejación metálica, y el buen crecimiento de las plantas (Chefetz, et al., 1998).

De acuerdo con estudios realizados por Chafetz et al. (1998), sobre el composteo de desechos municipales, los cambios en la concentración de la MOS durante el composteo, ocurren en tres fases: i) una rápida disminución de la concentración inicial (de 47.27 a 7.37 g kg<sup>-1</sup>; p.s.), durante los primeros 33 días; ii) una disminución moderada de los 33 a los 105 días (3.75 g kg<sup>-1</sup>; p.s.) y; iii) estabilización en la concentración de la MOS (3.75 – 3.67 g kg<sup>-1</sup>; p.s.). Asimismo, reportaron que los cambios relativos en los niveles de C presentes en los grupos funcionales son: i) disminución de los polisacáridos en aproximadamente 16.2%, así como una disminución en 19.5% de los grupos C-N y C-O; mientras que, los compuestos de grupos álcali permanecen relativamente constantes y; ii) aumento en 51% de los componentes aromáticos, incluyendo el C fenólico y aromático.

Por otro lado, al comparar las propiedades de las fracciones de la MOS entre la composta de residuos sólidos municipales y suelos forestales, Chafetz et al. (1998), encontraron que las fracciones hidrofóbica ácida (HoA) y neutra (HoN) son los principales compuestos orgánicos que permanecen en la fase líquida de la composta madura; la fracción HoA representó 22.4% del total de la MOS; mientras que en los suelos forestales se encontró por arriba de 50 a 55%. La naturaleza química de la fracción HoA, consiste en taninos, polifenoles, polifenoles oxidados, y carbohidratos ligados a la fracción húmica. La estructura polifenol-fracción húmica de la HoA, explica su alta proporción en suelos, de manera que, se presenta un índice mayor de humificación que en la composta. La fracción hidrofílica neutra (HiN) de la composta representó de 21 a 34% de la MOS total; mientras que, en la solución del suelo esta fracción representó menos de 10%; dicha fracción está compuesta principalmente por poli- y oligosacáridos como productos de los polisacáridos de origen vegetal y microbiológico; siendo los carbohidratos las estructuras más fácilmente degradables de la MOS. La estructura química de HoA se ha descrito como moléculas ácidos fúlvicos (AF) “jóvenes” de estructura polifenólica y estructuras húmicas asociadas con carbohidratos; la HoN ha sido caracterizada como una mezcla de moléculas altamente apolares, compuestos aromáticos con un contenido de 44 a 48% de estructuras alifáticas

y está estrechamente relacionada con los AH, por lo que comprende a las moléculas orgánicas menos solubles, la fracción HiN consiste de poli- y oligosacáridos (Kaschl et al., 2002). La fracción hidrofílica ácida (HiA) consiste en compuestos orgánicos con alto grado de oxidación biológica, o sustancias de bajo peso molecular, parecidas a las húmicas; la cantidad de esta fracción, cambió ligeramente durante el proceso de composteo y representó un porcentaje similar de la MOS reportada para los suelos. La HiA es la fracción hidrofílica dominante, por lo que tiene una baja biodisponibilidad para los microorganismos activos en la degradación de la composta. La fracción hidrofílica básica (HiB), contiene principalmente proteínas, péptidos y polímeros amino-sacáridos; no se encontraron diferencias significativas en la MOS del suelo y la composta.

El incremento en los niveles de las fracciones HoN y HoA en el proceso de composteo, representa el proceso de humificación de la materia orgánica. La diferencia entre AF y la fracción HoA, indica que la HoA es la más móvil y por lo tanto la parte más activa de la fracción de los AF (Chafetz et al., 1998).

#### **3.3.4. Importancia de la composta**

La composta de lodos residuales tiene un efecto benéfico en la conductividad hidráulica del suelo, disminuye la densidad aparente, incrementa la estabilidad de los agregados y aumenta el contenido de carbono orgánico; de manera que, favorece la infiltración, disminuye la formación de costras, la escorrentía y por lo tanto la erosión y pérdida del suelo. Asimismo, se ha reportado que su aplicación al suelo disminuye los riesgos de contaminación de los mantos freáticos por plaguicidas o fertilizantes (Breslin, 1999; Bresson et al., 2001; Korboulewsky et al., 2002).

## 4. METALES PESADOS

### 4.1. GENERALIDADES

Los metales que tienen una densidad mayor que  $5 \text{ g cm}^{-3}$  han sido llamados metales pesados; sin embargo, ésta es una definición que se basa sólo en un parámetro físico y no en las actividades químicas y biológicas que desarrollan, ya que existen muchos elementos que tienen densidad superior que 5, como son los lantánidos y los actínidos, a los que no se suelen considerar como metales pesados.

Pearson (1973), clasificó a los metales de acuerdo con el principio de ácidos fuertes o débiles (Tabla 1); los ácidos fuertes de Pearson, corresponden a moléculas pequeñas con carga positiva y un par de electrones no compartidos en su valencia; lo que da como resultado una alta electronegatividad y baja polarización, por lo que el agua es más fuertemente atraída por estos ácidos.

Tabla 1. Clasificación de metales y ligandos de acuerdo a Pearson (1968 y 1973)

Ácidos Fuertes	Frontera	Ácidos Débiles
Baja polarización, esferas duras (H <sup>+</sup> ), Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Si <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Ar <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , UO <sup>2+</sup> , VO <sup>2+</sup> . También especies como: BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , RSO <sub>2</sub> , RPO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , RCO <sup>+</sup> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	Esféricamente no simétrica V <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> . SO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , B(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Baja electronegatividad, alta polarización, esferas débiles. Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Ga <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Tl <sup>3+</sup> , Au <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> . Todos los átomos metálicos I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICN, I <sup>+</sup> , Br <sup>+</sup>

Los ácidos débiles son moléculas comparativamente más grandes y tienen pares de electrones no compartidos; por lo tanto, tienen baja electronegatividad y alta polarización, y pueden ligar iones como el amonio con más fuerza que el agua; así como, formar compuestos estables de cloro o yodo. La regla general es que ácidos fuertes se ligan a bases fuertes y ácidos débiles a bases débiles; sin embargo, hay algunos que no caen en esta categoría, llamándoles iones límite o frontera (Collins y Stotzky, 1989; Ross, 1996).

Otro sistema de clasificación es el propuesto por Nieboer y Richardson (1980), el cual se basa en la constante de equilibrio, que describe la formación del complejo entre el ion metálico y el ligando. Así, los metales se separan en tres categorías: clase A, clase B e iones en la frontera. La clase A tiene la siguiente secuencia para ligarse  $F > Cl > Br > I$ ; para metales que se unen donando átomos en ligandos:  $O > S > Se > N > As$ ,  $O > N > S$ . La clase B tiene la preferencia opuesta. Los elementos en la frontera forman un grupo intermedio y se ligan a cualquiera de estos ligandos sin ninguna preferencia de secuencia. La Figura 1 ilustra la disposición de los metales pesados en la Tabla Periódica señalando la clasificación anterior (Collins y Stotzky, 1989; Bebb, 1991).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

	Clase A
	Elementos frontera
	Clase B

**Figura 1.** Distribución de los elementos en la tabla periódica de elementos

Algunos metales pesados son esenciales para la vida, ya que pueden actuar como catalizadores de sistemas enzimáticos celulares; estos aparecen bajo determinados intervalos de concentración, que si se rebasan, originan perturbaciones; dentro de este grupo están el Zn, Cu, Mo, I, Ni, entre otros. El Cd, Pb y Hg, son considerados elementos potencialmente tóxicos ya que presentan la capacidad de reemplazar a los bioelementos con características químicas y configuraciones electrónicas similares, ocasionando graves efectos en el metabolismo de los organismos (Reilly, 1980).

Como resultado de la alteración de los materiales originarios, los metales se pueden encontrar en formas móviles, por lo que su contenido está directamente relacionado con la composición de la roca madre (Tabla 2).

**Tabla 2.** Presencia de metales pesados en minerales primarios (Sposito, 1989)

<b>Elemento</b>	<b>Principales formas de aparición en minerales primarios</b>
<b>Cd</b>	Inclusiones de sulfuro en silicatos y sustituciones isomórficas por Cu, Zn, Hg y Pb en sulfuros.
<b>Cu</b>	Inclusiones de sulfuro en silicatos; sustitución isomórfica por Fe y Mn en olivino, piroxenos, anfíboles y micas; por Ca, K ó Na en feldespatos.
<b>Cr</b>	Cromita de hierro ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ); sustitución isomórfica por Fe y Al en otros minerales del grupo de las espinelas.
<b>Co</b>	Sustitución isomórfica por Mn en óxidos y por Fe en piroxenos, anfíboles y micas.
<b>Ni</b>	Inclusiones de sulfuros en silicatos; sustitución isomórfica por Fe en olivino, piroxenos, anfíboles, micas y espinelas.
<b>Pb</b>	Inclusiones de sulfuros y fosfatos; sustitución isomórfica por K en feldespatos y micas; por Ca en feldespatos, piroxenos y fosfatos y por Fe y Mn en óxidos.
<b>Zn</b>	Inclusiones de sulfuro en silicatos; sustitución isomórfica por Mg y Fe en olivino, piroxeno y anfíboles y por Fe y Mn en óxidos
<b>As</b>	Minerales de arseniato; $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ , etc.
<b>Se</b>	Minerales de selenio; sustitución isomórfica por S en sulfuros, ion selenito.

Asimismo, estos elementos pueden aparecer coprecipitados con minerales secundarios del suelo o asociados con la materia orgánica (Tabla 3).

En las últimas décadas, los suelos, han experimentado un incremento en la concentración de metales pesados sobre todo en países industrializados, debido tanto al empleo inadecuado de fertilizantes y plaguicidas, agua de riego de mala calidad o bien, por depósitos atmosféricos de contaminantes de origen industrial.

Los metales pesados, tanto los procedentes de la alteración de las rocas, como los de origen antropogénico, se encuentran en un sistema activo gobernado por reacciones de tipo ácido-base, complejación con ligandos inorgánicos y orgánicos, equilibrio precipitación-disolución de sólidos, óxido-reducción y procesos de adsorción y/o intercambio iónico que, junto a la tasa de transferencia de masa de origen biológico, controlan la concentración de los metales en la fase de solución. Las formas químicas, así como el grado de movilidad, son consecuencia final del conjunto de interacciones de estos elementos con los constituyentes reactivos de las matrices del suelo (Ross, 1994).

**Tabla 3.** Elementos coprecipitados con minerales secundarios y materia orgánica (Sposito, 1989).

	<b>Metales Pesados</b>
Óxidos de Fe y Al	B, P, V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, As, Se
Óxidos de Mn	P, Fe, Co, Ni, Zn, Mo, As, Se, Pb
Carbonato de calcio	P, V, Mn, Fe, Co, Cd
Illita	B, V, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, Mo, As, Se, Pb
Esmectita	B, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb
Vermiculita	Ti, Mn, Fe
Materia orgánica	Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb

## 4.2. MOVILIDAD Y DISPONIBILIDAD DE METALES PESADOS

### 4.2.1. Factores químicos que afectan la movilidad y disponibilidad de metales

Los procesos que afectan la movilidad y la disponibilidad de los macro y micro elementos en suelos son en esencia los mismos: i) intemperismo, ii) disolución y solubilidad, iii) precipitación, iv) absorción por las plantas, v) inmovilización por organismos del suelo, vi) intercambio en el suelo (en los sitios de intercambio catiónico), vii) adsorción específica y quimisorción, viii) quelatación y ix) lixiviación. Las principales características del suelo que tienen influencia en la solubilidad de los metales son; pH, materia orgánica soluble y las condiciones redox (Amacher et al., 1986; Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Ross, 1994). Kabata-Pendias y Adriano (1995), clasificaron los factores que afectan la movilidad en las siguientes categorías: i) capacidad del suelo (pH, CIC, materia orgánica, cantidad y tipo de arcilla, óxidos de Fe y Mn y potencial redox); ii) capacidad de la planta (especie, variedad, cultivo, parte de la planta, edad, interacciones con iones) y, iii) factores ambientales (condiciones climáticas, prácticas de manejo, irrigación-salinidad y topografía).

#### 4.2.1.1. Intemperismo

Generalmente la concentración de los metales traza procedentes del intemperismo no es alta y sólo producen toxicidad en áreas muy localizadas, como depósitos ricos en

óxidos, minerales y otras rocas ricas en metales como las ultramáficas. En suelos desarrollados sobre serpentina, se encuentran altas concentraciones de níquel y cromo, donde se puede encontrar hasta  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  en hojas de plantas (Ross, 1994; Calvo, 1997).

Los procesos de intemperismo han sido objeto de numerosos estudios y revisiones; estos procesos pueden ser químicamente descritos como (Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Ross, 1994):

- i. *Disolución*, cuando los minerales son solubles en una fase acuosa
- ii. *Hidratación*, minerales que incorporan moléculas de agua a su estructura
- iii. *Oxidación*, incorporación de oxígeno o incremento del contenido de agua
- iv. *Hidrólisis*, reacción de minerales con el agua, que producen nuevos iones y/o componentes insolubles
- v. *Reducción*, reacción en sentido contrario de la oxidación
- vi. *Carbonatación*, alteración de compuestos hacia carbonatos debido a la incorporación de  $\text{CO}_2$ .

#### 4.2.1.2. Disolución/precipitación, solubilidad e iones libres en solución

La disolución/precipitación y adsorción/desorción son los procesos físico-químicos más importantes en el control de la concentración de metales en la solución del suelo. Una vez en solución, los iones, ya sean simples o complejos, reaccionan con los centros activos de las arcillas, dependiendo de la fuerza de unión de su carga y de sus características de hidratación. Cationes como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  tienen que competir con  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  por los sitios de intercambio, si no son accesibles a ellos, entonces son adsorbidos o quimioadsorbidos por los óxidos de Fe, Al y Mn, por la materia orgánica, o en los sitios de borde con carga variable en filosilicatos de arcilla. Estos procesos están fuertemente influidos por la acidez y por el potencial redox (Ross, 1994).

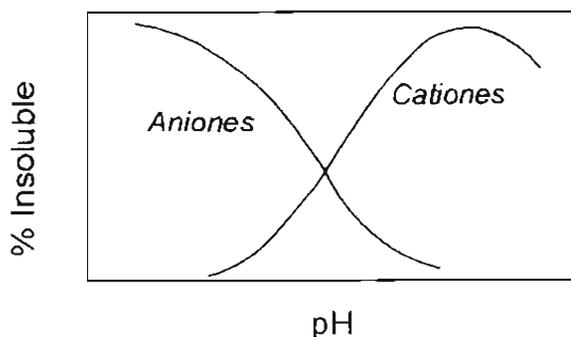
Para Bourg y Loch (1994), el pH y las condiciones redox son las variables maestras que controlan la liberación de contaminantes de la fase acuosa, y por lo tanto, su incorporación a la cadena trófica; mientras que, los fenómenos geoquímicos que controlan la retención de metales en sedimentos son la adsorción y la precipitación.

Los cambios en el pH y las condiciones redox en suelo dependen de tres factores: i) capacidad amortiguadora del suelo (definida como la capacidad para resistir cambios en el pH y en el potencial redox), ii) el efecto de los productos químicos que se adicionan, así como sus prácticas y políticas en el uso del suelo, pueden corresponder tanto a los propios contaminantes, como a sustancias donadoras y aceptoras de protones y electrones, iii) cambios hechos por el hombre (no necesariamente deben ser vistos como negativos), que pueden indirectamente inducir cambios significativos en la solubilidad de los compuestos químicos atrapados en los sólidos (Bourg y Loch, 1994).

Como ya se ha señalado, el pH es uno de los factores más importantes que controla la solubilidad de un metal en el suelo. Varios procesos contribuyen a la acidificación de un suelo, tal como la descomposición de la materia orgánica en suelos presentes en climas con alta precipitación. La mayor parte de los metales son relativamente móviles a pH ácido en condiciones oxidantes a ligeramente reductoras y son fuertemente retenidos a pH alcalino bajo en condiciones fuertemente reductoras. Se ha demostrado que a pH de 4-5 el Zn, Cd Cu y Pb son más solubles que en un intervalo entre 5 y 7. Una prueba más es la correlación entre el metal tomado por la planta y el pH del suelo; se ha encontrado que a mayor acidez se incrementa la solubilidad de Zn, Fe y Mn (Homgreen et al., 1993). La última prueba se basa en cálculos termodinámicos químicos de un metal en equilibrio sólido-solución (Ross, 1994).

Los metales tienden a desorberse o disolverse en la solución del suelo cuando el pH decrece; cuando se incrementa, se adsorben o precipitan, pero sólo hasta cierto límite, después del cual, son de nuevo solubilizados. Un gran número de metales pesados se encuentra como oxianiones, su solubilidad es opuesta a la de los cationes, que tienden a adsorberse o precipitar cuando el pH decrece (Figura 2) (Bourg y Loch, 1994).

Varios metales pesados potencialmente tóxicos tales como Fe, Mn, Cr, As, Ag y Hg, están en el suelo en más de un estado de oxidación; su equilibrio está gobernado por el *pe* (logaritmo negativo de la actividad acuosa del electrón libre) en la solución del suelo. Cuando las condiciones redox cambian, la relación de oxidación para especies



**Figura 2.** Conducta de la adsorción y precipitación de metales pesados, cationes y aniones en función del pH.

reducidas en solución puede cambiar también; así que, dos minerales conteniendo el mismo elemento; pero en diferente estado de oxidación, presentan distinto comportamiento: si el elemento se reduce, puede causar la oxidación del mineral hasta disolverlo, precipitándose el mineral reducido; si se oxida ocurre lo contrario (Ross, 1994).

Las condiciones redox ejercen una influencia directa y significativa sobre la solubilidad de metales como el Fe, Mn y Cr que, dependiendo de su valencia, pueden estar en formas más o menos solubles ya que en ambientes reductores se favorece la solubilidad del Fe y Mn, pero disminuye la del Cr (Bourg y Loch, 1994).

En la Tabla 4, se muestra la conducta de los elementos en distintos ambientes de pH y condiciones redox (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

#### 4.2.1.3. Intercambio iónico, adsorción y quimisorción

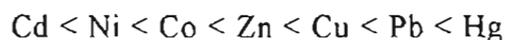
Para describir la movilidad del metal hay que conocer la distribución de los iones metálicos entre las fases sólida y líquida. Los mecanismos para desplazar iones de la solución del suelo incluyen su intercambio en superficies cargadas como las arcillas y moléculas orgánicas y su adsorción o quimisorción en superficies de minerales tales como óxidos de Fe y Mn, oxi-hidróxidos y geles amorfos (Bourg y Loch, 1994; Ross, 1994). La carga permanente de las arcillas y los sitios dependientes del pH y de la materia orgánica, retienen cationes por atracciones electrostáticas no específicas. A un

Tabla 4. Movilidad de elementos traza en distintos ambientes (Kabata-Pendias y Pendias, 1992)

Grado de Movilidad	Condiciones Ambientales	Elementos Traza
Alto	Oxidante y ácido	B, Br y I.
	Neutro o alcalino	F, Li, Mo, Re, Se, U, V, W, Zn, B, Br, I.
	Reductor	B, Br, I.
Medio	Oxidante y ácido	Li, Cs, Mo, Ra, Rb, Se, Sr, F, Cd, Hg, Cu, Ag, Zn.
	Principalmente ácido	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Hg, Ni.
	Reductor con potencial variable	As, Ba, Cd, Co, Cr, F, Fe, Li, Mn, Nb, Sb, Sn, Sr, Tl, U, V.
Bajo	Oxidante y ácido	Ba, Be, Bi, Cs, Fe, Ga, Ge, La, Li, Rb, Si, Ta, Te, Zr.
	Neutro o alcalino	Ba, Be, Bi, Co, Cu, Ge, Hf, Mn, Ni, Pb, Si, Ta, Te, Zr.
Muy bajo	Oxidante y ácido	Al, Au, Cr, Co, Fe, Ga, Os, Pt, Rh, Ru, Sc, Sn, Ta, Te, I.
	Neutro o alcalino	Ag, Al, Au, Cu, Co, Fe, Ga, Ni, Th, Ti, Y, Zr.
	Reductor	Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cs, Ni, Pb, Zn.

pH bajo se favorece la hidrólisis, se intercambian metales divalentes y trivalentes sobre capas silicatadas; así que el  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , y  $\text{Cr}^{3+}$  pueden ser atraídos por arcillas del tipo de las esmectitas a través de fuerzas electrostáticas (Figuras 3 y 4) (Ross, 1994).

La adsorción de metales pesados está relacionada con la hidrólisis del ion. Se ha propuesto una lista que señala la relación entre la hidrólisis del ion y la adsorción específica, siguiendo en el orden (Ross, 1994):



Asimismo, se han realizado estudios para conocer que los óxidos del suelo y las fracciones orgánicas prefieren adsorber Pb, Cu y Zn comparado con Cd, Ni, y Co como se muestra en la Tabla 5 (Ross, 1994). Aparte del pH, los tipos y cantidad de coloides (arcillas, óxidos y materia orgánica), se han identificado un gran número de factores que tienen un efecto sobre la sorción del metal; los principales controladores son: i) la concentración del catión, ii) los efectos competidores entre cationes y,

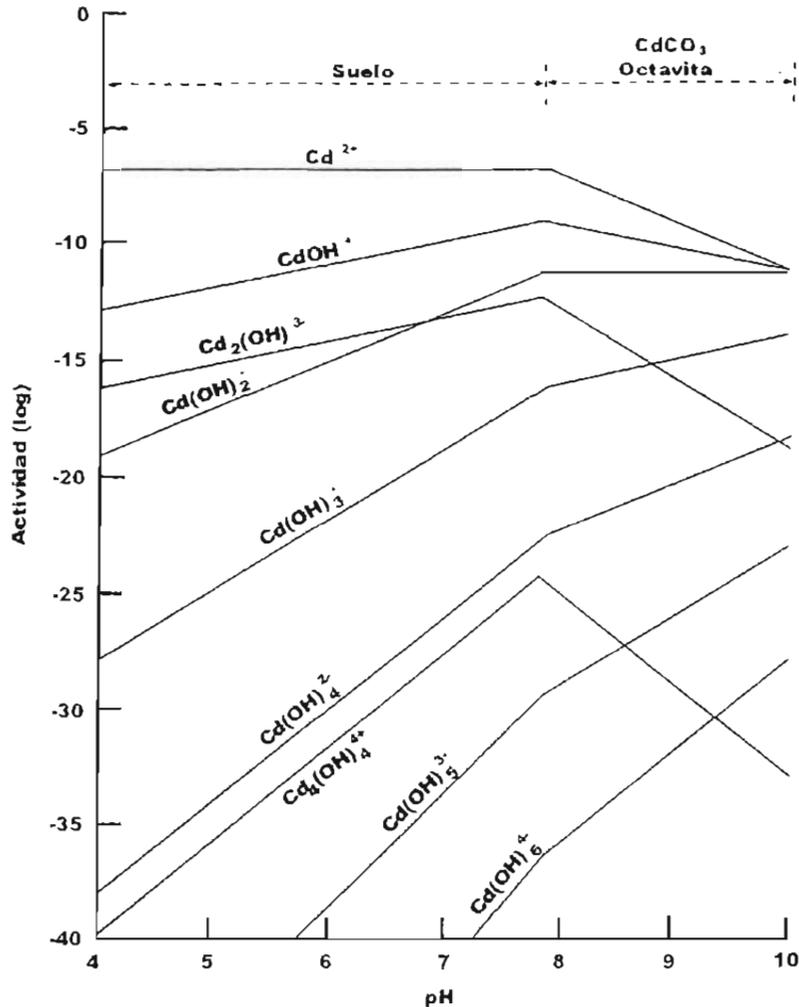
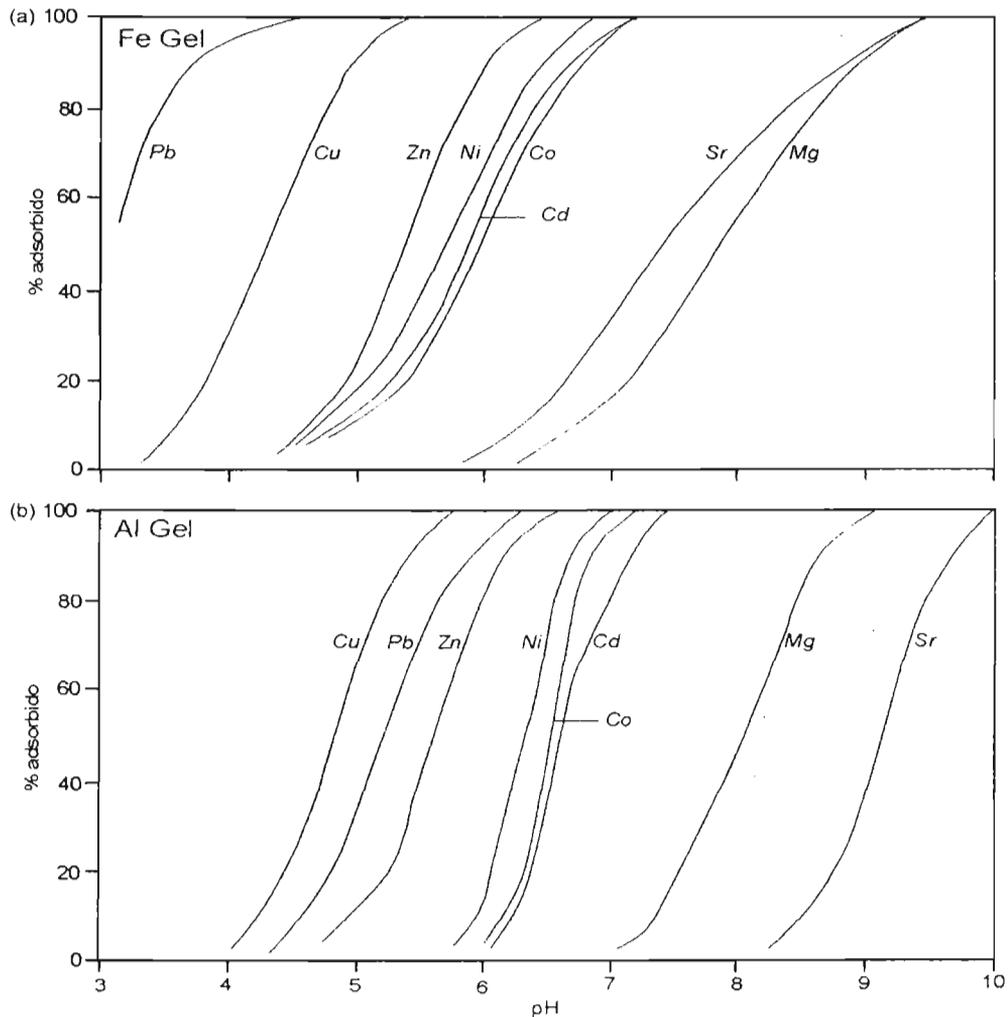


Figura 3. Especies de hidrólisis de  $\text{Cd}^{2+}$  en equilibrio con  $\text{Cd}$ -suelo o  $\text{CdCO}_3$  (octavita) a  $0.003 \text{ atm}$  de  $\text{CO}_2$  (Lindsay, 1979).

iii) la presencia de otros ligandos orgánicos e inorgánicos. Con objeto de profundizar en los anteriores procesos, se han desarrollado diversas metodologías para conocer los mecanismos implicados en los procesos de sorción sobre los tipos de superficies orgánicas y minerales. Entre las aproximaciones experimentales más utilizadas se encuentran la extracción secuencial de Tessier et al. (1979), el análisis de relaciones estadísticas entre la sorción y las propiedades del suelo, etc. Si se resume la información generada por estos métodos, se encuentra que el  $\text{Cd}$  y  $\text{Zn}$  son más móviles que el  $\text{Cu}$  ó  $\text{Pb}$ , debido a que tienden a ser sorbidos mediante intercambio catiónico y a



**Figura 4.** Sorción de metales pesados en óxidos amorfos de hierro y aluminio en función del pH (Ross, 1994).

competir con los iones mayoritarios de la solución del suelo; además, su capacidad de movilización y posterior migración se puede ver incrementada si el suelo se acidifica. Suelos con elevado contenido en óxidos de Fe, Mn y Al y materia orgánica pueden adsorber potencialmente todos los iones divalentes; pero, retienen preferentemente Cu, Pb y un poco menos Zn. Los factores que controlan los procesos de desorción del Cd, Pb, Zn y Cu han sido poco estudiados (Ross, 1994; Calvo, 1997).

Tabla 5. Afinidad de metales pesados en componentes de suelo (Ross, 1994).

Material	Secuencia de afinidad	Fuente
Óxidos de Al amorfos	Cu>Pb>Zn>Ni>Co>Cd	Kinniburgh et al. (1976)
Óxidos de Al amorfos	Cu>Pb>Zn>Cd	Leckie et al. (1980)
Óxidos de Fe amorfos	Pb>Cu>Zn>Ni>Cd>Co	Kinniburgh et al. (1976)
Óxidos de Fe amorfos	Pb>Cu>Zn>Cd	Leckie et al. (1980)
Goethita (FeOOH)	Cu>Pb>Zn>Cd	Forbes et al. (1974)
Goethita (FeOOH)	Cu>Pb>Zn>Co>Ni>Mn	McKenzie (1980)
Hematita	Pb>Cu>Zn>Co>Ni>Mn	McKenzie (1980)
Óxido de Mn	Pb>Cu>Mn=Co>Zn>Ni	McKenzie (1980)
Óxidos de Mn	Cu>Zn	Murray (1975)
Mn-SiO <sub>2</sub>	Pb>Cu>Zn>Cr>Cd	Leckie et al. (1980)
Ácidos fúlvicos pH 5	Cu>Pb>Zn	Schnitzer y Skinner (1967)
Ácido húmico a pH 4-7	Zn>Cu>Pb	Verloo y Cottenie (1972)
Ácido húmico a pH 4-6	Cu>Pb>>Cd>Zn	Stevenson (1977)

#### 4.2.1.4. Proceso de sorción y desorción

La movilización de elementos retenidos en los suelos, requiere por lo general de una secuencia de procesos, empezando por la desorción o disolución, seguida por la difusión y convección. La readsorción o precipitación puede inmovilizar el elemento en otro lugar del suelo, por lo que la movilidad relativa del elemento podrá depender de varios factores, que incluyen (Ross, 1994):

i. *La naturaleza química y formas en que se encuentra el elemento.* Muchos elementos traza (cationes) tienen una baja movilidad en suelos porque ellos se adsorben fuertemente a los minerales o a la materia orgánica, o bien son precipitados en formas insolubles (óxidos, carbonatos y sulfuros). Los que forman parte de aniones son relativamente móviles (boro), otros como el fósforo, pueden inmovilizarse fuertemente bajo determinadas condiciones formando precipitados insolubles y ligándose fuertemente con determinadas superficies de minerales.

Los elementos traza pueden clasificarse en cuatro grupos según su radio iónico y valencia (Fig. 5) (Ross, 1994):

- i. Grupo 1 Soluble: cationes débilmente hidratados.
- ii. Grupo 2 Soluble: cationes fuertemente hidratados.
- iii. Grupo 3 Hidróxidos anfotéricos, fácilmente precipitables.

## iv. Grupo 4 Aniones solubles.

En términos muy generales, la movilidad de los cuatro grupos puede ser clasificada como sigue (Ross, 1994):

- i. Grupo 1: fuertemente atrapados por arcillas y humus.
- ii. Grupo 2: intercambiables y por lo tanto móviles, excepto aquellos fuertemente quimisorbidos como Pb y Cu.
- iii. Grupo 3: inmóvil, como óxidos insolubles.
- iv. Grupo 4: móvil, excepto aquellos fuertemente quimisorbidos tales como el fosfato.

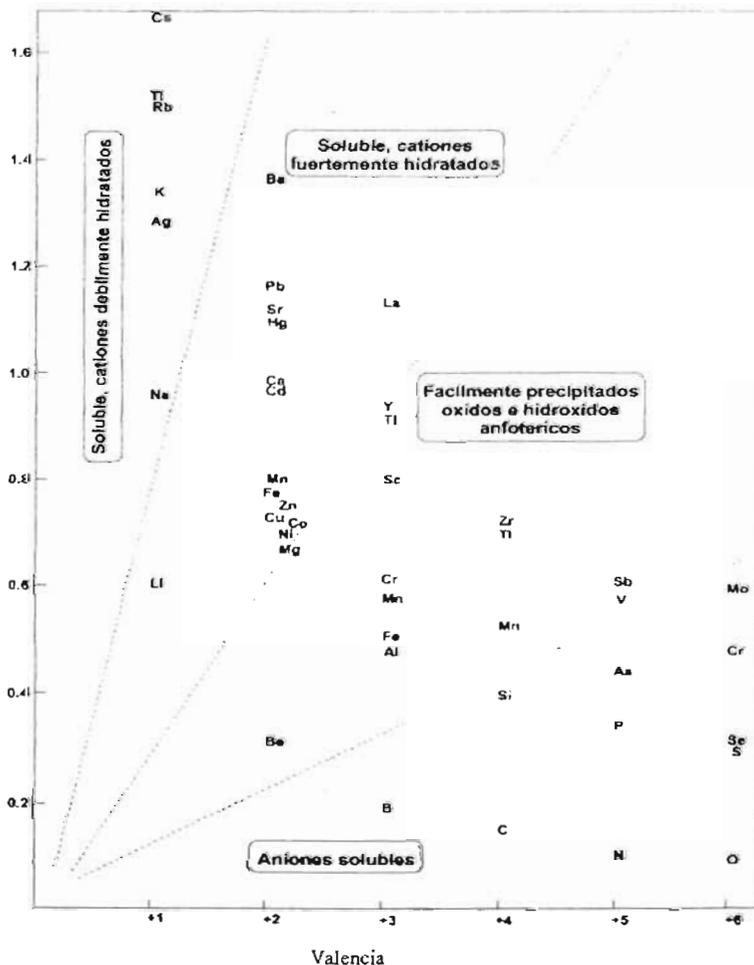


Figura 5. Clasificación de elementos con base en su valencia y radio iónico (Ross, 1994).

En el primer grupo se distribuyen elementos como Na, Ag, K, Rb, Tl y Cs que tienden a formar compuestos muy solubles, ya que se hidratan fácilmente por su tamaño pequeño y son adsorbidos primero que otros. El segundo grupo, comprende elementos como el Ba, Pb, Sr, Hg, Ca, Cd, Mn entre otros, que se hidratan más por lo que su molécula es más grande y es más difícil que se adsorban en los sitios de intercambio. En el tercer grupo, se encuentran los elementos como el Cr, Mn, Fe, y Al que tienden a formar compuestos que precipitan fácilmente y por lo tanto quedan inmóviles; y por último, los aniones que son solubles a un pH elevado y por consiguiente son móviles, entre los que se encuentra el S, P, Se (Fig. 5.)

ii. *La naturaleza química y mineralógica del suelo.* Los elementos son menos móviles en aquellos suelos que proveen una gran cantidad de sitios de sorción o un medio químico favorable para precipitar el elemento. Los óxidos de Fe, Al y Mn proporcionan sitios de quimisorción para formas catiónicas y aniónicas de elementos. Los minerales arcillosos silicatados proveen sitios de intercambio para cationes y pocos sitios de quimisorción tanto para cationes como aniones (bordes de filosilicatos). El alófano (aluminosilicato de rango corto) presenta un elevado número de sitios de quimisorción para cationes y aniones. La materia orgánica participa en la adsorción, complejación de metales (cationes), aunque algunos aniones como boratos y fosfatos pueden unirse a su estructura mediante enlaces covalentes (Ross, 1994).

Las características químicas del suelo pueden ser críticas en la retención de elementos; los valores de pH básicos en los suelos favorecen la sorción y precipitación de óxidos, hidróxidos y carbonatos. Las condiciones alcalinas generalmente se asocian a niveles elevados de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  con relación al  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (debido a la mayor solubilidad de los compuestos de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  que los de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ), está acompañada por un alto grado de movilidad aniónica y puede favorecer la movilidad de algunos cationes (por ejemplo el  $\text{Cu}$ ) como también la formación de complejos metálicos solubles con la materia orgánica e hidróxidos (Ross, 1994).

El potencial redox del suelo es también crítico en el control de la movilidad de elementos. Algunos son mucho más solubles y móviles en un estado de oxidación que otros. Los elementos clasificados como calcófilos (Hg, Cu, Pb, Cd, Zn, As y Se) forman minerales insolubles de sulfuro en medios reductores, donde el sulfuro es generado a

partir de reducción del sulfato, por lo tanto, su movilidad es extremadamente baja. Aquellos elementos que, en forma de sulfuro, tienen productos de solubilidad muy bajos (Hg, Cu, Pb y Cd) son los más inmóviles y poco disponibles en medios reducidos (McBride 1994).

La complejidad de los procesos de adsorción de metales en suelo se debe al gran número de especies de metales posibles, superficies adsorbentes y mecanismos de unión, por lo que es necesario profundizar en el conocimiento de los mecanismos de movilidad para explicar la retención, la baja solubilidad y la dificultad de extracción de iones metálicos (McBride 1994; Ross, 1994).

#### **4.2.1.5. Complejación orgánica y quelatación**

La complejación orgánica es uno de los factores más importantes que gobiernan la solubilidad y disponibilidad de metales (Bourg y Loch, 1994; Ross, 1994). La materia orgánica es una mezcla heterogénea de compuestos de distinta naturaleza y origen y cuya composición es poco conocida; está dominada por macromoléculas de alto peso molecular (2,000-10,000) llamados ácidos húmicos (HA) y sustancias de bajo peso molecular ( $10^3 - 10^6$ ) conocidos como ácidos fúlvicos (FA) (Schnitzer y Khan, 1972). Los HA están considerados como la fracción orgánica del suelo que tiene mayor tendencia a inmovilizar los metales siempre y cuando estos elementos se mantengan solubles en la solución del suelo a pH bajo. Los complejos formados son relativamente resistentes a la biodegradación, su persistencia en el medio los hace importantes en el transporte de metales. La acumulación de metales en suspensión puede contribuir a reducir la concentración de metales tóxicos en solución; se ha demostrado que la quelatación del  $Al^{+3}$  por HA controla la toxicidad del elemento en suelos ácidos.

Con cierta tendencia, los metales pueden complejarse con ligandos orgánicos. Los grupos carboxílicos, alcohólicos, fenólicos, carbonilos, fosfato y sulfato se asocian con  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$ . Los grupos amino y amidas, pueden complejarse con  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , mientras que los grupos sulfhidrilo, sulfuro, disulfuro y tioéter, se asocia con  $Au^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Hg^{2+}$  y  $Pt^{2+}$  (Pearson, 1973).

La movilidad de estos complejos se atribuye a tres características de los HA y FA en el suelo: 1) viscosidad en la solución del suelo, 2) tamaño de la molécula y 3) forma de la molécula. La viscosidad se encuentra afectada por cambios en la configuración molecular de las macromoléculas y por la unión con el metal; adicionando un electrolito se incrementa la viscosidad. La forma y tamaño molecular afectan la movilidad en el espacio poroso, porque las fuerzas de fricción actúan sobre las superficies macromoleculares. Las moléculas orgánicas ramificadas, las cuales se piensa que se encuentran en los ácidos húmicos, presentan una densidad molecular más alta, por lo que la molécula es más compacta que una cadena lineal simple de peso molecular similar; por lo tanto, los polímeros muy ramificados, presentan menor superficie de fricción y pueden ser más móviles. Si la complejación metálica afecta el tamaño y forma de las moléculas de los ácidos húmicos, entonces la movilidad de los HA puede modificarse (Ross, 1996).

#### **4.2.1.6. Movilización, lixiviación y transporte**

La movilidad y transporte de las especies metálicas en la solución del suelo, está influida por procesos de difusión y flujo de masas. Sin embargo, estudios realizados con respecto a la movilidad de los metales, establecen que no rebasan los 30 cm de profundidad a lo largo del perfil. Si el pH del lixiviado se mantiene ácido entonces, metales como Al, Mn, Mg, Ca, Zn y Cd ven incrementada su concentración en los lixiviados; por lo tanto, se puede considerar que los metales se clasifican en dos grupos dependiendo de las condiciones de acidez: 1) aquellos que muestran un incremento en su solubilidad cuando el pH decrece (Al y Mn) y 2) aquellos cuya especiación es sensible a cambios de pH, particularmente en presencia de ligandos orgánicos (Al, Be, Cu). También se ha propuesto una clasificación de metales con base en su movilidad. Es frecuente asociar la presencia de Ca, Mg, Cd, Na, Ni, Zn y Al en los lixiviados, a un incremento en la acidez; en tanto que el hecho de que el lixiviado esté enriquecido con Cr, Cu, Fe Pb y Al, puede estar asociado a la formación de derivados organo-metálicos solubles (Ross, 1994).

Otros autores consideran algunos de los conceptos ya discutidos, pero además toman en cuenta otros aspectos para explicar de una forma un poco más general, el proceso de movilización. Así McBride (1994), considera 5 etapas o procesos para que un elemento llegue a una planta desde un sólido del suelo; éstas son:

- i. Desorción o disolución; este paso puede ser más o menos rápido en los distintos elementos.
- ii. Difusión y convección; esta etapa puede ser muy lenta para elementos traza, por que la concentración de estos elementos en la solución del suelo suele ser extremadamente baja, resultando pequeñas cantidades de iones desplazados por difusión.
- iii. Nuevos procesos de sorción o precipitación en distintos sitios reactivos; después de la desorción, el elemento tiene cierta probabilidad de reabsorberse antes de poder ser absorbido por las plantas. Esto puede limitar grandemente el movimiento de ciertas formas elementales en suelos que tengan altos niveles de humus o arcillas. Por ejemplo, el Cd puede moverse rápidamente a través del suelo porque tiende a adsorberse en formas intercambiables.
- iv. Absorción por raíz.
- v. Translocación en plantas.

Los procesos i), ii) y iii) son los mecanismos importantes en la movilidad de metales en el suelo.

### **4.3. METALES PESADOS**

#### **4.3.1. Cadmio**

El cadmio es de considerable interés en la calidad del ambiente debido a su asociación con un gran número de enfermedades humanas (Soon, 1981). Las personas expuestas a bajos niveles de Cd a través del tiempo pueden presentar daño en el hígado, pulmones, huesos, sistema cardiovascular y sistema reproductor (Appel y Ma, 2002). La contaminación ambiental por Cd se ha incrementado rápidamente en décadas recientes,

como resultado del alto consumo de Cd por la industria; a diferencia del Pb y Cu, que han sido utilizados por siglos, el uso del Cd está restringido a este siglo; más de la mitad del Cd industrial ha sido producido en los últimos 20 años.

#### 4.3.2. Cobre

Al igual que la mayoría de los elementos, los niveles de Cu presentan un origen natural a través del material parental. La abundancia de Cu en rocas basálticas ( $30-160 \text{ mg kg}^{-1}$ ) es mayor que en las graníticas ( $4-30 \text{ mg kg}^{-1}$ ), siendo muy bajo en rocas carbonatadas ( $5-20 \text{ mg kg}^{-1}$ ). El gabro y basalto son las rocas con los mayores contenidos de Cu, mientras que la granodiorita y granito presentan los más bajos. La abundancia de Cu en rocas ígneas es parcialmente controlada por los procesos de diferenciación durante la cristalización de Cu en los suelos es muy diversa. Es un elemento esencial para el crecimiento de las plantas; sin embargo, su presencia en el suelo en cantidades menores o mayores a la concentración óptima, podrían tener efectos negativos, como por ejemplo, la muerte o clorosis (Alva et al., 2000).

#### 4.3.3. Plomo

El suelo es un compartimiento importante para la retención de Pb de origen antropogénico; sus fuentes principales son la actividad minera, la fundición, uso de lodos residuales en la agricultura y contaminación vehicular; asimismo, el arsenato de plomo ( $\text{PbHAsO}_4$ ) es empleado para el control de plagas de insectos en árboles frutales.

En niños, se sabe que el Pb causa una disminución en los niveles de IQ, retarda el crecimiento físico y provoca problemas auditivos. En individuos de todas las edades, el Pb puede causar anemia, daño en cerebro, riñón; disfunción de los nervios periféricos, presión sanguínea; anomalías reproductivas y en el metabolismo de la vitamina D (Appel y Ma, 2002).

#### **4.3.4. Zinc**

El contenido de Zn en el suelo depende en gran medida de la composición de la roca parental; Alloway (1990), menciona que en rocas magmáticas este elemento se encuentra uniformemente distribuido, en rocas ácidas (granitos) el contenido de Zn es de  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  y en rocas basálticas de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ; en el caso de rocas sedimentarias, las concentraciones mayores se encuentran en sedimentos arcillosos ( $80\text{-}120 \text{ mg kg}^{-1}$ ); mientras que, en las areniscas, calizas y dolomitas presentan bajos niveles ( $10\text{-}30 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

## 5. FRACCIONAMIENTO DE METALES PESADOS

### 5.1. GENERALIDADES

Numerosos estudios se han realizado para determinar la distribución de los metales pesados en suelos de áreas altamente contaminadas (Bell et al., 1991; Sims y Kline, 1991; Keller y Védy, 1994; Predrag y Petar, 1994; Holm et al., 1995), y han mostrado que la distribución de dichos elementos en la fase sólida, dependen de su cantidad, naturaleza y origen (antropogénico o endógeno); es por ello que los métodos de extracción secuencial son una vía eficiente para obtener información acerca de la bio-disponibilidad, disponibilidad físico-química, movilidad, retención y movilidad potencial de los metales en los sedimentos y suelos (Chang et al., 1994; Chen et al., 1996).

El término “fraccionamiento” es usado indistintamente con el de especiación (Tack y Verloo, 1993). La especiación química, en el contexto de los suelos y suelos acondicionados con residuos orgánicos, ha sido definida como una descripción de las concentraciones presentes en las diferentes fases (Ure et al., 1992, Shrivastava y Banerjee, 2004), como por ejemplo, especies disponibles para las plantas, formas móviles, intercambiables u otras (Ure et al., 1992); evaluándose a través de las técnicas de extracción secuencial. Esta técnicas dan información detallada acerca del origen, forma química, disponibilidad físico-química y biológica, movilización y transporte de los metales (Shrivastava y Banerjee, 2004). Por lo tanto, la extracción secuencial es útil para evaluar indirectamente la movilidad potencial y biodisponibilidad de los metales pesados en biosólidos y suelos (Illera et al., 2000).

Los métodos de extracción secuencial se basan en definir las formas químicas individuales de los elementos traza por diversos procesos, reactivos o extractantes que son usados para el aislamiento de fases; estos métodos son definidos operacionalmente como especiación (Hlavay y Polyák, 1998), los cuales son necesarios para (Keller y Védy, 1994):

- i. Obtener patrones de distribución.

- ii. Determinar la biodisponibilidad de los metales y toxicidad para las plantas, animales y el hombre.
- iii. Evaluar la capacidad del suelo como un compartimiento para almacenar metales.
- iv. Explicar la manera en que los metales pueden lixiviarse del suelo.

Las técnicas generalmente empleadas son las siguientes (Keller y Védy, 1994):

- i. Modelos matemáticos en los que se aplica la partición de metales en la fase sólida.
- ii. Medición de metales en determinados compartimentos del suelo (ligados a la fracción orgánica, formas intercambiables o en forma de iones libres).
- iii. Partición de metales presentes en la fase sólida en diferentes fracciones, utilizando agentes químicos que incrementen la fuerza iónica.

Las técnicas de extracción química usadas para estimar la biodisponibilidad de las asociaciones de los elementos traza en suelos, han sido extensamente aplicadas a estudios ambientales, manejo racional de prácticas disponibles para la tierra, estudios agronómicos y de geoquímica exploratoria, así como para definir la fracción soluble, intercambiable, adsorbidos, ligados a la fracción orgánica, precipitados, ligados a los óxidos y residuales (Cottenie et al., 1979; Rendell y Batley, 1980; Elliott et al., 1986; Sims y Kline, 1991).

Operacionalmente, se considera que los metales en el suelo están presentes como cationes metálicos en las siguientes formas físico-químicas: i) iones simples o complejos en la solución del suelo, ii) iones intercambiables, iii) ligados a la materia orgánica, iv) ocluidos o coprecipitados con otros óxidos metálicos, carbonatos o fosfatos y otros minerales secundarios o v) como iones en las capas interlaminares de los cristales de los minerales primarios (Lake et al., 1984; Keller y Védy, 1994).

Las tres primeras formas están en equilibrio unas con otras; el equilibrio se ve afectado por el pH, Eh y la concentración de metales y ligandos; éstas son las más disponibles para las plantas. El término de “formas disponibles” ha sido utilizado en los micronutrientes del suelo para las plantas, y puede estar relacionado con diferentes especies de metales. Es por ello que, desde el punto de vista ecológico, es importante que el exceso de metales y otros elementos tóxicos se encuentren inmovilizados y retenidos en la fase sólida (Cottenie et al., 1979). Las técnicas de extracción para

determinar estas formas disponibles de los metales están basadas en la acidificación o quelación orgánica.

Las formas extraídas se definen como los cationes que se encuentran en solución y los que son fácilmente intercambiables entre la solución del suelo y los sitios con carga negativa en la superficie de los coloides del suelo. Los metales se incorporan a la fracción orgánica en forma de complejos, quelatos o adsorbidos, sólo son intercambiables con otros cationes de alta afinidad para los sitios de adsorción/complejación (se miden con agentes quelatantes). Los metales ocluidos en minerales primarios también pueden estar disponibles a través del lixiviado; mientras que, los ocluidos en minerales secundarios muy estables no lo están, excepto al transcurrir un largo período (Lake et al., 1984).

Los componentes del suelo difieren en su susceptibilidad hacia los diferentes agentes químicos usados y en su capacidad de adsorber complejos metálicos. La biodisponibilidad de metales para los organismos dependerá de la capacidad de los suelos para readsorber rápidamente los metales liberados; así como, de la concentración de los metales y la forma geoquímica de la unión del metal traza y el sedimento (Rendell y Batley, 1980).

La cantidad de metales en el extractante final es generalmente equivalente a la cantidad de metales liberados, que previamente estaban ligados al suelo; es decir, a la cantidad asociada con los componentes de éste y que fueron atacados por los reactivos de la técnica (Rendell y Batley, 1980).

### **5.1.1. Limitaciones de la extracción secuencial**

Ningún esquema de fraccionamiento es totalmente efectivo para disolver cada forma del elemento traza. Sin embargo, todos los métodos han mostrado que los metales pesados están asociados a diferentes formas químicas relacionadas con su solubilidad.

Las técnicas de extracción secuencial presentan diferentes limitaciones como son:

- i. Los resultados dependen de las condiciones experimentales; por lo que es necesario utilizar las mismas condiciones para todas las muestras (Keller y Védy, 1994; Ahnstrom y Parker, 1999).

- ii. La readsorción de los metales extraídos se modifica por el patrón de distribución, permaneciendo en la fracción residual (Tessier et al., 1979; Keller y Védy, 1994).
- iii. El grado de extracción según un determinado extractante, varía de acuerdo con la naturaleza de la muestra muestras (Keller y Védy, 1994).
- iv. Se ha demostrado teórica y experimentalmente que la extracción no es selectiva (Keller y Védy, 1994).

Una extracción sucesiva de muestras en multietapas involucra diversos reactivos extractantes que han sido descritos por muchos autores. Algunos han acoplado esta técnica con el fraccionamiento físico; pero éste es difícil de aplicar cuando las concentraciones de metales son del orden de microgramo por kilo (Keller y Védy, 1994). Los extractantes se escogen de acuerdo con las formas físico-químicas que van a ser determinadas. Las técnicas de extracción secuencial varían en el número de fracciones extraídas; así como, en el orden y clase de reactivos usados; de manera general, los esquemas de fraccionamiento empiezan con extractantes débiles y finalizan con más fuertes, más agresivos (Kabala y Singh, 2001). A continuación, se presenta el análisis comparativo sobre los diversos reactivos empleados en la técnica de extracción secuencial para metales pesados.

## **5.2. FRACCIONES**

Las fracciones químicas obtenidas son definidas operacionalmente por una extracción secuencial que sigue un orden de solubilidad decreciente: soluble > intercambiable > fácilmente móvil (fracción soluble ácida) > reducible (ligada a oxihidróxidos de Fe-Mn) > oxidable (ligada a materia orgánica y/o sulfuros) > residual (ligada a silicatos y materiales detríticos) (Tessier et al., 1979; Shrivastava y Banerjee, 2004). Los metales asociados a las fracciones soluble, intercambiable y soluble ácida son las que presentan enlaces débiles por lo que pueden entrar en equilibrio con la fase acuosa y por lo tanto encontrarse más biodisponibles (Walter y Cuevas, 1999; Mbila et al., 2001); mientras que, los metales en la fracción residual están fuertemente ligados y no se liberarían bajo condiciones naturales (Baruah et al., 1996; Ma y Rao, 1997; Kabala

y Singh, 2001). Las fracciones de óxidos de Fe-Mn y materia orgánica tienen un efecto depurador por lo que pueden “ocultar” a los metales pesados (Baruah et al., 1996), y pueden ser considerados como formas con enlaces firmes o relativamente activos, dependiendo de la combinación actual de las propiedades físicas y químicas del suelo (Kabala y Singh, 2001).

### 5.2.1. Fracción intercambiable

Muchos investigadores usan soluciones de sales inorgánicas como  $\text{MgCl}_2$  1M pH 7.0 o  $\text{CaCl}_2$  0.05M o  $\text{KNO}_3$  1M para extraer los metales asociados a esta fracción; sin embargo, la eficiencia de los extractantes depende de la fuerza iónica, la cual está en función de la actividad (Keller y Védý, 1994).

El  $\text{MgCl}_2$  no desorbe todos los metales a pH neutro; por otro lado, no afecta los Si, Al, S, C<sub>org</sub>; y no solubiliza significativamente a los óxidos de Fe y Mn. Asimismo, Tessier et al. (1979), comentaron que es necesario aminorar el tiempo de lavado con este reactivo para disminuir la solubilización de los carbonatos. Esta solución no tiene el poder de liberar los metales que no tienden a ser desplazados por el catión Mg, sobre todo los que se encuentran en la superficie de los constituyentes del suelo o sedimento y que tienen mayor afinidad por cationes como  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  que por el ión  $\text{Mg}^{2+}$ ; sin embargo, se ha visto que la solución de  $\text{MgCl}_2$  es más efectiva para desorber metales que se encuentran en pequeñas concentraciones (Calvet et al., 1990).

El  $\text{NH}_4\text{OAc}$  1M pH 7.0, tiende a desorber los metales unidos a óxidos y a la fracción orgánica, además de que ataca a los carbonatos. Esta solubilidad disminuye si se emplea  $\text{NaOAc}$  1M pH 8.2; sin embargo, este reactivo extrae menos calcio que el  $\text{MgCl}_2$ , debido a que forma complejos con el acetato (Tessier et al., 1979):



Gibs (1973), afirmó que este reactivo puede disolver y acomplejar los revestimientos metálicos de las partículas del suelo o sedimentos.

El  $\text{NaNO}_3$  1M es recomendado por el Swiss Federal Agricultural Chemistry and Environmental Hygiene Institute; es un extractante más amplio que el  $\text{MgCl}_2$ , lo cual permite una buena estimación de la disponibilidad de los metales para las plantas

(Keller y Védy, 1994). Si embargo, Emmerich et al. (1982) comprobaron que el  $\text{KNO}_3$  desorbía metales en menores concentraciones que los otros extractantes.

Existe una buena evidencia de que el proceso de adsorción involucra no sólo iones simples (hidratados), sino también complejos orgánicos e inorgánicos (Keller y Védy, 1994).

### **5.2.2. Fracción soluble ácida**

El tiempo requerido para la disolución de los carbonatos depende del tamaño de la partícula, el porcentaje y tipo de carbonatos presentes, el tamaño de muestra y el pH ya que por ejemplo; en este último, se menciona que en reacción ácida se presenta un ataque parcial de los óxidos de Fe y Mn (Tessier et al., 1979), es por ello que el ajuste del pH es un factor importante para evitar dicho ataque parcial.

Muchos investigadores utilizan el NaOAc 1M pH 5.0 para extraer los metales asociados a la F2 (Tessier et al., 1979; Gibson y Farmer, 1986; Kerstner y Forstner, 1986; Belzile et al., 1989; Clevenger, 1990). La ventaja de este reactivo es que no ataca a los silicatos, sulfuros ni a la materia orgánica (Tessier et al., 1979); sin embargo, Leonard et al. (1982) comprobaron que esta solución a pH 5.0 extraía parte de los óxidos de Mn con bajo grado de cristalización. Este reactivo no está limitado a la disolución de los carbonatos, ya que considerables cantidades de metales traza sorbidos específicamente pueden ser solubilizados a pH 5.0 (Ahnstrom y Parker, 1999).

Es importante bajar el pH en la fracción intercambiable y carbonatos (de pH 7 a 5) y/o incrementar la fuerza iónica, para liberar los metales que permanecen adsorbidos específicamente (Chen et al., 1996). Es en esta fracción cuando se completa la liberación de los metales que se encuentran asociados a sitios de cambio sobre las arcillas y materia orgánica.

### **5.2.3. Fracción ligada a óxidos de manganeso y de hierro**

En medio ácido el  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0.1M ha sido utilizado para extraer metales asociados a los óxidos de manganeso mediante la reducción de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  soluble.

Esto es específico para dichos óxidos y tiene poco efecto sobre los óxidos de hierro más difíciles de reducir (Miller et al., 1986); sin embargo, no se liberan todos los óxidos de manganeso presentes en los nódulos. Por otro lado, al aumentar el pH disminuye la eficiencia de la extracción (Keller y Védý, 1994).

La reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  se utiliza para solubilizar los metales asociados. Algunos investigadores han hecho discriminaciones entre los metales ligados a óxidos de Fe amorfos y cristalinos; por lo que se ha llegado a emplear hidroxilamina o el oxalato  $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ , en obscuridad] para extraer los metales de los óxidos de Fe. Por otra parte, tres reactivos han sido comúnmente utilizados para disolver los óxidos de hierro cristalinos, el ácido cítrico-ditionito de sodio, oxalato con radiación ultravioleta y  $1\text{M NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  en ácido acético al 25% (v/v).

El empleo de clorhidrato de hidroxilamina en medio ácido permite la extracción de los óxidos de Mn y hidróxidos de Fe con bajo grado de cristalización, por lo que esta fase es denominada como “fácilmente reducible”; así para la extracción de la fase “moderadamente reducible”, correspondiente a los hidróxidos de Fe con un grado de cristalinidad moderado, se ha llegado a emplear ácido oxálico y oxalato de amonio (Shuman, 1985). Este reactivo además de disolver los óxidos fácilmente reducibles, también libera cantidades substanciales de metales trazas ligadas a la materia orgánica (<biblio>). Es por ello que se sugiere que el tiempo requerido para la extracción de los metales asociados a la fracción de óxidos de Mn y Fe sea de seis horas, debido a que por arriba de ese tiempo se puede llegar a extraer metales que se encuentran ligados a F5 (Tessier et al., 1979).

El ditionito presenta una serie de problemas relacionados con i) contaminación por Zn y la dificultad para purificar el reactivo y ii) la precipitación de los microelementos como sulfuros, debido a la descomposición del ditionito, y la dificultad en determinar sus concentraciones. La cantidad de metales extraídos por este reactivo es menor que los extraídos por  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , debido a que el grado de complejación de los metales con el citrato varía de un metal a otro, además de que causa precipitación de los elementos traza, debido a la formación de sulfuros como resultado de la desprotonación del ditionito (Tessier et al., 1979; Shuman, 1985).

En la técnica del oxalato la estandarización de la lámpara ultravioleta, también presenta problemas. En sí, varios investigadores prefieren utilizar  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  para disolver todos los óxidos de Mn y Fe presentes en los nódulos ferromanganesicos. Tessier et al. (1979), reportaron que el usar este reactivo en sedimentos disuelve algunos silicatos, no sucediendo así en suelos (Keller y Védy, 1994). Por último, cabe mencionar que los óxidos de Mn son más fácilmente extraíbles que los de hierro.

#### 5.2.4. Fracción orgánica y sulfuros

La solubilización se realiza generalmente con reactivos formadores de complejos (pirofosfato y EDTA), que desorben el metal competitivamente o por reactivos oxidantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaClO}$ ) que destruye los sitios de unión en la materia orgánica. En el caso del  $\text{NaOCl}$ , éste oxida la materia orgánica sin disolver a los óxidos de Mn inorgánicos (Shuman, 1985).

El pirofosfato ha sido utilizado preferentemente sobre el EDTA, debido a que extrae más eficientemente los metales de la materia coloidal; sin embargo, solubiliza parcialmente a los óxidos de manganeso, óxidos de Fe y ataca las redes de los silicatos (Miller et al., 1986; Ahnstrom y Parker, 1999); sin extraer los metales ligados a la materia orgánica no humificada.

El hipoclorito de sodio en medio ácido no presenta los problemas del pirofosfato, aunque es menos selectivo y eficiente.

El peróxido de hidrógeno es muy utilizado por varios investigadores, a pesar de que disuelve los óxidos de manganeso y no todas las formas de materia orgánica (las formas más estables), además de que puede llegar a atacar a los silicatos (Shuman, 1985). De acuerdo con Jackson (1958) en Keller y Védy (1994), la materia orgánica no oxidada está compuesta por parafinas, materia orgánica residual y no humificada. El peróxido de hidrógeno parece ser un reactivo eficiente si se utiliza después de la extracción de la fracción de óxidos de manganeso (Keller y Védy, 1994). De manera general, el peróxido de hidrógeno se emplea con  $\text{HNO}_3$  para oxidar la materia orgánica y destruir por lo tanto la capacidad del suelo para complejar iones metálicos; al final del proceso de oxidación se adiciona  $\text{NH}_4\text{OAc}$  para evitar la adsorción del metal liberado a

otros compuestos oxidados presentes en la matriz del residuo del suelo. Con estos reactivos se extraen los metales asociados con sulfuros secundarios.

Otros reactivos utilizados son el ácido nítrico concentrado o combinado con ácido clorhídrico o perclórico; sin embargo, éstos carecen de especificidad y pueden afectar parcialmente o atacar a las láminas de Si (Tessier et al., 1979).

Por lo tanto, se recomienda utilizar hipoclorito o bien solubilizar primero a los óxidos de Mn; o mejor aún, emplear pirofosfato.

### **5.2.5. Fracción residual**

La extracción de los metales ligados a la fracción residual involucra fusión alcalina o disolución con mezclas de ácido fluorhídrico y algunas otras con ácidos fuertes (nítrico o perclórico). Para asegurar una descomposición completa, se debe utilizar un exceso de sales con el objeto de causar inestabilidad y mayor sensibilidad en el espectrofotómetro de absorción atómica (Tessier et al., 1979).

Para determinar esta fracción se puede utilizar una digestión con  $\text{HNO}_3$  (65%); pero, solamente de 60 a 80% de los metales son disueltos. El agua regia disuelve todos los metales en la fracción residual, excepto los silicatos, el porcentaje extraído varía entre un 60% y 100% dependiendo del metal. De manera general, los reactivos utilizados han sido: agua regia, HF y  $\text{HClO}_4$  (Keller y Védy, 1994).

La extracción de metales en la fracción residual corresponde a aquellos que se encuentran en las fases de minerales menos alterables, como son silicatos, restos de materia orgánica, óxidos y sulfuros, que por su alto grado de cristalización y estabilidad no se han solubilizado en las extracciones anteriores.

La gran variedad de reactivos usados en los esquemas de extracción secuencial que se indican en la literatura demuestran la dificultad en seleccionar el mejor método para el estudio de los metales en las diferentes fracciones del suelo. Los reactivos se eligen de acuerdo a su selectividad hacia cierto componente, pero también pueden ser considerados como reactivos que incrementan la extracción respecto al pH (Keller y Védy, 1994).

Gupta y Chen (1975), clasifican a los metales como residuales (litogénicos) y no residuales (los que se encuentran ligados a la fracción hidrosoluble, intercambiable, carbonatos, óxidos de Mn -fase fácilmente reducible-, óxidos de Fe -moderadamente reducible- y a la materia orgánica y sulfuros). Asimismo, clasifican a los metales no residuales en tres grupos:

- i. Fracción biogénica. Son los metales traza asociados a sulfuros y material orgánico (extraída con peróxido de hidrógeno).
- ii. Fracción hidrogénica nodular. Son aquellos que están presentes en los nódulos (fases fácil y moderadamente reducibles).
- iii. Fracción hidrogénica no nodular. Son los iones metálicos que se encuentran de manera soluble o bien en los sitios de intercambio, juntos con los que se encuentran asociados con carbonatos y con algunos óxidos amorfos (extraída con agua, soluciones de sales de amonio y ácido acético).

## 6. SORCIÓN DE METALES PESADOS

### 6.1. TEORÍA DE LA SORCIÓN

Muchos de los componentes de la fase sólida del suelo retienen iones o moléculas, en forma relativamente permanente. Algunos de estos procesos son reversibles, y los diferentes iones se retienen en cantidades aproximadamente equivalentes. Se sabe, además, que la retención de iones puede producirse por diferentes tipos de reacciones, particularmente en suelos con carga variable, por su fuerte influencia sobre las propiedades de los suelos, tanto químicas, físicas como biológicas (Fassbender, 1984); es por ello la importancia de obtener un buen conocimiento de los fenómenos de adsorción e intercambio de iones.

Las superficies de los sólidos son capaces de ligar especies químicas que se encuentran en sus alrededores, a este fenómeno se le llama *adsorción* (Lindsay, 1979). Otro concepto dado por Fassbender (1984) es que la adsorción es el fenómeno por el cual una sustancia se une a una superficie, al ser atraída (la primera) por fuerzas que pueden ser electrostáticas, de van der Waals o químicas, por un período más o menos largo. Este término se usa comúnmente para los procesos de sorción de elementos químicos que se encuentran en solución, por las partículas del suelo (Alloway, 1990). El sólido recibe el nombre de *adsorbente* y las especies químicas que han sido fijados en la superficie, *adsorbato*. Si tiene lugar un “atrapamiento” uniforme en el seno del sólido por capilaridad, entonces se dice que ocurrió la *absorción*. Cuando el poro del sólido tiene distancias interatómicas que permiten atrapar átomos o moléculas muy pequeñas, entonces ocurre el fenómeno de *oclusión*. El término de *sorción* se emplea de forma genérica para la denominación de cualquiera de los proceso de adsorción o absorción, debido a que es difícil reconocer uno de otro (Lindsay, 1979).

Cualquier sólido es capaz de adsorber cierta cantidad de especies químicas dependiendo de su naturaleza, de la superficie disponible, de la naturaleza y concentración de la especie por adsorber y de la temperatura. Así, se considera que los

sólidos muy porosos son buenos adsorbentes por razones de superficie. El grado de atracción sorbente-sorbato puede tener valores muy diferentes; cuando las fuerzas que intervienen son predominantemente electrostáticas, los procesos son más o menos reversibles y se les designa como intercambio iónico, debido a que cuando se produce la adsorción de un ión, se libera una cantidad equivalente de otro. Cuando la unión se debe a fuerzas de van der Waals (0 a 60 kcal mol<sup>-1</sup> de enlaces superficiales), las fuerzas de unión entre éstos no es específica, y se tiene una adsorción física; por el contrario, la quimisorción se presenta cuando las atracciones son específicas y su magnitud energética es semejante a la que ocurre con los enlaces químicos (> 60 kcal mol<sup>-1</sup>); este proceso, al igual que la precipitación y fijación, es poco reversible (Glasstone, 1961; Fassbender, 1984).

Mientras que, en la fisisorción es posible la formación de multicapas, en la quimisorción es sólo posible en capas unimoleculares, siendo un proceso específico que puede requerir cierta energía de activación, por lo que puede ser relativamente lento y, no fácilmente reversible. A bajas temperaturas la quimisorción llega a ser tan lenta que sólo se observa la fisisorción y el sorbato reacciona lentamente hasta formar una capa monomolecular quimisorbida (Glasstone, 1961).

La carga predominante negativa de los coloides del suelo retiene cationes en la película de agua sobre las superficies del coloide. Esta retención reduce la pérdida de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup> por lixiviación, al mismo tiempo que mantiene estos cationes disponibles para que sean captados por la vegetación. Otros cationes también son retenidos aunque a concentraciones más bajas. Los cationes de los metales de transición (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, presentando un comportamiento similar el Cd<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup>) y el aluminio principalmente, precipitan como óxidos hidratados o como aluminosilicatos y casi no se encuentran en la fase acuosa. Los cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos, debido a su tamaño y carga, tienen menor posibilidad de precipitar; debido a ello, permanecen en la fase acuosa para neutralizar la carga superficial (Bohn et al., 1993).

Thompson y Way, en 1850, encontraron que el intercambio catiónico es reversible, estequiométrico y rápido, sin embargo existen algunas excepciones. Una de ellas en el

aspecto de reversibilidad, es la retención preferencial de cationes polivalentes (principalmente trazas de metales), por la materia orgánica del suelo. Estos cationes se encuentran unidos por enlaces parcialmente covalentes, y sólo pueden ser desplazados por otros cationes polivalentes capaces de formar enlaces covalentes más fuertes. Otra excepción incluye a las reacciones de fijación catiónica en las que los cationes orgánicos grandes, como los de los plaguicidas paraquat y diquat, no pueden acercarse físicamente a ciertos sitios de intercambio entre las capas (impedimento estérico), y los casos en los que los cationes multivalentes son adsorbidos de manera preferente porque pueden balancear de manera simultánea varios sitios de intercambio cercanos entre sí (Bohn et al., 1993).

La atracción de los cationes hacia superficies coloidales cargadas negativamente, se representa mediante la ley de Coulomb; sin embargo, la principal restricción de este enfoque electrostático, es que no predice las diferencias en la selectividad de las superficies coloidales de los cationes de la misma valencia. Dicha selectividad se relaciona con los tamaños relativos de los iones hidratados o con las energías relativas de hidratación de los diversos cationes. Los iones con radio de deshidratación menor tienen una densidad de carga mayor por unidad de volumen; por ello atraen más fuertemente al agua de hidratación. El radio de un catión hidratado es mayor que el de un catión deshidratado o tamaño de cristal más grande. Las superficies de los coloides del suelo retienen con menos fuerza a los iones de radio de hidratación mayor, debido a que los iones hidratados más pequeños, pueden acercarse más a la superficie de los coloides; de esta manera, su atracción coulombica cerca de las superficies se incrementa de manera correspondiente. Los iones parcialmente deshidratados, se acercan más a la superficie de los coloides y son retenidos fuerte y completamente por las partículas coloidales del suelo (Bohn et al., 1993).

El factor más importante que determina la magnitud relativa de adsorción o desorción de un ión dado, es su valencia. De manera general, los iones divalentes son retenidos más fuertemente que los iones monovalentes; los trivalentes con aún mayor fuerza y los tetravalentes, como el torio, son prácticamente irremplazables. Dentro de una serie dada de valencia, el grado de reemplazabilidad de un ión disminuye conforme se

incrementa su radio de deshidratación. La reemplazabilidad relativa del ion o facilidad de eliminación de coloides específicos se ha denominado **serie liotrópica** (Bohn et al., 1993).

El enlace parcialmente covalente, la formación de complejos o ambos pueden contribuir a que los suelos ricos en materia orgánica prefieran a los cationes polivalentes. La elevación del pH del suelo cambia también la selectividad catiónica porque incrementa la CIC del suelo y de esta manera también la preferencia por iones polivalentes contra los monovalentes (Bohn et al., 1993).

## 6.2. LOS MATERIALES CAMBIADORES EN SUELOS Y LA DOBLE CAPA DIFUSA

Los materiales que poseen cargas eléctricas son los responsables de los fenómenos de cambio. Para comprender estos fenómenos es necesario conocer los diferentes tipos de cargas que poseen los suelos (Fassbender, 1984):

- i. Capacidad de cambio de cationes, con base en la carga negativa constante (CICC).
- ii. Capacidad de cambio de cationes, con base en la carga negativa variable (CICV)
- iii. Capacidad de cambio de cationes, con base en la carga negativa total (CICt)
- iv. Capacidad de cambio de cationes, con base en la carga positiva (CIA)
- v. Capacidad de adsorción de aniones (CAA)

Estas cargas se encuentran en tres tipos principales de sustancias:

- i. *Intercambiadores inorgánicos cristalinos*: con cargas permanentes, debido a la sustitución isomórfica en la red cristalina; es poca influida por el medio.
- ii. *Intercambiadores inorgánicos*: con estructura poco organizada (por ejemplo alofano e hissingerita) y consistente en óxidos de diferentes grados de hidratación con cargas variables, donde la capacidad de retención del material es fuertemente influida por el medio.

- iii. *Materiales orgánicos independientes*: con cargas dependientes del ambiente por su naturaleza química, como la disociación de los ácidos orgánicos dependientes del pH.

Los cambiadores mencionados anteriormente están rodeados por la solución del suelo donde los iones hidratados están distribuidos en diferentes capas. Cerca del intercambiador se encuentra una capa de iones contrarios llamada capa de Stern, la cual forma con las cargas negativas del cambiador, la capa doble. En ella la concentración es mucho más alta que en la solución del suelo. Desde esta capa la concentración cambia gradualmente hasta llegar al nivel de la concentración de la solución del suelo, como lo muestra la Figura 6. En dicha figura se pueden observar las dos capas: la de Stern, cerca del cambiador, y la capa difusa que representa el cambio gradual hasta llegar a la solución normal. El espesor de la capa doble es variable y disminuye con la concentración de la solución del suelo. En caso de concentraciones iguales, el espesor es más delgado para los cationes polivalentes que para los monovalentes. El espesor de la capa puede aumentar notablemente cuando el catión saturante es el Na altamente hidratado (Fassbender, 1984).

En suelos secos por la acción del aire, se puede considerar que los iones intercambiables residen directamente sobre la superficie del coloide (Fig. 7). Las cargas negativas de las arcillas del suelo y la capa correspondiente de cationes intercambiables forman una doble capa en esta configuración, denominada **Doble capa de Helmholtz**. Cuando el agua se encuentra presente, la superficie ya no retiene tan fuertemente a los cationes.

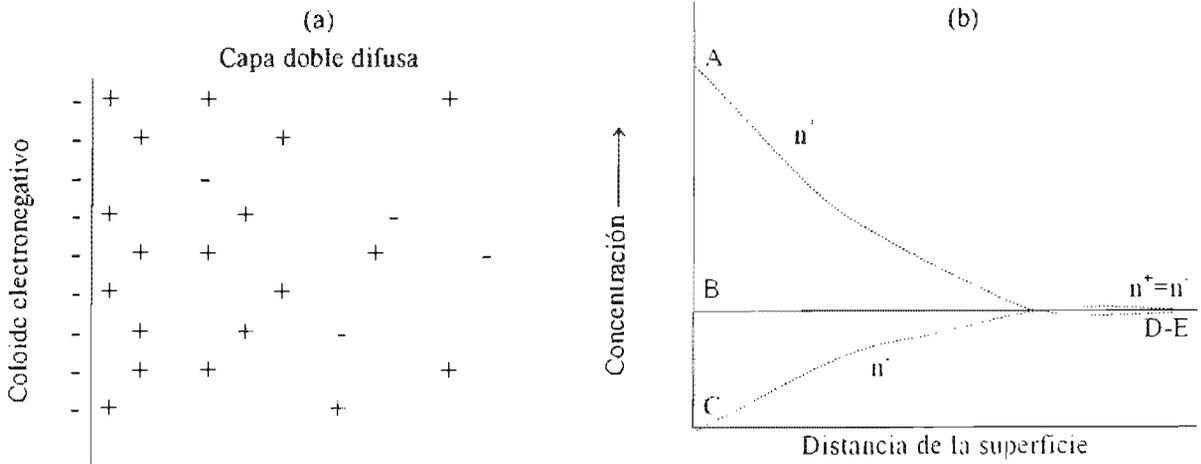


Figura 6. Distribución esquemática de la doble capa difusa (a) de las concentraciones aniónicas y catiónicas, (b) que rodean al complejo de cambio (Fassbender, 1984).

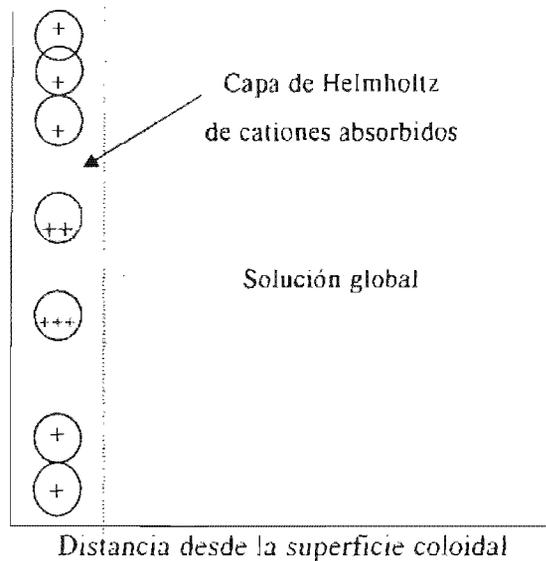
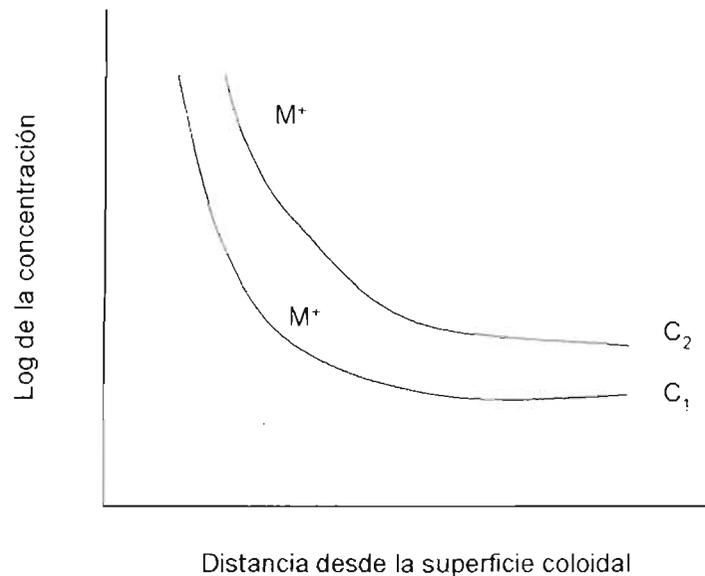


Figura 7. Distribución de cationes y aniones monovalentes cerca de la superficie de una partícula de montmorilonita típica de acuerdo con el modelo de Helmholtz (Bohn et al., 1993).

La atracción electrostática de los cationes es contrarrestada por la difusión que tiende a igualar las diferencias de concentración en la fase acuosa. La concentración del catión disminuye con la distancia a partir de la superficie. La carga negativa de los coloides es neutralizada por los iones positivos presentes en la solución, que constituyen la **doble capa difusa** (Bohn et al., 1993).

El incremento en la concentración de la solución de  $C_1$  a  $C_2$  (Fig. 8), reduce la tendencia a que la difusión se efectúe lejos de la superficie y, en consecuencia, se contrae la doble capa difusa. El espesor de la doble capa difusa se define como la distancia en la que la concentración de la solución queda influenciada por la carga del coloide. La solución que queda fuera de la doble capa difusa se denomina **solución global** (Bohn et al., 1993).



**Figura 8.** Distribución de cationes ( $M^+$ ) lejos de una superficie de suelo cargada negativamente a dos concentraciones de cationes ( $C$ ), sin tomar en cuenta los efectos de los aniones. La capacidad de intercambio catiónico es proporcional al área existente entre las curvas y sus correspondientes líneas continuas (Bohn et al., 1993).

### 6.2.1. Teoría de la doble capa difusa

La teoría básica de la doble capa difusa sobre las superficies cargadas de los coloides fue creada por Guoy y Chapman en 1900; las suposiciones básicas son similares a las que se emplearon más tarde en la teoría de Debye-Hueckel sobre las actividades de los iones en las soluciones de electrolitos mezclados (Bohn et al., 1993).

La teoría de Guoy-Chapman supone que (Bohn et al., 1993):

- i. Los cationes intercambiables existen como cargas puntuales.
- ii. Las superficies de los coloides son planares y esencialmente infinitas en magnitud.

- iii. La carga superficial se encuentra distribuida uniformemente sobre la superficie completa del coloide.

Los cationes son atraídos hacia los coloides del suelo cargados negativamente, mientras que los aniones son repelidos. Estas interacciones siguen la ley de Coulomb:

$$F = [qq' / Dr^2] K \quad (6.1)$$

donde  $F$  es la fuerza de atracción o de repulsión (en newtons),  $q$  y  $q'$  son las cargas eléctricas (coulombs),  $r$  es la distancia de separación entre las cargas (metros),  $D$  es la constante dieléctrica (=78 para el agua a 25°C) y  $K$  es una constante de proporcionalidad (=8.9 X 10<sup>9</sup> para unidades SI). La fuerza de retención o repulsión de los iones se incrementa al aumentar la carga del ion, con el incremento de la carga del coloide y con la reducción de la distancia entre la superficie del coloide y la fuente de carga o el ion soluble (Bohn et al., 1993).

El incremento de la concentración del catión en la doble capa difusa genera una tendencia contraria de difusión de cationes lejos de la superficie. Dicha difusión tiende a igualar las concentraciones de cationes en toda la solución: La combinación de las ecuaciones para la atracción de difusión de cationes produce la ecuación de Boltzmann (Bohn et al., 1993):

$$C / C_o = \exp [ -Ze\psi / kT ] \quad (6.2)$$

donde  $C$  es la concentración de un ion a una distancia específica desde la superficie cargada,  $C_o$  es la concentración del ion en la solución,  $Z$  es la valencia del ion,  $e$  es la unidad de carga electrónica,  $\psi$  es el potencial eléctrico del coloide a la distancia especificada,  $k$  es la constante de Boltzmann (la constante de gas por molécula) y  $T$  es la temperatura absoluta. La ecuación de 6.2 describe las distribuciones de cationes y aniones en la capa doble, siempre que  $\psi$  sea negativo a causa de la carga negativa neta de la mayoría de los coloides del suelo.

Por lo general, la doble capa difusa se emplea bajo dos enfoques; el más común, es considerar a los coloides del suelo como si tuvieran carga de superficie constante pero cuyo potencial de superficie fuera variable (**coloides de cargas constantes**). De esta manera, la distribución del potencial varía con la concentración de sales de la solución y

con la valencia media de los iones contrarios (intercambiables), pero la carga (CIC) del suelo, permanece constante (Bohn et al., 1993).

Un segundo enfoque es considerar al coloide como si tuviera carga potencial de superficie constante y carga variable superficial (**coloides de potencial constante**); este comportamiento es común para suelos que tienen carga dependiente del pH. A diferencia de los coloides de potencial variable, la carga de los coloides de potencial constante varía apreciable y predeciblemente con la concentración de las sales de la solución externa. La adsorción de ciertos aniones también puede cambiar la carga del coloide (Bohn et al., 1993).

### 6.3. MODELOS DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso común en el transporte de especies químicas en un sistema acuático y en los tratamientos de aguas residuales. Específicamente, la adsorción de metales traza en los sedimentos y suelos, funge como inmovilizador fisicoquímico de éstos, hecho por el cual es necesario comprender el comportamiento de las sustancias en la adsorción mediante modelos cuantitativos, puesto que el efecto inmovilizador puede ser alterado por agentes físicos, químicos y/o biológicos (Barceló, 2000). Se conoce además que, a mayor superficie corresponderá mayor adsorción, y que a mayor temperatura la adsorción disminuirá debido al aumento de la energía cinética de las partículas. Este es un antecedente importante para que los estudios de adsorción se realicen a temperatura constante, obteniendo curvas que por ello se llaman **isotermas** (Fassbender, 1984). Algunos de los modelos que se han empleado para estudiar los fenómenos de adsorción en diferentes materiales son (Sposito, 1989):

Modelo de intercambio Iónico: Establece que los protones son remplazados por un catión durante la adsorción



Modelo de Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG): Considera la energía de interacción electrostática  $\Delta G_{ele}$  y la de adsorción química específica  $\Delta G_{chm}$  en el cálculo de la energía de adsorción total.

Modelo de la Triple Capa (TC): Introduce el concepto de la constante de capacitancia y el efecto electrostático en la descripción de la adsorción. El modelo requiere de la información sobre las propiedades eléctricas de la doble capa; así como, de las constantes dieléctricas y de los grosores de la misma, parámetros que se tienen que calcular indirectamente.

Modelo de la Superficie o de los sitios acomplejantes o enlazantes: Es una forma modificada del modelo GSCG, en el que se considera la adsorción de los multiadsorbentes. Los iones metálicos en soluciones acuosas nunca se presentan en sus formas  $M^{n+}$ , siempre están asociados a otras moléculas. La coexistencia de iones metálicos y ligandos en solución conduce a la formación de complejos, y ello afecta el comportamiento de la adsorción de dichos iones.

### 6.3.1. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción, describen gráficamente la relación que se presenta entre el número de moles adsorbidos y la concentración de soluto que se encuentra en equilibrio; es decir, la adsorción de un soluto en los sólidos a temperatura y presión constantes. Una isoterma de adsorción muestra la cantidad de adsorbato (soluto), sorbido en función de su concentración de equilibrio (Bohn et al., 1993). En determinadas condiciones, la adsorción resulta de un equilibrio entre las fuerzas en la superficie adsorbente y la energía cinética de las sustancias adsorbidas; las primeras son las encargadas de inmovilizar a éstas últimas. Cuando esto ocurre, gran parte de la superficie adsorbente puede quedar cubierta con un tipo de material adsorbido que se convertirá, a su vez, en fuente de atracción para la misma sustancia, lo que conllevará a la formación de capas múltiples de adsorbato (Fassbender, 1984).

Una cantidad conocida de adsorbato se agrega a un sistema que contiene una cantidad conocida de adsorbente. Se supone que se adsorbió cualquier cantidad de

adsorbato desplazada de la solución de equilibrio. Las condiciones de equilibrio deben de prevalecer y las reacciones secundarias (como la precipitación) se deben eliminar o hacer las correcciones correspondientes. La precipitación se indica, en algunos casos, por un incremento rápido en la adsorción aparente (desaparece el precipitado de la solución) con un pequeño cambio en la concentración de equilibrio de la solución. Diversas ecuaciones matemáticas se han empleado para describir la adsorción iónica y evaluar la intensidad y capacidad de adsorción iónica del suelo. Tres son las ecuaciones de adsorción que comúnmente se utilizan para explicar los datos de adsorción: la ecuación de i) Langmuir, ii) Freundlich y iii) Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Bohn et al., 1993). Esto da lugar a una gran variedad de formas de esas isothermas, dependiendo de la afinidad del adsorbente (sólido) por el adsorbato (Bohn et al., 1993).

De manera general, se ha observado que según las sustancias involucradas, se obtienen cinco tipos principales de isothermas de adsorción (Fassbender, 1984; Sposito, 1989):

i. *Isothermas de tipo I (curva-L)*: Es de forma cóncava debido a que al ser adsorbida una sustancia sobre el adsorbente, se dificulta la adsorción adicional de la misma. Muestran un rápido aumento en la adsorción de la fase libre hasta alcanzar un valor límite o de saturación; a este tipo de isoterma también se le conoce como Isotherma de Langmuir y se obtiene cuando la adsorción está restringida a una capa de espesor monomolecular; se manifiesta en la quimisorción o fisorción en sólidos porosos de superficies muy grandes por unidad de peso (Fig. 9).

Esta isoterma se caracteriza por una pendiente inicial, la cual no aumenta al incrementar la concentración del adsorbato en la solución del suelo; lo que indica una alta afinidad de las partículas del suelo por el adsorbato (Sposito, 1989).

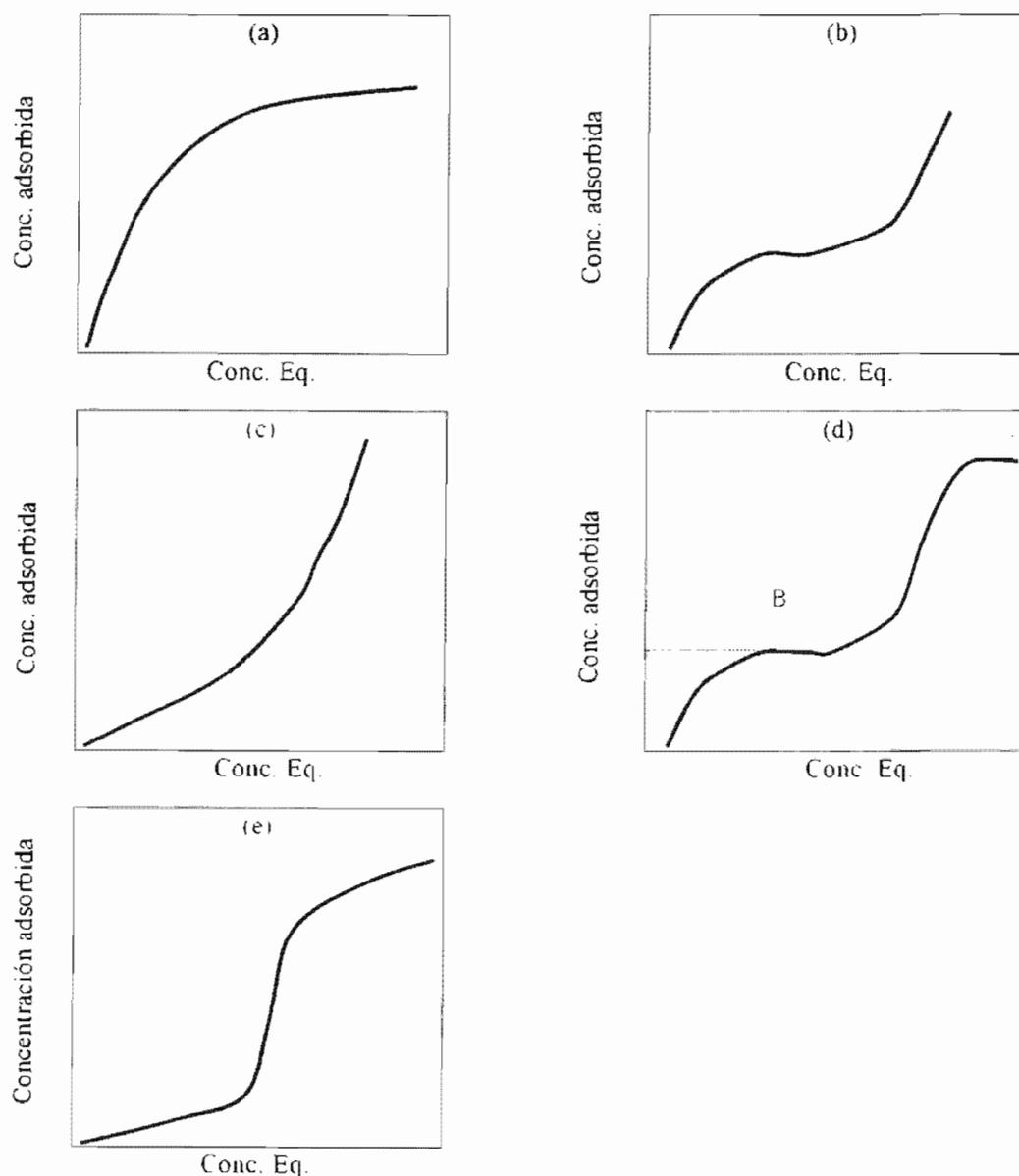
ii. *Isotherma curva-H*: Es una versión extrema de la curva tipo L; su característica principal es una pendiente inicial grande (en comparación con la isoterma tipo L), lo cual sugiere una alta afinidad relativa del suelo por el adsorbato. Esta condición se produce en la formación de complejos de esfera interna o por las interacciones tipo van der Waals en los procesos de adsorción. La adsorción de Cd a bajas concentraciones por la caolinita ilustra la isoterma curva-H debido a la adsorción

específica; mientras que, las moléculas orgánicas de gran tamaño y los polímeros inorgánicos son ejemplos de comportamiento bajo esta isoterma como resultado de las interacciones van der Waals (Sposito, 1989).

- iii. *Isotermas de tipo II (curva-S)*: También se les conoce como isotermas sigmoides, se inician en forma cóncava pero siendo convexa en su segunda parte, por lo que no presenta un valor máximo. Representan la adsorción física en multicapas sobre sólidos poco porosos. El punto B en la isoterma de la Figura 9, representa la formación de la capa monomolecular sobre la superficie adsorbente, el resto de la curva representa la formación de multicapas.

Este tipo de isoterma se caracteriza por presentar una pequeña pendiente, la cual se incrementa al aumentar la concentración adsorbida; ésto sugiere que, la afinidad de las partículas del suelo por el adsorbato es menor que la que presenta la solución acuosa. Este comportamiento se presenta en la competencia de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  entre la materia orgánica soluble y las partículas del suelo. Una vez que la concentración del elemento excede la capacidad de los ligandos orgánicos para formar complejos, la superficie de las partículas del suelo ganan en la competencia y comienza a adsorber cantidades significativas del ion (Sposito, 1989).

- iv. *Isotermas de tipo III*: La curva de tipo III es de forma convexa, y la intensidad de la adsorción aumenta con la cantidad de sustancia adsorbida, lo que significa que esta última retiene a sus semejantes, más que el adsorbente.
- v. *Isotermas de tipo IV*: Resulta de la combinación de una isoterma de tipo II con una de tipo I, la que podría ser considerada como la suma de dos procesos subsiguientes donde, en ambos casos, la adsorción de sustancias reduce su unión posterior.



**Figura 9.** Isothermas de adsorción, (a) tipo I (isoterma de Langmuir), (b) tipo II, (c) tipo III, (d) tipo IV, (e) tipo V (Sposito, 1989).

- vi. *Isothermas de tipo V:* Se considera como la combinación de los tipos III y I; es decir, la realización de un proceso en cuya primera parte aumenta la velocidad de adsorción para luego pasar a una curva cóncava al máximo, similar a los casos I y IV.

Las isothermas del tipo III y V muestran la deficiente afinidad del sólido por el adsorbato, principalmente en la primera capa molecular (Fig. 9). Estas isothermas son poco frecuentes y aparecen cuando los tipos de adsorción en la primera monocapa son

relativamente pequeños. La isoterma V parece reflejar el fenómeno de condensación capilar en sólidos porosos, donde el límite superior de la condensación está en función del número de poros. La isoterma de tipo IV deja de crecer cerca de la concentración de saturación, pero la superficie cubierta puede adsorber otra capa monomolecular de adsorbato (Fassbender, 1984; Barceló, 2000).

### 6.3.1.1. Isoterma de Langmuir

Debido a su simplicidad y capacidad para calcular la adsorción máxima y las condiciones relativas de energía de enlace, la ecuación de Langmuir (Langmuir, 1918), ha sido ampliamente usada para describir la adsorción iónica por los constituyentes del suelo (Ajwa y Tabatabai, 1997). Esta ecuación se derivó inicialmente para la adsorción de gases por los sólidos y se ha empleado desde principios de siglo en el área de química; mientras que, en química de suelos se ha usado en los últimos 30 años (Fassbender, 1984; Bohn et al., 1993).

La ecuación de Langmuir se basó en tres suposiciones: i) energía de adsorción constante que es independiente del grado de superficie cubierta (es decir, es una superficie homogénea); ii) adsorción en sitios específicos, con ninguna interacción entre las moléculas de adsorbato; y iii) adsorción máxima equivalente a una capa monomolecular completa sobre todas las superficies adsorbentes y reactivas. Una forma común de expresar la ecuación de Langmuir es:

$$x/m = KCb / (1 + KC) \quad (6.4)$$

donde  $C$  es la concentración de equilibrio del adsorbato en cuestión,  $x/m$  es el peso de adsorbato por peso unitario de adsorbente;  $K$ , es una constante relacionada con la fuerza de enlace, y  $b$ , es la cantidad máxima de adsorbato que puede adsorberse; es decir, una capa monomolecular completa. Reordenando la ecuación anterior se tiene:

$$C / (x/m) = (1 / Kb) + (c / b) \quad (6.5)$$

Si la adsorción se ajusta a la ecuación de Langmuir, al graficar  $C / (x/m)$  contra  $C$ , se obtiene una línea recta con una pendiente  $1/b$  y la ordenada al origen  $1/Kb$ . La

constante de Langmuir  $K$  es el cociente de la pendiente ( $1/b$ ) entre la ordenada al origen ( $1/Kb$ ) (Bohn et al., 1993).

La ecuación (6.5) se dedujo suponiendo una energía libre de adsorción constante, situación que sólo se presenta rara vez en la naturaleza. La energía de adsorción tiende a disminuir al incrementarse la superficie cubierta y la interacción con las moléculas ya adsorbidas tiende a aumentar al hacerlo dicha superficie. El efecto neto es que las dos tendencias llevan a compensarse entre sí, con lo que se produce una energía de adsorción constante. La ecuación de Langmuir se limita a los valores para los que se encuentran disponibles los datos. La extrapolación a concentraciones más altas predice una adsorción máxima que, a menudo, no está apoyada por los datos. Aun, en los sistemas donde la energía de adsorción no es estrictamente constante, la ecuación puede explicar la adsorción sobre una parte del intervalo de adsorción, puesto que la variación de la energía de adsorción sobre este intervalo debe ser pequeña si sólo predomina un sitio de enlace o mecanismo. Se sabe que las reacciones de precipitación también pueden manifestar un comportamiento del tipo de la ecuación de Langmuir. Si sólo existe en el sistema una cantidad limitada de otro soluto requerido para formar el precipitado, entonces puede presentarse una isoterma de Langmuir al incrementar las concentraciones del soluto en cuestión; es decir, se presenta una “sorción máxima”. La clave para este tipo de comportamiento se encuentra a concentraciones *bajas* del soluto en cuestión, donde no existe precipitación si no hasta que se excede el producto de solubilidad del soluto (Bohn et al., 1993).

En la ciencia del suelo esta isoterma se usaba, principalmente, para representar tres tipos de fenómenos:

- i. La adsorción de aniones, especialmente fosfatos, sulfatos y boratos por el suelo.
- ii. La adsorción de plaguicidas en el suelo
- iii. La retención de oligoelementos y contaminantes de suelos de naturaleza catiónica

La conclusión a la que se puede llegar, es que esta isoterma no se puede utilizar en todos los casos que se ha pretendido, pero tiene una serie de aplicaciones sobretodo para fines comparativos y en condiciones fuertemente diluidas (Fassbender, 1984).

### 6.3.1.2. La ecuación de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

Esta ecuación tiene su uso principal en física de suelos, para la determinación de superficies por adsorción de nitrógeno elemental; la ecuación se parece a la de Langmuir, pero tiene una constante más,  $C_0$ , que denota la concentración de la saturación:

$$C/Q (C_0 - C) = (1/Kq) + [(K-1) C] / (qK C_0) \quad (6.6)$$

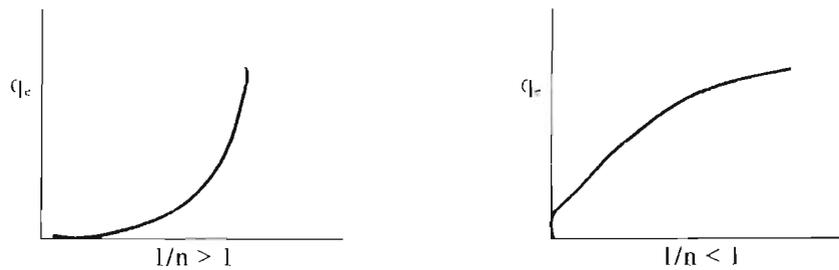
La ecuación BET es especial para representar adsorciones en capas múltiples, donde las fuerzas de Van der Waals son de gran importancia; también se ha usado para determinar la superficie del suelo (Fassbender, 1984).

### 6.3.1.3. Modelo de Freundlich

Si los datos no concuerdan con la isoterma de Langmuir, con frecuencia se puede emplear con buenos resultados la ecuación menos rigurosa de Freundlich. Es la ecuación más ampliamente utilizada como modelo de isoterma no lineal (Fig. 10). Es un modelo termodinámicamente riguroso para los casos de sorción en superficies heterogéneas donde las variaciones de las energías de sorción, como una función de la superficie cubierta, son estrictamente debidas a las variaciones en el calor de adsorción. La ecuación de Freundlich se rige por la fórmula general:

$$C_s = K_F C_e^{1/n} \quad (6.7)$$

donde  $C_s$  es la cantidad de soluto retenido ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $K_F$  es la capacidad de sorción (que equivale al coeficiente de sorción),  $1/n$  es la intensidad de sorción y,  $C_e$  la concentración de soluto en la solución acuosa en equilibrio  $\text{mg L}^{-1}$ .  $K_F$  y  $1/n$  son coeficientes obtenidos y son constantes características del sorbente y del soluto. Cuando se trazan los resultados se puede linealizar la isoterma en forma logarítmica, en la cual la recta tiene una pendiente cuyo valor es  $1/n$  e intercepta al eje  $C_s$  en el valor  $\log K_F$ . El parámetro  $K_F$  indica la capacidad de sorción y  $n$  indica la intensidad de la sorción (Sposito, 1989).



**Figura 10.** Isoterma de Freundlich

La forma lineal de la ecuación de Freundlich es:

$$\log C_s = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (6.8)$$

El frecuente y buen ajuste de los datos de adsorción a esta ecuación se debe indudablemente a la insensibilidad de las gráficas log-log y a la flexibilidad mayor del ajuste que proporcionan las dos constantes empíricas ( $K_F$  y  $n$ ) de la ecuación de Freundlich. No obstante esta flexibilidad no garantiza precisión si los datos se extrapolan más allá del intervalo de valores experimentales. Esta ecuación tiene otra limitación más: no predice la capacidad de adsorción máxima (Bohn et al., 1993).

## 6.4. SORCIÓN DE IONES METÁLICOS

### 6.4.1. Generalidades

La contaminación del suelo por metales pesados es el resultado de una gran variedad de fuentes, entre las que destacan las zonas mineras, lodos residuales de origen municipal e industrial, desechos inorgánicos industriales. Un método usado comúnmente para remediar suelos contaminados por metales pesados y favorecer el crecimiento de las plantas, es añadiendo acondicionadores orgánicos, algunos de los cuales son a su vez materiales de desecho. Los acondicionadores orgánicos aportan al suelo un área superficial activa la cual puede ayudar a adsorber metales, que de otra manera estarían disponibles para las plantas por encontrarse en la solución del suelo. La adición de desechos orgánicos sólidos al suelo, además de proveer sitios de intercambio para la

adsorción de metales, provee sitios específicos de unión en los cuales los metales no pueden intercambiarse (Shuman, 1999).

Los elementos traza pueden presentarse en la solución del suelo debido a que forman complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos. Los iones libres; así como sus especies complejadas pueden entonces estar sujetos a intercambio iónico, adsorción no específica, y/o formando complejos en la superficie. Otros procesos que pueden llevarse a cabo son la precipitación y la coprecipitación, por ejemplo en la formación de  $MnO_2$  (Gerritse y Van Driel, 1984).

En la mayoría de los suelos de clima templado, la materia orgánica, pH y fuerza iónica de la solución del suelo son los principales factores que gobiernan la adsorción de los elementos traza, en donde el pH y la fuerza iónica de la solución del suelo afectan la carga de la superficie del suelo. En suelos con bajo contenido en materia orgánica o altos contenidos de óxidos de Fe, Al y Mn, la fracción mineral tiene una función importante en la adsorción (Gerritse y Van Driel, 1984). Los suelos, al contener coloides orgánicos y material mineral pueden sorber e inmovilizar los metales pesados; así, los silicatos, carbonatos, fosfatos, óxidos y materia orgánica pueden contribuir a la retención metálica. Usualmente los suelos contienen mezclas de diversos materiales potencialmente adsorbentes (McBride et al., 1997).

Una vez liberados dentro de la matriz del suelo, los metales son agentes potenciales para impactar la calidad ambiental y la salud humana; asimismo, son un gran riesgo para los abastecimientos de aguas subterráneas. Los metales son los únicos constituyentes peligrosos que no pueden ser destruidos o alterados mediante procesos químicos o térmicos; por lo que deben ser transformados a formas insolubles o no peligrosas, por ejemplo en compuestos de hidróxidos y sulfuros, para minimizar así su impacto en el ambiente (Jang et al., 1998).

La mayoría de las tecnologías disponibles para el tratamiento de suelos contaminados con metales pesados son costosas e incluyen la excavación del suelo contaminado para su posterior transporte y confinamiento en rellenos sanitarios. Sin embargo, las técnicas de inmovilización están diseñadas para usar aditivos fisicoquímicos cementantes y así, capturar las especies metálicas dentro de la masa del suelo

contaminada. Esto reduce la posibilidad de contaminación de la atmósfera, mantos acuíferos y aguas superficiales. Jang et al. (1998), reportaron que la cal ligera ( $\text{CaO}$ ) y el sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), en comparación con el carbón activado, sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ), xanthato (S-S), hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), son los aditivos que proveen la mayor eficiencia y capacidad de inmovilización de Cu, Ni y Pb; siendo mayor su efecto si se añaden con bentonita.

De manera general, las propiedades de los suelos que afectan las reacciones y el transporte de los metales son (Amacher et al., 1986):

- Área superficial
- Temperatura
- pH
- Estado redox
- Porcentaje de materia orgánica
- Densidad aparente
- Distribución del tamaño de partículas
- Tipo y cantidad de arcillas
- Fracciones que retienen a los metales
- Composición de la solución del suelo
- Capacidad de Intercambio Iónico
- Tipo y cantidad de óxidos metálicos

La inmovilización puede deberse a tres mecanismos: sorción e intercambio iónico, precipitación, e inclusión de los metales pesados en los productos de reacción; sin embargo, las especies metálicas sorbidas pueden ser fácilmente liberadas a la solución el suelo por mecanismos de extracción e intercambio iónico (Jang et al., 1998).

La secuencia aluvial, la complejidad de la formación geológica de las diferentes capas, la permeabilidad, etc. que actúan como un filtro natural, son importantes en la acumulación de metales pesados, ya sea por adsorción, intercambio de iones, coprecipitación, etc., especialmente en casos de gran contaminación, cosa que frecuentemente ocurre en las áreas industriales (Predrag y Petar, 1994).

Los cationes metálicos se adsorben a la superficie de las partículas del suelo mediante tres mecanismos: como complejo de esfera interna, complejo de esfera externa o bien como ión difuso; en el último caso el ión solvatado no forma un complejo con la carga de un grupo funcional de superficie, sin embargo, neutraliza la carga de superficie en un sentido deslocalizado por lo que se dice que fue adsorbido como ión difuso. Para el ión difuso y el complejo de esfera externa, los mecanismos de adsorción involucran uniones electrostáticas; mientras que, para los complejos de esfera interna los

mecanismos de adsorción involucran enlaces iónicos y covalentes. Por lo tanto, La afinidad relativa que un ión metálico tiene por el suelo adsorbente, depende de la composición de la solución; sin embargo, la selectividad de un suelo por un catión metálico, puede explicarse en términos de formación de complejos de esfera interna y externa, así como también por los procesos de difusión iónica. El orden decreciente de la fuerza de interacción entre los tres mecanismos de adsorción es (Sposito, 1989):

complejo de esfera interna > complejo de esfera externa > difusión iónica

Para los complejos de esfera interna, la estructura electrónica del catión metálico y los grupos funcionales de la superficie son importantes; mientras que, para la difusión iónica, la valencia del metal y la carga de la superficie son los factores que determinan la afinidad de adsorción. Los complejos de esfera externa, son considerados intermedios, en los que la valencia puede ser el factor más importante; pero, el efecto estequiométrico presenta también un papel importante para determinar la afinidad (Sposito, 1989).

La afinidad del suelo adsorbente por un catión metálico libre se incrementará en función de la tendencia del catión a formar complejos de esfera interna; para una serie de cationes metálicos con una valencia dada, esta tendencia está correlacionada positivamente con el radio iónico (Tabla 6). La razón de esto se basa en dos supuestos; el primero, es que a una valencia dada  $Z$ , el potencial iónico  $Z/R$  disminuye al incrementar el radio iónico  $R$ . Esta tendencia implica que los cationes metálicos con mayor radio iónico crearán un campo eléctrico más pequeño y será menos probable que permanezcan solvatados en la fase de competencia para la complejación en la superficie de un grupo funcional. El segundo supuesto es que a mayor  $R$ , implica mayor amplitud de la configuración electrónica en el espacio y una mayor tendencia del catión metálico a polarizarse (distorsión) en respuesta al campo eléctrico de un grupo funcional cargado. Esta polarización es un pre-requisito necesario para la distorsión de la configuración electrónica principalmente para el enlace covalente. Considerando estas observaciones las series de selectividad (serie de afinidad de adsorción relativa) pueden establecerse co base al tamaño del radio iónico. Sin embargo, para los metales de transición, el radio iónico no es adecuado para predecir, como factor único, la afinidad de adsorción, ya que

la configuración electrónica juega un papel importante en los complejos de estos cationes (Sposito, 1989).

**Tabla 6.** Valencia ( $Z$ ), número de coordinación ( $NC$ ) y radio iónico ( $R$ ) de cationes metálicos (Sposito, 1989).

Elemento	$Z$	$NC$	$R$ (nm)
Na	1	6	0.102
Mg	2	6	0.072
K	1	6	0.138
Ca	2	6	0.100
Cu	2	4	0.057
Zn	2	6	0.074
Cd	2	6	0.075
Pb	2	6	0.078

La *aproximación* al modelaje de la adsorción de iones metálicos sobre óxidos es considerar que el ión metálico entra en competencia con el protón por los mismos sitios reactivos, formando un complejo superficial. Una suposición adicional se relaciona con el plano donde el ion metálico es adsorbido; de manera general, se presentan cuatro posibilidades (Barceló, 2000):

- i. En la superficie donde el protón es adsorbido.
- ii. En el plano donde la capa difusa empieza; es decir; el modelo básico de Stern (BS) corresponde a la capa externa de Helmholtz (CEH), a una distancia  $d$  y a un potencial  $\psi_d$ .
- iii. En la capa interna de Helmholtz (CIH) en el caso de formar la triple capa (TC), con una CIH para adsorción específica de todos los iones.
- iv. En algún plano particular del ion, que introduce una nueva distancia ajustable al mismo tiempo. En el caso BS-TC, la localización en CIH y CEH puede ser discriminada mediante la titulación ácido-base en ausencia de iones metálicos.

La adsorción de iones metálicos en las diversas superficies de los óxidos incrementa abruptamente en el intervalo de pH, donde los productos de la hidrólisis son una fracción significativa del metal disuelto. En el caso de algunos metales, como el Cu (II) también influye la fuerza iónica, la superficie de área presente en la suspensión y la concentración total del metal. Si la adsorción de un metal ocurre en un intervalo de pH

más alto que de otro, entonces se dice que el primero tiene una baja estabilidad de enlace con los electrones de oxígeno donados (Davis y Leckie, 1978). Gerritse y Van Driel (1984) concluyeron que la adsorción de Cd y Pb relacionada con la materia orgánica aumenta al incrementar el pH; asimismo, que la concentración de Cd en la solución se incrementa fuertemente al aumentar la fuerza iónica a un pH y contenido de materia orgánica dado; mientras que, la concentración de Pb en la solución varía mucho menos; esta diferencia en comportamiento también fue encontrada entre el Zn y Cu. Así la concentración de Cu y Pb en la solución del suelo se ve menos afectada por el pH respecto al Zn y Cd. El pH al cual el cambio del efecto de la fuerza iónica de la concentración en la solución del suelo y las constantes de adsorción ocurre, disminuye en el orden: 10 (Cd), ~ 8 (Zn), 6-7 (Pb) y, 3-4 (Cu).

#### 6.4.2. Adsorción con ligandos complejantes inorgánicos y orgánicos

La presencia de ligandos formadores de complejos en la solución del suelo, complica la predicción de la relativa afinidad de la adsorción de los cationes metálicos. Por ejemplo, el  $\text{Cu}^{2+}$  usualmente se adsorbe fuertemente al suelo bajo un comportamiento de isoterma curva-H; sin embargo, si hay presencia de ligandos orgánicos capaces de formar complejos solubles con el  $\text{Cu}^{2+}$ , su adsorción será menos fuerte y dará lugar a una isoterma curva-S. De acuerdo con Sposito (1989), los efectos generales de los ligandos complejantes, en la adsorción de cationes metálicos por los suelos, se clasifica de la siguiente manera (Fig. 11)

- i. El ligando (L) tiene baja afinidad por el metal (M) y por el adsorbente (paso 1).
- ii. El ligando tiene alta afinidad por el metal y forma complejos solubles ( $\text{ML}_{\text{aq}}$ ); estos complejos tienen baja afinidad por el adsorbente (pasos 2 y 3).
- iii. El ligando tiene alta afinidad por el metal y forma complejos solubles, los cuales tienen alta afinidad por el adsorbente (pasos 2-4).
- iv. El ligando tiene alta afinidad por el adsorbente, y el ligando adsorbido ( $\text{L}_{\text{ads}}$ ) tiene baja afinidad por el metal (paso 5).

- v. El ligando tiene alta afinidad por el adsorbente, y el ligando adsorbido presenta alta afinidad por el metal (pasos 5-7).
- vi. El metal tiene alta afinidad por el adsorbente, y el metal adsorbido ( $M_{ads}$ ) tiene alta afinidad por el ligando (pasos 1, 8 y 9).

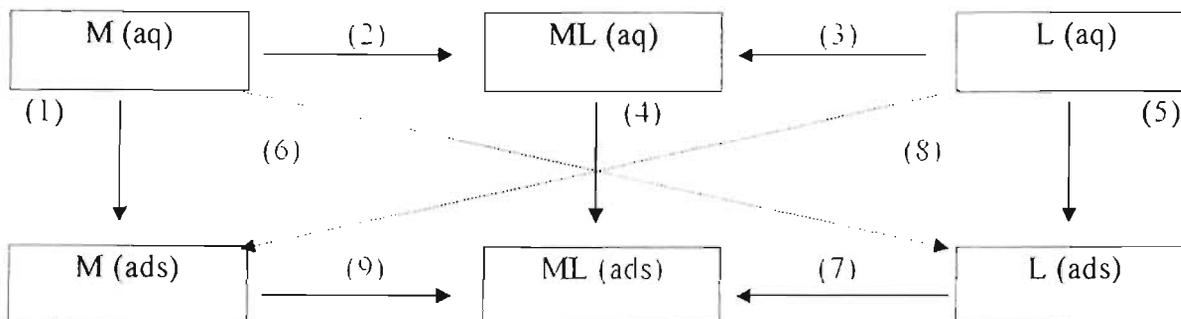


Figura 11. Efectos generales de los ligandos complejantes, en la adsorción de cationes metálicas por el suelo (Sposito, 1989).

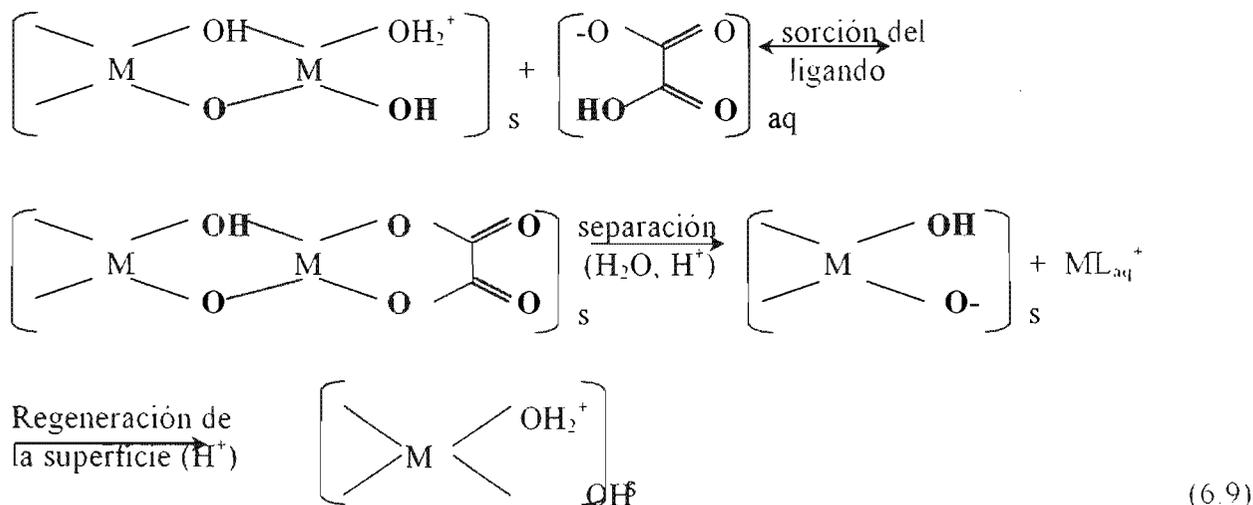
La solubilidad de los metales pesados debe, en parte, a la remoción o adición de la materia orgánica en los suelos agrícolas.

Cuando los metales y ligandos son capaces de establecer enlaces de coordinación se forman complejos, por lo que la adsorción de los iones metálicos en otras superficies disminuye; este efecto se presenta con el ácido protocatecuico de los ácidos fúlvicos, así como con el ácido picolínico y ácido salicílico, entre otros (Davis y Leckie, 1978).

La adsorción del metal traza es significativa cuando el ligando es adsorbido por un grupo funcional fuertemente complejante fuera de la solución; por ejemplo, el tiosulfato, ácido glutámico, 2,3- PDCA etilendiamina; de tal manera, que el complejo ligando-metal puede adsorber, o alternativamente, los metales traza pueden ser complejados por ligandos adsorbidos (Davis y Leckie, 1978).

Los grupos funcionales de los ligandos adsorbidos pueden servir como “nuevos sitios de adsorción” para los metales y este nuevo sitio puede ser más reactivo que un sitio que se presente aislado de la superficie de los óxidos.

De manera general, la representación esquemática del proceso que llevan a cabo los óxidos minerales en disolución en la promoción del ligando es:



El proceso anterior se da en tres etapas (Davis y Leckie, 1978):

- i. La sorción del ligando y formación de un complejo de superficie.
- ii. Separación del núcleo metálico complejado con el ligando (L) de la superficie.
- iii. Regeneración de la superficie

Los cloruros son ligandos complejantes no adsorbidos, por lo que la adsorción de metales traza disminuye. Si consideramos la superficie de los óxidos como ligandos para unir metales, entonces los iones  $\text{Cl}^-$  compiten con la superficie por la coordinación del ion metálico. La magnitud de este efecto depende de la intensidad relativa de la unión metal-ligando y metal-superficie, así como de la concentración del ligando (Davis y Leckie, 1978).

Los grupos funcionales de las sustancias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos y huminas), tales como  $\text{COO}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SH}$ , tienen gran afinidad para interactuar con iones metálicos; dicha interacción está dada por procesos de intercambio iónico, sorción en la superficie, quelatación, coagulación y peptización. De igual manera, la adsorción por coprecipitación de metales (principalmente Cd, Cu, Ni y quizá Pb) por los óxidos de Mn es favorecida en presencia de las sustancias húmicas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Así, se ha concluido que los grupos carboxílicos y fenólicos están involucrados en la formación de enlaces con todos los metales (Alloway, 1990).

La existencia de un sitio particular para cada catión no es fácil de entender, ya que el metal puede estar unido a dos o más ligandos de diferentes moléculas (Theng y

Scharpenseel, 1975; Tipping, 1981); así por ejemplo, la materia orgánica soluble de los lodos residuales presenta dos grupos de sitios de intercambio, uno que liga Ca, Mg, Zn Ni, Co, Mn, Cd, Pb y Fe (III); y otro que liga solamente Cu, Pb y H<sup>+</sup> (Alloway, 1990).

La materia orgánica soluble puede suprimir la adsorción de los metales pesados en los óxidos de Fe y Al y filosilicatos a un pH alto; generalmente tienen fuerte afinidad para Cu, Ni, Hg y Pb promoviendo la disolución de estos metales de los sitios de adsorción de las arcillas. Los óxidos no son fuertes adsorbidos en un pH ácido, por lo que los materiales húmicos que se encuentran adsorbidos en los óxidos generalmente incrementan la adsorción a pH bajo (McBride et al., 1997).

De manera general, los enlaces metálicos por los sólidos orgánicos (humus) en el suelo ocurre por la complejación del metal, M, con el ligando desprotonado, L (por ejemplo, grupos fenólicos, carboxílicos, sulfhidrilos, amino), de tal forma que el ligando compite con los protones y metales:



Donde y es el coeficiente que indica el número de protones disociables unidos al ligando, este valor puede ser mayor a uno debido a que los metales pueden formar complejos con ligandos teniendo más de un grupo funcional ácido. El coeficiente de competencia, K, está dado por:

$$K = [ML] (H^+)^y / (M) [LH_y] \quad (6.11)$$

Donde, [ ] indica la concentración de ML y LH<sub>y</sub> en el humus, H<sup>+</sup> y (M) simboliza la actividad de H<sup>+</sup> y M<sup>n+</sup>, el ión metálico libre en la solución. Sacando logaritmos se tiene:

$$pM = -\log M = \log K - \log ([ML] / [LH_y]) + ypH \quad (6.12)$$

Si se asume que la fracción de los sitios en la materia orgánica ligados con los metales es pequeña, entonces [ML] << [LH<sub>y</sub>] y, [LH<sub>y</sub>] puede ser aproximadamente igual al contenido total de ligando-metal del humus. Si se asume que dicha concentración de ligandos es similar en la materia orgánica de diferentes suelos entonces [LH<sub>y</sub>] puede estimarse con el contenido de materia orgánica. De manera similar, [ML] puede estimarse a partir de la concentración total del metal en el suelo, MT, en el supuesto de que todos los metales se encuentren ligados a formas orgánicas. Así, la ecuación (3) es equivalente a la siguiente ecuación:

$$pM = \text{constante} - \log(M_T MO^{-1}) + ypH \quad (6.13)$$

la cual predice si la actividad metálica en la solución del suelo está controlada por la materia orgánica; por lo tanto, ésta se encuentra en función de tres propiedades: concentración total del metal (T), concentración de materia orgánica (MO) y pH. La constante está teóricamente determinada por el coeficiente de competencia,  $K$ , el cual variará de acuerdo con la naturaleza de los ligandos en el humus (McBride et al., 1997).

Los materiales orgánicos frescos son químicamente diferentes del humus residual del suelo; por ejemplo, el humus residual en suelos minerales ácidos no poseen la suficiente capacidad de intercambio catiónico o capacidad de retención esperada de sus grupos funcionales después del encalado; ésta se debe probablemente, a que el  $Al^{3+}$  (y quizá el  $Fe^{3+}$ ) y los complejos hidroxipolímeros con ligandos orgánicos, bloquean los sitios de cambio y complejación metálica. Por el contrario, los suelos ácidos orgánicos naturales, retienen fuertemente los metales pesados a pesar de su pH bajo, debido a la relativa carencia de ligandos “bloqueadores” de Fe y Al (McBride et al., 1997).

El comportamiento de los iones metálicos es diferente según sea la presencia de ligandos orgánicos o inorgánicos; así por ejemplo, la solubilidad de los ácidos húmicos complejados con Fe, Cu, Ni, Cd, Cu y Mn es diferente a que si éstos se ligaran por enlaces de coordinación a compuestos inorgánicos. Por otro lado dentro de las mismas sustancias húmicas se presentan diferencias en la capacidad para formar complejos con metales, la cual está en función de las constantes de estabilidad; por ejemplo, los complejos de ácido fúlvico-metal con constantes de estabilidad más bajas son más fácilmente solubles y por lo tanto más disponibles para las raíces de las plantas. La estabilidad de los complejos metálicos con ácidos húmicos y fúlvicos está en función del pH; es decir, que aumenta en proporción al pH de 3 a 7; por ejemplo, con ácidos húmicos el porcentaje de sorción de Cu y Pb a diferente pH es:

Cu a pH 2.4, 12%; a pH 3.7, 59% y a pH 5.8, 97%  
 Pb: a pH 2.4, 19%; a pH 3.7, 80% y a pH 5.8, 96%

De igual manera, el pH tiene un efecto significativo en la sorción de los metales ya sea hacia ácidos húmicos o fúlvicos; por ejemplo, a pH 4-5 el Cu se fija principalmente a ácidos húmicos; mientras que a pH 6-7 a ácidos fúlvicos. De manera general, el Cu, Zn,

Pb y Mn forman complejos más rápidamente con ácidos húmicos que con fúlvicos (Rendell y Batley, 1980).

Los ácidos húmicos pueden ligar iones con valores de pH tan bajos como 1.4, lo que sugiere que los ácidos húmicos del suelo, u otras partículas orgánicas, pueden ser responsables de la disminución de la concentración de metales solubles (Rendell y Batley, 1980).

En la Tabla 7 se muestran los valores de la constante de estabilidad de los ácidos húmicos y fúlvicos con diversos iones metálicos a diferente pH.

Tabla 7. Constantes de estabilidad expresadas como log K de complejos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

	pH 3			pH 3.5	pH 5					pH 7		
	AF		AH		AF		AF			AH	AH	
	(a)	CV	IE	(d)	(b)	(a)	CV	IE	(b)	(c)	(d)	(d)
Cu <sup>2+</sup>	3.3	3.3	3.3	6.8	5.8	4.0	4.0	4.0	8.7	8.7	12.6	12.3
Ni <sup>2+</sup>	3.2	3.1	3.2	5.4	3.5	4.2	4.2	4.2	4.1	-	7.6	9.6
Co <sup>2+</sup>	2.8	2.9	2.8	-	2.2	4.1	4.2	4.1	3.7	-	-	-
Pb <sup>2+</sup>	2.7	2.6	2.7	-	3.1	4.0	4.1	4.0	6.2	8.3	-	-
Zn <sup>2+</sup>	2.3	2.4	2.2	5.1	1.7	3.6	3.7	3.6	2.3	-	7.2	10.3
Mn <sup>2+</sup>	2.1	2.1	2.2	0.0	1.5	3.7	3.7	3.7	3.8	-	0	5.6
Cd <sup>2+</sup>	-	-	-	5.3	-	-	-	-	-	6.3	5.5	8.9
Fe <sup>2+</sup>	-	-	-	5.4	5.1	-	-	-	5.8	-	6.4	4.8
Fe <sup>3+</sup>	6.1*	6.1*	-	11.4	-	-	-	-	-	-	8.5	6.6

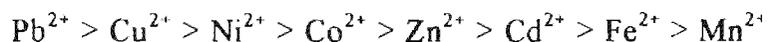
\*Determinado a pH 1.7; CV, método de variación continua (Schnitzer y Khan, 1978); IE, método de equilibrio de intercambio iónico (Schnitzer y Khan, 1978); (a) Schnitzer y Khan (1978); (b) Norvell (1972); (c) Takamatzu y Yoshida (1978); (d) Kitagishi y Yamane (1981).

Kabata-Pendias y Pendias (1992), reportaron que los complejos de ácidos húmicos con Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup> son parcialmente solubles, mientras que los de Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> y Cr<sup>3+</sup> son insolubles, por lo que hay alta retención de éstos por los ácidos húmicos. Referente a los ácidos fúlvicos, los complejos más estables son los formados con el Fe<sup>2+</sup> y Al<sup>2+</sup>. Por otro lado, Schnitzer y Khan (1972), indicaron que los ácidos húmicos y fúlvicos tienen más afinidad por el Cu y Pb que por el Fe y Mn.

Schnitzer y Khan (1972), reportaron que el orden de las constantes de estabilidad de complejos metal-orgánico es:



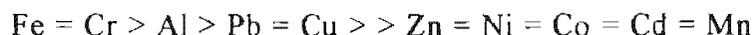
Este orden difiere con la serie de Irving-Williams (1984), reportado por los mismos autores:



Esta diferencia en el orden de estabilidad de los complejos está en función del pH. Debido al gran número de variables involucradas en el sistema, es mejor dar dicha secuencia de estabilidad en función de las constantes de equilibrio, por lo que a continuación se presenta el orden de afinidad para la sorción de metales a ácidos húmicos a pH 3.7:



Mientras que el orden de afinidad de iones metálicos (M) para formar compuestos insolubles en agua con ácidos fúlvicos (AF) es:

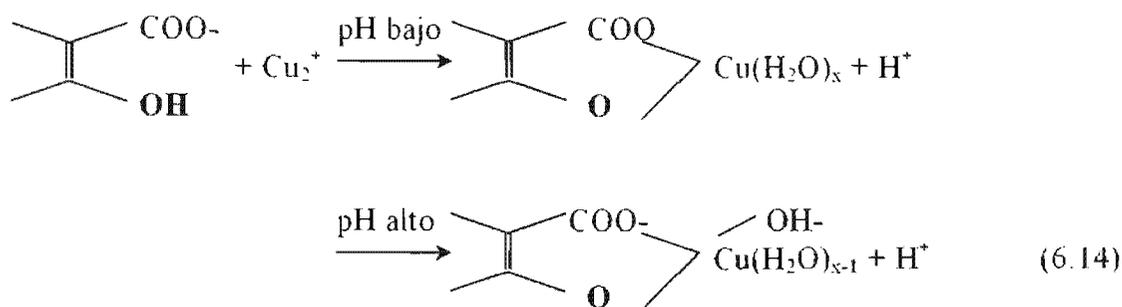


El orden de estabilidad a pH 3.0 con los ácidos fúlvicos (AF) es:



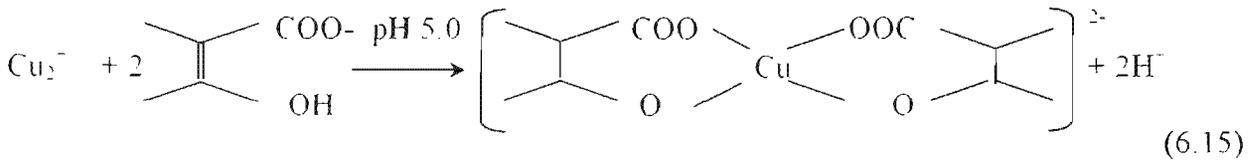
A pH 5.0, la constante de estabilidad del Ni-AF y Co-AF es un poco mayor que la de Cu-AF; asimismo, la solubilidad de los complejos ácido fúlvico-metal está controlada por la relación AF/M; si la relación es menor que 2, entonces la formación de complejos insolubles en agua se ve favorecida (Schnitzer y Khan, 1972). A continuación se representa la reacción del Cu con ácidos húmicos y fúlvicos para ejemplificar el proceso de sorción de los metales a dichos ácidos:

*Ácidos húmicos:*



A pH bajo, un protón es desplazado del grupo OH ácido del ácido húmico; mientras que a pH alto los protones se disocian de las moléculas de agua uniéndose covalentemente al  $\text{Cu}^{2+}$  formándose un hidrox-complejo (Schnitzer y Khan, 1972):

*Ácidos fúlvicos:*



### 6.4.3. Sorción e interacción de metales pesados

#### 6.4.3.1. Experimentos en Batch e isothermas de sorción para metales pesados

Los procesos de adsorción han sido estudiados a nivel laboratorio mediante dos mecanismos: i) la reacción del suelo con una solución de composición conocida a temperatura constante y durante un periodo de tiempo establecido (tiempo de equilibrio), y ii) Análisis químicos del suelo en cuestión, de la solución del suelo o de ambos, para determinar su composición. El primer mecanismo, se lleva a cabo al mezclar una solución de manera uniforme con las partículas del suelo (proceso de batch), o bien con el paso uniforme de la solución a través de una columna con las partículas del suelo (flujo). El tiempo de reacción debe ser lo suficiente para permitir detectar una acumulación del adsorbato, pero lo suficientemente corto para evitar reacciones redox o de precipitación entre otras. Los moles de la especie química  $i$  por kilogramo de suelo seco en contacto con la solución se calcula mediante la ecuación (Sposito, 1989):

$$Q_i = n_i - M_w m_i \quad (6.16)$$

donde  $n_i$  es el número total de moles de la especie  $i$  por kilogramo de suelo seco el cual ha sido sometido a la solución (proceso batch);  $M_w$  es el contenido de agua gravimétrica del suelo (kilogramos de agua por kilogramos de suelo seco); y  $m_i$  es la molaridad de la especie  $i$  en la solución supernadante;  $q_i$  representa el exceso de la especie química en la superficie.

Los experimentos en batch han sido útiles para demostrar la adsorción competitiva de metales pesados en el suelo. Los resultados de los estudios sobre adsorción competitiva, tales como secuencias de selectividad catiónica, han sido empleados para conocer el comportamiento de la adsorción metálica y proveer una idea acerca de los tipos y naturaleza de los sitios de adsorción (Basta y Tabatabai, 1992<sup>2</sup>). El comportamiento de los metales pesados varía según sea el tipo de suelo, ya que va a depender de una o de la combinación de varias propiedades del suelo. Algunos parámetros químicos tales como pH, sitios de adsorción iónica, fuerza iónica y ligandos, que pueden formar precipitados potencialmente solubles, afectan la concentración de los metales en solución (Basta y Tabatabai, 1992<sup>1</sup>). Atanassova (1995), reportó que las isotermas de adsorción son fuertemente dependientes del pH; así las arcillas del suelo muestran una adsorción específica de metales pesados dependiente del pH, en un intervalo de pH neutro-ácido (3.5-7.5), solamente el 32% de Cu y Zn sorbido se encuentra no intercambiable.

Diversas investigaciones han demostrado que la adsorción de aniones en el suelo se ve significativamente afectada por la competencia con otros aniones; relativamente pocos estudios se han llevado a cabo para investigar la adsorción competitiva de los cationes de los metales traza en suelos. Dentro de éstos, los estudios que se han realizado hacen referencia a un solo metal o a sistemas de adsorbato simple (Basta y Tabatabai, 1992<sup>2</sup>).

Las características de adsorción de los elementos traza han sido descritas mediante la isoterma de Langmuir a través de experimentos en batch; así por ejemplo, Kabata-Pendias y Pendias (1992), reportaron que el pH y la CIC son las principales propiedades del suelo involucradas en la inmovilización del Pb y que la materia orgánica es más importante en estos procesos que en la precipitación del elemento en forma de carbonato o en su sorción por hidróxidos. El humus del suelo, especialmente los ácidos húmicos de alto peso molecular, contribuyen de manera importante en la inmovilización del Pb añadido debido a la formación de enlaces coordinados. Asimismo reportan que la isoterma de Langmuir proporciona de manera experimental un buen acercamiento para

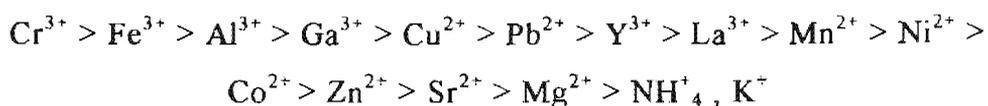
entender el proceso de sorción de Pb, siendo que el pH y las bases intercambiables son importantes en el proceso de inmovilización del metal.

Por otro lado, a través del modelo de Langmuir se ha encontrado que el Zn tiene un gran efecto inhibitor en la adsorción de Cd; a pesar de que la adsorción de Cd es reducida, la forma de la isoterma de adsorción es la misma. Se ha reportado una isoterma de adsorción de forma  $-S$  para Cd con lodos residuales, lo cual indica que los ligandos presentes en solución tienen mayor afinidad para concentraciones bajas de Cd que las superficies cargadas del suelo; sin embargo, después de lavar el suelo para remover los ligandos orgánicos solubles, la isoterma de adsorción presentó una curva  $-L$ . Los ligandos orgánicos no sólo intervienen en la solubilidad del metal traza, sino que también reducen el efecto tóxico en las plantas, debido a que los iones libres (hidratados) parecen ser más tóxicos que los complejos orgánicos e inorgánicos estables, tales como  $CdCl^+$  (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

A pesar de que la adsorción del  $Cu^{2+}$  obedece a la isoterma de adsorción de Freundlich, los mecanismos de adsorción de éste en las láminas de las arcillas, sugieren que a un pH constante, la adsorción debe estar más en concordancia con la isoterma de adsorción de Langmuir para la quimiosorción (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

La cantidad de  $Cu^{2+}$  en solución, disponible y adsorbido está en función del pH, cantidad y composición de materia orgánica, abundancia y composición de minerales en el suelo; por esta razón, los suelos de turbera y minerales con altos contenidos de materia orgánica son susceptibles a una deficiencia de Cu (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

La presencia de materia orgánica ha sido empleada para explicar el hecho de que las arcillas separadas de diferentes suelos tienen una capacidad similar para adsorber iones metálicos, siendo ésta mayor que los minerales de arcilla puras. Las constantes derivadas del modelo de adsorción de Langmuir han sido usadas para comparar las fuerzas de enlace de los cationes a las arcillas caoliniticas del suelo a pH 6, presentando el orden (Kabata-Pendias y Pendias, 1992):



### 6.4.3.2. Zinc

En años recientes las concentraciones de Zn tanto en suelos como sedimentos se han incrementado gradualmente debido a la industrialización, siendo que este elemento pertenece al grupo de los metales potencialmente más peligroso para la biósfera (Alloway, 1990). La fuente principal de este metal es a través de aguas residuales industriales debido a que se utiliza para el galvanizado de latón y otras aleaciones, asimismo se usa en agroquímicos tales como fertilizantes y plaguicidas (Alloway, 1990).

La forma más común de Zn en el suelo es  $Zn^{2+}$ ; sin embargo, también pueden estar presentes algunas otras formas iónicas. Se ha reportado que los principales factores que controlan la solubilidad de este elemento en el suelo son similares a los del cobre; pero, el Zn se presenta en formas más fácilmente disponibles. Se han llevado a cabo estudios donde se reporta que la arcilla, óxidos metálicos hidratados y la materia orgánica del suelo presentan un papel importante en la adsorción y retención del metal, constituyendo la fase coloidal del suelo (Alloway, 1990; Kabata-Pendias y Pendias, 1992), de tal manera que la solubilidad de éste disminuye cuando se encuentra en las formas de  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnCO_3$  y  $Zn(PO_4)$ . Los procesos implicados en esta adsorción comprenden dos mecanismos: i) en condiciones ácidas y la relación que se presenta con los sitios de intercambio catiónico, y ii) en medio alcalino donde la quimiosorción es el proceso principal y que se ve fuertemente influenciado por ligandos orgánicos (Alloway, 1990; Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

La carga negativa de los sitios de adsorción es compensada por cantidades equivalentes de cargas positivas, tales como protones y otros cationes; por ejemplo  $Zn^{2+}$ . Por lo tanto, la adsorción de Zn presente en solución por las partículas sólidas del suelo, está generalmente acompañada por la desorción simultánea de cantidades equivalentes de otros cationes de la fase sólida, pasando así a la solución del suelo; por lo que se presenta un proceso de *intercambio iónico o adsorción equivalente* (Alloway, 1990). La adsorción de Zn puede reducirse por competencia catiónica a pH bajos (<7); a valores de pH mayores y en presencia de compuestos orgánicos en la solución del suelo, los complejos organometálicos pueden también contribuir a la solubilidad de este metal. Se ha

reportado una sorción selectiva de Zn por los óxidos de Fe, halloysita, alófano, imogolita y en menor proporción con la montmorilonita; por lo tanto, los minerales de arcilla, el pH y los hidro-óxidos son los factores más importantes en el control de la solubilidad del Zn (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). La movilidad de Zinc en suelos de textura gruesa se ha relacionado con el pH, materia orgánica, fosfatos y contenido de arcilla. La mayoría de los metales pesados precipitan al incrementar el pH por arriba de 7.0; así, se reduce la concentración iónica en la solución del suelo (Basta y Tabatabai, 1992<sup>1</sup>).

Es bien conocido que la materia orgánica del suelo tiene la capacidad de formar complejos con el Zn, por lo que se ha observado la acumulación de este metal en el horizonte orgánico; sin embargo, las constantes de estabilidad de los complejos orgánicos con Zn son relativamente bajas. La adición de lodos residuales modifica el patrón de distribución del Zn, aumentando significativamente las especies fácilmente solubles e intercambiables (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Shuman (1999), reportó que el Zn es retenido en la fracción de los ácidos húmicos de los lodos residuales municipales, siendo más fuerte su adsorción al aumentar la humificación; de tal manera que sólo puede ser liberado mediante una acidificación. Los ácidos húmicos asociados con sistemas de arcilla pura, pueden disminuir la adsorción de Zn al reducir su acceso a las regiones de capa interna de las arcillas.

#### 6.4.3.3. Plomo

La abundancia terrestre de Pb indica que existe una tendencia de este metal a concentrarse en la serie ácida de rocas magmáticas y sedimentos arcillosos; se encuentra comúnmente en un rango de 10 a 40 ppm; mientras que, en las rocas ultramáficas y sedimentos calcáreos su intervalo va de 0.1 a 10 ppm (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

El contenido natural de Pb en el suelo es inherente a la roca parental; sin embargo, debido a las diversas fuentes de contaminación de Pb, muchos suelos se han enriquecido especialmente en el horizonte superficial. El suelo es un compartimiento importante para la retención de Pb de origen antrópico; sus fuentes principales son la actividad minera (PbS, PbO, PbSO<sub>4</sub>, y PbO•PbSO<sub>4</sub>), la fundición, uso de lodos residuales en la agricultura

y contaminación vehicular  $\text{PbBr}$ ,  $\text{PbBrCl}$ ,  $\text{Pb(OH)Br}$ , y  $(\text{PbO})_2\text{PbBr}_2$ ); asimismo, el arsenato de plomo ( $\text{PbHAsO}_4$ ) es empleado para el control de plagas de insectos en árboles frutales (Alloway, 1990; Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

El Pb es fácilmente utilizado para la elaboración de aleaciones con otros metales: el Pb/Sb son utilizados para la producción de baterías platinadas y Pb/Sn para soldaduras; el Pb como metal en combinación con el  $\text{PbO}_2$  es empleado para baterías de acumuladores plomo-ácidas. Otros compuestos inorgánicos donde se utiliza el Pb es el cromato amarillo que es utilizado para marcar las carreteras; el Pb (IV) se emplea extensivamente en química orgánica, especialmente en compuestos tetra-aril y tetra-alkilo (Alloway, 1990).

Los dos estados de oxidación (Pb(II) y Pb(IV)) son estables, pero la química ambiental del elemento es dominada por el  $\text{Pb}^{2+}$  (Alloway, 1990). Debido a las características geoquímicas del  $\text{Pb}^{2+}$ , éste tiene la capacidad de reemplazar al K, Ba, Sr y Ca, tanto en minerales y los sitios de sorción (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Se ha reportado que el Pb, es uno de los metales pesados menos móvil; su solubilidad puede disminuir en gran medida por el encalado, de tal manera que, a pH alto, puede precipitar como hidróxido, fosfato, o carbonato; así como también se favorece la formación de complejos orgánicos de Pb los cuales son más estables. Por otro lado, al incrementarse la acidez del suelo se favorece la solubilidad del metal, pero esta movilización es usualmente menor que la acumulación del metal en las capas orgánicas (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

#### 6.4.3.4. Cadmio

La abundancia de Cd en rocas magmáticas y sedimentarias no excede las 0.3 ppm aproximadamente, y se concentra en depósitos arcillosos. El Cd, está fuertemente asociado con el Zn en su geoquímica; sin embargo, parece tener una mayor afinidad con el S y mayor movilidad que el Zn en ambientes ácidos. Los compuestos de Cd son isotópicos con compuestos de otros cationes tales como el  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y en algunos casos con los de  $\text{Ca}^{2+}$  (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

La posible fuente antropogénica de este elemento, es por descargas de aguas industriales ya que la industria lo utiliza en el galvanizado de metales para prevenir la corrosión, en aleaciones, pigmentos (para plásticos, esmaltes y barnices) y para la estabilización de plásticos, entre otros (Alloway, 1990).

La contaminación ambiental por Cd se ha incrementado rápidamente en décadas recientes, como resultado de su alto consumo por la industria. A diferencia del Pb y el Cu, que han sido utilizados por siglos, el uso del Cd está restringido a este siglo; más de la mitad del Cd industrial ha sido producido en los últimos 20 años (Alloway, 1990).

De acuerdo con Kabata-Pendias y Pendias (1992), estudios llevados a cabo sobre la sorción de Cd en una gran variedad de suelos, empleando la isoterma de adsorción de Freundlich, indican que existen dos tipos de sitios de adsorción:

- i. sitios de baja capacidad y alta afinidad, para concentraciones bajas de Cd, y
- ii. sitios de alta capacidad y baja afinidad para altas concentraciones de Cd en solución.

La actividad del Cd está fuertemente afectada por el pH, la materia orgánica y el contenido de hidróxidos. En suelos ácidos, los sesquióxidos y la materia orgánica controlan la solubilidad del Cd; mientras que, en suelos alcalinos, la precipitación de compuestos de Cd son los que mantienen el equilibrio (Alloway, 1990). La adsorción de Cd por un suelo arenoso y franco se incrementa en un factor de 3 por cada unidad de pH que aumenta en un intervalo de pH de 4 a 7.7, elevándose marcadamente a un pH superior a 8 unidades; asimismo se reporta que a valores de pH entre 6 y 7, los suelos con alto contenido de materia orgánica o hidróxidos de Fe adsorben más Cd que aquellos que presentan grandes cantidades de arcillas 2:1 (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Al incrementar el pH la concentración de Cd en solución disminuye debido a que existe un aumento en: i) procesos de hidrólisis, ii) densidad de adsorción, y iii) cargas negativas dependientes del pH.

En el fraccionamiento químico, el Cd ligado a la materia orgánica y fracción residual del suelo, parece ser relativamente estable (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

#### 6.4.3.5. Cobre

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

El Cu forma diversos minerales de los cuales los más comunes son de tipo primario (simples o complejos de sulfuro), son fácilmente solubles durante la intemperización, por lo que se liberan iones de Cu, en ambientes ácidos principalmente. Por lo tanto, el Cu es considerado como uno de los metales pesados más móviles en los procesos hipergénicos. Los iones de Cu también se pueden precipitar fácilmente con diversos aniones tales como carbonatos, sulfuros e hidróxidos; por lo que, este elemento es uno de los más inmóviles en suelos y muestra, en su contenido total, poca variación a lo largo del perfil (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

La fuente antrópica de Cu está dada por el depósito atmosférico y aguas residuales encontrándose comúnmente en aguas superficiales contaminadas junto con el Zn, Cd y otros elementos. Se utiliza para la producción de alambre, aleaciones de latón y bronce. Las altas concentraciones de Cu en suelos agrícolas están asociadas con el uso de fungicidas; de manera que, su acumulación en esos suelos tiende a ser generalmente tóxica para las nuevas plantas, ya sea de la misma o de diferente cosecha (Alloway, 1990; Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

En la mayoría de los suelos agrícolas que presentan un pH arriba 5.5 el Cu se presenta en forma iónica o de complejos específicamente adsorbidos; mientras que, los iones adsorbidos no específicamente se encuentran en la capa difusa de Gouy-Chapman o en el plano externo de Helmholtz y separados de la superficie sólida por moléculas de agua. El  $\text{Cu}^{2+}$  específicamente adsorbido no puede ser removido por intercambio catiónico cuando hay altas concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  o cuando son añadidos al suelo otros iones intercambiables (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Las constantes de estabilidad y solubilidad actúan independientemente en el control de las concentraciones de  $\text{Cu}^+$  o  $\text{Cu}^{2+}$  en solución. Las constantes de hidrólisis para  $\text{Cu}^{2+}$  a 25°C fueron resumidas por Leckie y Davis (1979):



La hidrólisis del  $\text{Cu}^{2+}$  está en función de la concentración total del metal en solución y del pH. Los productos de la hidrólisis formados en la solución regulan la concentración de Cu a través de una adsorción o precipitación inicial. El  $\text{Cu}^{2+}$  es el ion principal en solución por debajo de un pH 6.9, mientras que el  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  es la especie principal en solución por arriba de un pH 7 (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

De manera general, los procesos que controlan la fijación del  $\text{Cu}^{2+}$  por los constituyentes del suelo, están relacionados con los siguientes fenómenos (Kabata-Pendias y Pendias, 1992):

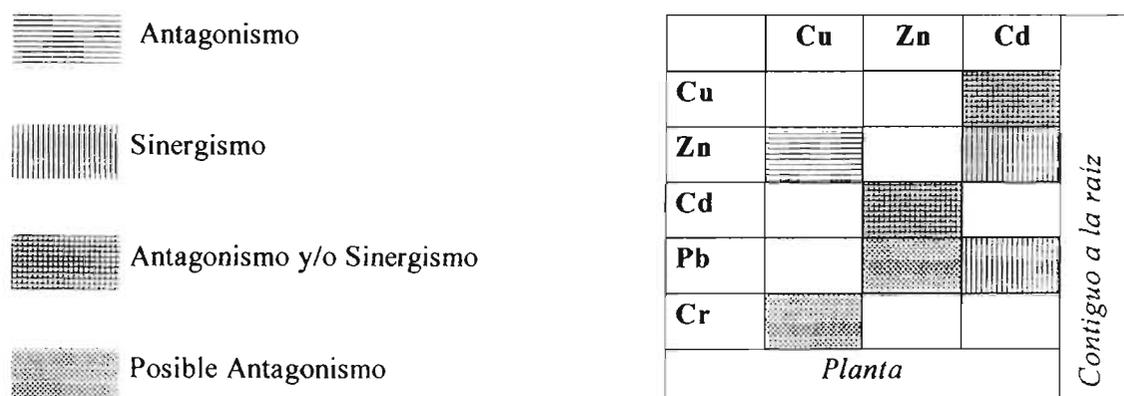
- i. Adsorción
- ii. Oclusión y coprecipitación
- iii. Quelación orgánica y formación de complejos
- iv. Fijación microbiológica

Los mecanismos de adsorción están controlados por el pH, sobre todo en suelos con minerales de carga variable. La oclusión, coprecipitación y sustitución están relacionadas con la adsorción no específica; mientras que, la quelación y formación de complejos son las principales reacciones que gobiernan el comportamiento del Cu en el suelo. La capacidad de la materia orgánica para ligar Cu es bien reconocida por diversos autores; así, diversas sustancias orgánicas forman complejos de Cu tanto solubles como insolubles, dependiendo de la clase y cantidad de materia orgánica presente en el suelo (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

#### **6.4.3.6. Interacciones entre metales**

La interacción Zn-Cd ha sido observada comúnmente, de manera que el Zn reduce la absorción de Cd por los sistemas radical y foliar; sin embargo esta interacción muestra cierta controversia, ya que se ha reportado tanto una relación sinergista como antagonista en los procesos de transporte (Fig. 12). Kitagishi y Yamane (1981), observaron un comportamiento sinergista en cultivo de arroz de tal manera que el Zn competía por los sitios de Cd resultando en un incremento de la solubilidad del Cd y por lo tanto una translocación del mismo desde las raíces a las partes altas de la planta. Por otro lado,

Lagerwerff y Biersdorff (1972), observaron un comportamiento de antagonismo, entre estos dos metales. Kabata-Pendias y Pendias (1992), indicaron que la relación Cd – Zn controla la ocurrencia de los procesos sinérgicos y antagónicos entre estos cationes.



**Figura 12.** Interacciones de elementos traza dentro de la planta y contiguo a la raíz

La interacción Cd-Cu es también compleja, ejerciendo un efecto inhibitor el Cu en la absorción del Cd. Esta interacción ha sido reportada por algunos autores como antagonista y sinergista (Fig. 12); el sinergismo, puede ser un efecto secundario de un daño membranal debido a un desequilibrio en las proporciones de metales. La competencia con otros iones metálicos, tales como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , y  $\text{Pb}^{2+}$  pueden inhibir la adsorción del Cd (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

La relación Cu-Ca es compleja y aparentemente está relacionada con el pH del suelo cuando la planta se encuentra en un estado de crecimiento intermedio (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Respecto a la relación Cd-Ca, los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  son capaces de reemplazar al  $\text{Cd}^{2+}$ , por lo que la absorción de este último puede ser inhibida por un exceso de iones  $\text{Ca}^{2+}$  (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Con lo que respecta a la interacción Zn-Cu, ésta es de forma antagónica (Fig. 12), de tal manera que la absorción de un elemento está competitivamente inhibida por el otro, lo cual nos indica que los sitios donde se llevan a cabo los mecanismos de absorción son los mismos para ambos cationes y por lo tanto, cada uno puede competir inhibiendo al otro en su absorción por la raíz (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Las interacciones Zn-Ca y Zn-Mg están en función de la especie de planta y del medio; asimismo, Kabata-Pendias y Pendias (1992) reportaron que el pH controla el carácter sinérgico y antagónico entre estos elementos.

La interferencia del Pb con otros elementos traza ha sido reportada para el Zn y Cd (Fig. 12); el antagonismo Zn-Pb, afecta negativamente la translocación de cada elemento de la raíz a las partes altas de la planta. La interferencia del Pb con el Ca, es de importancia metabólica, ya que el Pb puede minimizar el comportamiento fisiológico del Ca y por lo tanto inhibir algunas enzimas; asimismo, en suelos donde se han formado complejos orgánicos de Pb, los cationes de Ca no limitan de manera significativa la disponibilidad de Pb (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

## 7. MATERIA ORGÁNICA

### 7.1. DEFINICIÓN E IMPORTANCIA DE LA MATERIA ORGÁNICA

#### 7.1.1. Conceptos

La denominación genérica de materia orgánica del suelo (SOM), hace referencia a los restos orgánicos de plantas y animales en distintas etapas de transformación, a los compuestos de síntesis microbiológica y/o química, y a los restos de microorganismos y pequeños animales, vivos o muertos (Schnitzer y Khan, 1972; Solomon et al., 2002).

Aproximadamente la tercera parte de la materia orgánica se puede identificar como grupos de sustancias con características químicas relativamente definidas tales como biopolímeros provenientes de residuos vegetales (polisacáridos, polipéptidos, lignina, materiales cuticulares, etc.); el resto de la materia orgánica se considera como material húmico que deriva de las transformaciones químicas, físicas y biológicas de restos animales, vegetales y microbianos, resultado de un proceso complejo llamado humificación; por lo que los procesos de humificación y degradación resultan en una pérdida de las características de los materiales estructuralmente identificables (Schnitzer, 1991; Chefetz et al., 2002). En la humificación, se acumulan compuestos orgánicos resistentes de materia orgánica sedimentaria, incluyendo la reestructuración (diagénesis) de moléculas sintetizadas por organismos superiores, así como la síntesis de macromoléculas complejas en el suelo a partir de condensación química de productos intermediarios de la biodegradación o bien formados por la propia actividad biosintética de los microorganismos del suelo (Schnitzer, 1991).

La materia orgánica de suelos agrícolas se compone principalmente de biopolímeros de residuos de plantas (polisacáridos, ligninas, proteínas y materiales cuniculares).

De acuerdo al grado de incorporación y transformación de la materia orgánica, se diferencian tres fracciones (Schnitzer, 1978; Schnitzer, 1991):

- i. *Materia orgánica no humificada*, constituida por biomasa vegetal y animal senescente y biomasa microbiana no incorporada a la fracción mineral del suelo o sedimento.
- ii. *Sustancias no húmicas*, incluyen macromoléculas o compuestos sencillos con estructura química definida, biogénico, como son los carbohidratos, proteínas, péptidos, resinas, pigmentos, ácidos grasos, etc. En general, son relativamente fáciles de degradar y tienen una vida corta en el suelo o sedimento.
- iii. *Sustancias húmicas (humus en sentido estricto)*, son el resultado de transformaciones que dan lugar a productos de estructura amorfa, con características físicas y químicas variables, oscuras, de estructura química fundamentalmente aromática, químicamente compleja y con un amplio intervalo de pesos moleculares. Son sustancias hidrófilas de carácter ácido, de carga negativa, formadas mediante mecanismos fundamentalmente oxidativos.

### **7.1.2. Origen e importancia de la materia orgánica**

Los componentes orgánicos del suelo proceden de varias fuentes (Schnitzer, 1991):

- i. Acumulación de restos inalterados y productos metabólicos, de plantas y animales, recientemente incorporados, o que permanecen sin transformar en el suelo a consecuencia de procesos físicos o fisicoquímicos conocidos genéricamente como de preservación selectiva.
- ii. Alteración estructural (diagénesis) de productos macromoleculares que forman parte de los tejidos orgánicos.
- iii. Degradación o descomposición de moléculas orgánicas complejas a compuestos orgánicos más sencillos, y su posterior reorganización mediante mecanismos abióticos o enzimáticos.
- iv. Síntesis microbiana de nuevos componentes orgánicos.

Gran parte de las funciones que desempeña la materia orgánica, se atribuyen a las propiedades coloidales de las sustancias húmicas; las cuales ejercen una influencia positiva en el crecimiento de las plantas (Kononova, 1982).

La materia orgánica del suelo tiene un papel importante en la fertilidad del suelo, ya que controla la actividad microbiológica del suelo, debido a que representa una fuente de carbono y nitrógeno mineralizable; y porque afecta la tasa de infiltración del agua, erodabilidad, capacidad de almacenamiento del agua, ciclo de nutrientes y adsorción de plaguicidas entre otros; por lo que el manejo de éste es parte fundamental para una agricultura sostenible. Se ha reconocido a la MO como el indicador central de la calidad y salud del suelo; por ejemplo, una disminución de ésta por oxidación biológica o erosión reduce significativamente el abastecimiento de nitrógeno dando lugar a un deterioro en las condiciones físicas del suelo y por lo tanto una reducción en la productividad de los cultivos (Ding et al., 2002; Solomon et al., 2002).

En el aspecto físico del suelo, la MO favorece la formación y estabilidad de agregados, la aireación y circulación de agua, penetración de las raíces y resistencia a la erosión (Kononova, 1982; Korboulewsky et al., 2002). Desde el punto de vista químico, retiene y moviliza cationes necesarios para las plantas; además, por su efecto de amortiguamiento, permite la formación de quelatos y la de complejos con metales, óxidos, hidróxidos y arcillas; asimismo, tiene la capacidad de disminuir las concentraciones de sales e iones tóxicos en la solución del suelo, debido a sus propiedades de intercambio catiónico. Por último, la MO estimula la actividad biológica proporcionando energía y nutrimentos a la flora y fauna del suelo (Müller-Wegener, 1988).

## **7.2. EXTRACCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA**

El primer intento por aislar sustancias húmicas de un suelo fue realizado por Achard en 1786 utilizando una solución alcalina diluida, por medio de la cual separó de una turba un componente oscuro después de haberlo precipitado con ácido; a esto le llamó ácido húmico. Sin embargo, es a de Saussure en 1804, a quien se le acredita la

introducción del término “humus”. Los primeros estudios sobre el origen y la naturaleza química del humus son atribuidos a Sprengel y Berzelius en el siglo XIX seguidas por contemporáneos y discípulos de ellos en la segunda mitad del siglo XIX. En los primeros años del siglo XX se realizaron trabajos, encaminados a determinar su naturaleza química y estructura. Estos estudios permitieron posteriormente establecer las bases de los nuevos conceptos y definiciones actuales (Stevenson, 1982).

En el procedimiento habitual de fraccionamiento en la primera etapa, se separan las partículas vegetales por flotación en líquidos de densidad elevada. En esta fracción se agrupa la materia orgánica menos alterada del humus que aún no se incorpora a la fracción mineral y que se encuentra constituida por partículas de tamaño variable. Esta fracción recibe el nombre de materia orgánica libre cuya naturaleza es fundamentalmente lignocelulósica, con reducida actividad fisicoquímica y que influye fundamentalmente en las propiedades hídricas y estructurales de los suelos; puede estar constituida por ligninas, poliésteres y carbohidratos químicamente alterados, en estados más o menos avanzados de degradación. Estos compuestos simples, que escapan a la mineralización primaria, servirán finalmente de precursores húmicos.

Se ha definido como materia orgánica soluble (MOS) a aquella materia orgánica que permanece en solución después de la centrifugación a 12000 rpm durante 30 min. (Fletcher y Beckett, 1987). Otra definición es aquella que dice que el término MOS es usado para todas las sustancias orgánicas menores que  $0.45 \mu\text{m}$  que se encuentran suspendidas en soluciones acuosas; asimismo, y estrictamente hablando, el término MOS puede ser aplicado a la materia orgánica que se encuentra en la solución del suelo extraída con lisímetros. La MOS es probablemente la fracción más biodisponible de la materia orgánica del suelo, dado a que todos los mecanismos microbiológicos requieren de un ambiente acuático. La biodisponibilidad describe el potencial de los microorganismos para interactuar con la MOS; esto es un requisito para la biodegradación y puede estar restringida si la MOS se presenta en pequeños poros o dentro de los agregados del suelo y por lo tanto no está accesible para los microorganismos. La biodegradación de la MOS es definida como la utilización de los compuestos orgánicos por los microorganismos del suelo cuantificada por la

disminución de la MOS u de la concentración de O<sub>2</sub> o por la evolución del CO<sub>2</sub> (Marschner, y Kalbitz, 2003).

Es importante el estudio de la materia orgánica disuelta (MOS) ya que los datos analíticos de ésta sugieren diferentes mecanismos de degradación de la materia orgánica (Fletcher y Beckett, 1987); asimismo, influye en solubilidad y movilidad tanto de los metales, compuestos orgánicos y micro nutrientes; incrementa las tasas de lixiviación, presenta nutrientes ligados orgánicamente tales como N, P, S, es un substrato importante para los microorganismos, es probablemente la fuente más importante de C; además el estado soluble de ésta es un requisito para la difusión de los substratos a través de las membranas celulares de los microorganismos, de manera que la degradación de la fase sólida de la materia orgánica o de grandes moléculas puede ocurrir solamente después de la disolución o hidrólisis por exoenzimas (Marschner y Kalbitz, 2003).

La materia orgánica soluble probablemente se compone de polímeros extracelulares (principalmente polisacáridos) excretados por bacterias anaerobias así como de productos metabólicos resultantes de la propia descomposición; por tanto, es de esperarse que contenga una mezcla desordenada de polielectrolitos con un peso molecular de varios miles, de igual manera también pueden estar presentes ácidos alifáticos y otras moléculas simples; su comportamiento ácido se deriva de grupos carboxílicos, amino, fenólicos y sulfuros, entre otros (Fletcher y Beckett, 1987).

Los compuestos no polares como son los ácidos grasos, ceras y resinas, se extraen con disolventes orgánicos tales como hexano, éter de petróleo, benceno. Los monómeros de polisacáridos y proteínas se aíslan empleando hidrólisis ácidas.

A diferencia de otros compuestos orgánicos con estructura definida, en el caso de las sustancias húmicas, las posibilidades de obtener información estructural a partir de diferentes técnicas experimentales, se encuentran especialmente limitadas por la complejidad de su composición y su constante evolución en condiciones naturales. El hecho que se produzcan de forma simultánea diferentes tipos de mecanismos interrelacionados y, la influencia continua de procesos de biodegradación selectiva dependiente de factores ambientales, hace que sea muy complejo llevar a cabo un seguimiento sistemático de las rutas que conducen a su formación.

Cuando las macromoléculas húmicas han sido incorporadas a la fracción mineral, formando complejos órgano-minerales (lo que caracteriza las sustancias húmicas en etapas más avanzadas de evolución), resulta imposible diferenciar o aislar las sustancias producidas por mecanismos diferentes. Los complejos órgano-minerales experimentan un continuo y activo dinamismo al modificar su estructura molecular a través de procesos de diagénesis, maduración, etc.

Por otra parte, la gran diversidad de propiedades de las sustancias húmicas dificulta el establecer criterios generales sobre sus aspectos estructurales, por lo que su concepto procede del estudio comparativo de las distintas formas en que aparecen en la naturaleza.

Para su estudio se han propuesto numerosos extractantes, tales como: NaOH 0.1M ó  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0.1M (Schnitzer y Skinner, 1968; Tinsley y Salam, 1961). En general, la extracción con NaOH diluida es el método más empleado para extraer sustancias húmicas de suelos, permitiendo obtener dos fracciones: i. ácidos fúlvicos, no precipitables por los ácidos después de la extracción alcalina y, ii. los ácidos húmicos, que precipitan en medio ácido en forma de flóculos de color pardo (Duchaufour, 1984).

Las técnicas para la determinación de pesos moleculares indican el carácter polidisperso de estas sustancias, donde coexisten moléculas de diversos tamaños; los espectros de infrarrojo presentan bandas mal definidas dada la desorganización estructural de ciertos constituyentes que ocultan a otros y que indican la presencia de estructuras aromáticas y alifáticas, grupos oxigenados y constituyentes aminados y polisacáridos. La difracción de rayos X revela una estructura desordenada y amorfa. La observación al microscopio electrónico de moléculas floculadas (pH ácido) pone de manifiesto una estructura tridimensional en racimos de elevada superficie específica (Flaig, 1966).

### **7.2.1. Estructura y propiedades de las sustancias húmicas**

Las sustancias húmicas forman el grupo de sustancias orgánicas más abundantes de la Tierra, así como las que presentan mayor diversidad estructural, encontrándose distribuidas en todos los tipos de suelos, así como en la materia orgánica particulada o

disuelta en aguas de ríos y mares (Schnitzer y Khan, 1978). Estas sustancias pueden afectar el crecimiento de las plantas al modificar el comportamiento de las hormonas de crecimiento (Nardi et al., 2000), además, de que quelatan nutrientes no disponibles para las plantas y amortiguan el pH (Mackowiak et al., 2001).

En general, constituyen una mezcla heterogénea de macromoléculas, de pesos moleculares del orden de  $10^5$ , de color oscuro, con propiedades coloidales e hidrofílicas bien marcadas y que engloban constituyentes aromáticos y alifáticos en sus estructuras. Su composición es variable y poco conocida, pero se puede resumir de la siguiente manera: i) entre 10 y 40% de constituyentes aromáticos con grupos carboxilo, OH fenólico y metoxilo, ii) del 25 al 40 % de estructuras alquílicas derivadas de ácidos mono- y dibásicos, incluyendo OH-ácidos y cadenas ramificadas y iii) una proporción variable de estructuras O-alquílicas que podrían proceder de reacciones de deshidratación de carbohidratos, taninos complejos o productos de ciclación y fragmentación de lípidos insaturados (Hayes et al., 1986; Almendros y Sanz, 1992).

Los constituyentes de las sustancias húmicas se asocian con macromoléculas ramificadas tridimensionales, que presentan superficies hidrófobas constituidas por grupos COOH, OH fenólico y alcohólico y que delimitan una serie de cavidades con grupos funcionales de reactividad comparativamente reducida. También se sabe que pueden presentar otras superficies internas hidrófobas donde se concentran ácidos grasos e hidrocarburos procedentes de la hidrólisis de las ceras y poliésteres vegetales o del metabolismo microbiano (Wershaw, 1989).

En suelos naturales, los constituyentes húmicos caracterizados como de bajo peso molecular (LMS) se encuentran embebidos en macro estructuras con componentes húmicos de alto peso molecular (HMS). La disociación de las estructuras de los HMS y LMS en la superficie suelo – raíz, está controlada por los ácidos orgánicos presentes en los exudados. En suelos forestales, la separación de las fracciones HMS con baja actividad biológica y LMS con mayor actividad biológica no es tan evidente como lo es en el caso de suelos agrícolas (Nardi et al., 2000).

Su heterogeneidad estructural, el alto número de puentes intra- e intermoleculares que se establecen entre sus constituyentes polifuncionales les confieren

una alta resistencia al ataque de los microorganismos (Bartha, 1980; Almendros y Dorado, 1999).

En muchos sistemas, las sustancias húmicas se comportan de manera similar a verdaderas auxinas; sin embargo, hasta la fecha, no se ha podido demostrar que estas sustancias pudieran contener sustancias similares a las auxinas. El ácido indoleacético (IAA) está presente en las sustancias húmicas, pero su concentración no es suficiente para justificar su actividad bioquímica en los sistemas vegetales. El mecanismo por el cual las sustancias húmicas estimulan las actividades bioquímicas de las plantas se debe en parte, a su heterogeneidad y difícil caracterización. Se ha encontrado que los grupos carboxilo e hidroxilo de las sustancias húmicas están relacionados con la actividad bioquímica, asimismo los componentes húmicos tanto de bajo como alto peso molecular intervienen en el metabolismo de las plantas (Nardi et al., 2000).

### **7.2.2. Origen y formación de las sustancias húmicas**

La descomposición en el suelo de la materia orgánica no humificada (restos de plantas, animales y microorganismos) hace que de 60 a 80 % del C orgánico sea devuelto a la atmósfera como CO<sub>2</sub> tras una mineralización rápida. Este proceso implica la transformación de un elemento de una forma orgánica a una inorgánica, como resultado de la actividad por microorganismos. El C orgánico que no es rápidamente mineralizado experimenta un proceso de oxidación más lento, pasa a formar parte de la biomasa microbiana o queda relativamente estabilizado en forma de sustancias húmicas. El proceso de humificación confiere estabilidad a los compuestos húmicos, aumentando su resistencia a la biodegradación y mineralización (Tate, 1987).

La formación de sustancias húmicas puede tener lugar simultáneamente mediante tres grupos principales de mecanismos, en función del tipo de transformaciones y de la naturaleza del material de partida, i) la alteración de los biopolímeros vegetales y microbianos ii) la polimerización no biológica o enzimática de compuestos de bajo peso molecular libres en el suelo y iii) la síntesis microbiana o biológica (Tate, 1987).

Las dos últimas corresponden a neoformaciones químicas o biológicas, mientras que la primera requiere de la presencia de material de partida de naturaleza

macromolecular, por presentar el carácter de una transformación diagenética progresiva. Ambos tipos de procesos son importantes en la formación de sustancias húmicas, y su contribución relativa depende de la incidencia diferencial de las condiciones ambientales (Tate, 1987).

*Mecanismos de alteración o transformación de biopolímeros vegetales y microbianos:  
Diagénesis de biomacromoléculas*

Los mecanismos que se llevan a cabo durante la diagénesis de sustancias previamente sintetizadas por los organismos que se desarrollan en el suelo, involucran modificaciones estructurales de las macromoléculas orgánicas procedentes de los vegetales superiores y microorganismos (ligninas, hemicelulosas, suberinas, cutinas, taninos) a consecuencia de la acción microbiana o de procesos abióticos externos, incluido el fuego (Clapp y Hayes, 1999).

Entre los cambios más significativos que experimentan los constituyentes de los residuos vegetales se encuentran la oxidación y desmetilación de ligninas. La deshidratación de carbohidratos y la conversión de derivados de catecoles en quinonas (Clapp y Hayes, 1999). Los residuos vegetales que se incorporan al suelo están formados por 50-60% de carbohidratos, 15-20% de ligninas y compuestos aromáticos, 1-15% de proteína y 1-8% de ceras, grasas y otras moléculas. En condiciones aerobias, los carbohidratos y proteínas se descomponen más rápidamente que las ligninas, ya que sirven de sustrato para el desarrollo de la biomasa microbiana, generando nuevos compuestos, principalmente de carácter alifático (Duchaufour, 1984).

La lignina, compuesto importante en la estructura de la pared celular de plantas vasculares, incluyendo las especies herbáceas; es uno de los precursores de las sustancias húmicas. La biodegradación de la lignina se atribuye principalmente a la acción de hongos basidiomicetos, sin embargo, los hongos imperfectos y actinomicetos también intervienen en este proceso (Schoemaker et al., 1991). Las principales transformaciones de la lignina son: i. rupturas oxidativas en las cadenas fenilpropanoicas, ii. desmetilación de las estructuras aromáticas, iii. oxidación de

alcoholes y fenoles, iv. hidroxilación de anillos aromáticos y, v. apertura de anillos aromáticos.

Otro de los precursores de las sustancias húmicas son los taninos; algunos de éstos son hidrolizables y se degradan fácilmente, otros resisten a la biodegradación y permanecen en el suelo por largos periodos de tiempo.

*Polimerización enzimática de compuestos libres de bajo peso molecular: Síntesis abiótica.*

La presencia de compuestos sencillos de bajo peso molecular en el suelo, se debe a los procesos de biodegradación de restos vegetales y biomasa; así como, a los aportes en forma de pluviolixiviados, exudados radiculares y metabolitos microbianos. Una parte de estos compuestos es utilizada por los microorganismos como fuente de carbono y energía y otra presenta reacciones de condensación química o enzimática (Stevenson, 1982).

Los fenoles procedentes de la degradación de la lignina junto con los que generan los microorganismos, son los principales materiales para la formación de ácidos húmicos por medio de síntesis abiótica. Estos polifenoles pueden descomponerse por acción microbiana o bien transformarse en quinonas en medio alcalino o por polifenoloxidasas, condensándose entre sí o con distintos compuestos orgánicos. Las quinonas presentan apertura de anillos y se oxidan a ácidos carboxílicos o reaccionan con compuestos orgánicos, pudiendo dar a lugar a semiquinonas condensadas con alto contenido en radicales libres estables. La semejanza entre las propiedades de los polifenoles y ácidos húmicos, apoya la teoría de que éstos pueden ser considerados como precursores de las sustancias húmicas (Stevenson, 1982).

*Síntesis de productos similares a las sustancias húmicas por los microorganismos: Síntesis microbiana.*

La formación de sustancias húmicas a partir de musgos de las turberas (no lignificados), es uno de los fenómenos que ha sido citado como prueba de la existencia

de otros precursores diferentes a la lignina (Waksman, 1929). Se han descrito sustancias oscuras con características similares a las de los ácidos húmicos en micelio de hongos imperfectos; por lo que se propuso que las macromoléculas húmicas eran producto de síntesis microbiana (Martin y Haider, 1971). Estas macromoléculas aromáticas se conocen como melaninas fúngicas o microbianas, y pueden ser tanto productos extracelulares como constituyentes estructurales de la pared celular. Algunos de los géneros fúngicos con capacidad de sintetizar melaninas similares a las sustancias húmicas se encuentran: *Alternaria*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cenococcium*, *Aureobasium*, y *Cladosporium*. Durante el desarrollo del hongo (productos extracelulares) o cuando mueren, estas sustancias pasan a formar parte de las fracciones húmicas del suelo, biodegradándose selectivamente y aumentando su grado de aromaticidad y oxidación (Almendros et al., 1990).

### 7.3. INTERACCIÓN MATERIA ORGÁNICA – METALES PESADOS

En suelos templados la MO, el pH y la fuerza iónica de la solución del suelo son los principales factores que gobiernan la sorción de los metales (Gerritse y Van Driel 1984).

La sorción de metales pesados por las sustancias húmicas es menos conocida que la sorción de éstos por las superficies minerales. Las sustancias húmicas presentan diversos grupos funcionales ( $\text{CO}_2$ , OH, C=C, COOH, SH,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) con gran afinidad para interactuar con los iones metálicos. Estas interacciones han sido descritas como mecanismos de cambio iónico, adsorción superficial, quelación coagulación y peptización. Por la tanto, la existencia de un sitio en particular para cada catión no es fácil de definir, ya que el metal puede estar unido a dos o más ligandos de diferentes moléculas (Theng y Scharpenseel, 1975). De tal forma, la materia orgánica juega un papel importante en el transporte, acumulación y biodisponibilidad de los iones metálicos como quelatos. Es importante diferenciar entre los compuestos orgánicos de origen natural en el suelo y los derivados por las actividades humanas. Senesi (1992), dividió a los compuestos orgánicos el suelo que pueden formar complejos con los

metales en tres clases: i. moléculas orgánicas del suelo de origen natural de estructura y propiedades químicas conocidas, incluyendo ácidos alifáticos, polisacáridos, aminoácidos y polifenoles; ii. químicos orgánicos de origen antrópico derivados de las actividades agrícolas, industriales y urbanas; y iii. Ácidos húmicos y fúlvicos, los cuales se acumulan en el suelo y cuyas estructuras no son conocidas a detalle

Se ha confirmado a través de estudios de espectrofotometría de infrarrojo, que los grupos carboxílico (COOH) y fenólicos (OH) de los ácidos fúlvicos y húmicos del suelo, son sitios de unión importantes durante la formación de quelatos (Ross, 1996).

## 8. MATERIALES Y MÉTODOS

### 8.1. MUESTREO

#### 8.1.1. Suelo

El sitio de muestreo se localiza en el Curso Alto de la Cuenca Alta del Río Lerma en el km 21 de la carretera Toluca – Atlacomulco; a los 19°23'15" latitud norte, 99°42'53" longitud oeste y 2590 msnm (Cetenal, 1976), perteneciendo al Centro de Investigaciones Agropecuario Hortoflorofrutícola de la Universidad Autónoma del Estado de México. Presenta tanto material de tipo sedimentario (arenisca) como ígneo (toba) (Cetenal, 1980). La capacidad del suelo es para vida silvestre, forestal, agricultura y práticamente intensa. La capacidad del suelo es nivel 2, siendo sus limitaciones la deficiencia de agua, pendiente del terreno y profundidad efectiva del suelo (2 CTP) (Cetenal, 1977). De acuerdo a Cetenal (1976), su uso es pecuario (pastizal inducido), sin embargo actualmente, la zona es empleada en la agricultura de temporal permanente, cultivándose productos como maíz, haba, chícharo, trigo.

Según la clasificación FAO modificada por DETENAL (1974), se encuentran suelos tipo Vertisol pélico asociados con Feozem Háptico con textura fina (Vp + Hh / 3) (Cetenal, 1976). Sin embargo de acuerdo a un Levantamiento Fisiográfico-Edáfico de la zona de estudio llevado a cabo por Romero (2003), el suelo se clasifica como Entic Chromusverts.

Este suelo es el que domina en el Valle de Toluca y es de gran importancia agronómica.

La colecta del suelo se llevó a cabo en un área de una hectárea mediante un muestreo sistemático (Agronomy N°9, 1986; Hodgson, 1987; Webster y Oliver, 1991). Se tomaron veinte muestras de suelo de 1.5 kg con barrena considerando los primeros 25 cm de la capa arable (horizonte Ap) para posteriormente elaborar una muestra compuesta de 30 kg. El muestreo se llevó a cabo en el mes de enero de 2002.

### 8.1.2. Lodo residual (Lr) y composta (CLr)

Las muestras de lodo residual (Lr) se obtuvieron del filtro prensa, de la planta de tratamiento de aguas residuales municipales Toluca Norte, de Operadora de Ecosistemas S. A. de C. V. Toluca, México. El muestreo se realizó durante ocho meses tomando una muestra de lodos de aproximadamente 3kg. durante siete días, en dos períodos diferentes del mes (Gómez Beltrán 1998, Martín del Campo 1996).

Una parte del lodo residual se mezcló con rastrojo de maíz (*Zea mays* L.) y composteó a 55°C por 35 días en pila estática bajo condiciones aerobias para eliminar a los organismos patógenos y descomponer las sustancias fitotóxicas. El proceso de composteo lo llevó a cabo personal adscrito al Centro de Interamericano de Recursos del Agua (CIRA), UAEMéx. (Ramonet et al., 1998). Las muestras de lodo residual composteado (CLr) se obtuvieron de la parte central de cada pila, dando un total de 20 muestras de 1.0 kg cada una.

Tanto las muestras de Lr y CLr se secaron a temperatura ambiente y homogenizaron para obtener una muestra compuesta.

#### *Planta de Tratamiento Toluca Norte*

La planta de tratamiento Toluca Norte se ubica en la margen derecha del Río Verdiguél en un terreno de 16 hectáreas dentro de la propiedad conocida como “Rancho San Blas”, en el Km. 2 camino a Villa Cuauhtémoc de la Colonia Guadalupe Victoria, Estado de México. El caudal de agua que ingresa es de 700 L s<sup>-1</sup>; la planta tiene una capacidad inicial de 1,250 L s<sup>-1</sup>, la cual podrá ampliarse hasta 2,000 L s<sup>-1</sup>, de acuerdo con el crecimiento del área metropolitana y del incremento en los niveles de cobertura del servicio de alcantarillado. Para conducir las aguas residuales hasta el sitio de la planta y sanear su zona de influencia, fue necesario construir el colector Toluca Norte de 9.7 km de longitud, con tuberías de concreto reforzado de 1.8 m de diámetro.

Toluca Norte es una planta de tratamiento combinado cuya variante de filtros rociadores – tanques de contacto de sólidos permite obtener afluentes de calidad con bajos consumos de energía. En el tratamiento primario el agua pasa por las rejillas

limado grueso, seguido de cribas finas de limpieza mecánica, quedando así libre de sólidos mayores que 6 mm de diámetro. Posteriormente pasa a los desarenadores de tipo vórtice y después a un cárcamo de bombeo donde se envía a los filtros rociadores, ahí la materia orgánica se transforma en sólidos suspendidos (microorganismos, y compuestos insolubles), bióxido de carbono y agua mediante procesos físicos y químicos; la mezcla se conduce a los tanques de contacto de sólidos donde se aplica aire por difusión para estabilizar la materia orgánica y permitir la floculación de los sólidos suspendidos. El cultivo biológico que sedimenta se extrae y recircula a través de los tanques de contacto de sólidos. El agua se manda a los clarificadores secundarios para su desinfección final mediante la “ozonización”; es decir, el ozono oxida la materia orgánica presente. Los sólidos que se retienen en las rejillas se manejan como “basura”, las arenas se transportan a una relleno sanitario. Los lodos biológicos se estabilizan por digestión aerobia, previamente a su espesamiento, para disminuir el número de poblaciones bacterianas patógenas y los problemas sanitarios; estos lodos, finalmente, se secan en filtros banda (C.N.A., 1997).

La producción de lodos en la Planta de tratamiento es de 12 a 18 t día<sup>-1</sup> (peso seco; p.s), 360 a 540 t mes<sup>-1</sup> (p.s) y 1, 003,750 t año<sup>-1</sup> (p.s) y se confinan, sin distribuirse uniformemente, en el mismo terreno donde se encuentra la planta.

### **8.1.3. Suelo acondicionado y sin acondicionar**

A partir de las tres muestras compuestas (S, Lr y CLr), se prepararon mezclas de suelo con lodo residual (S-Lr) y suelo con composta de lodo residual (S-CLr), en una relación 150 g suelo (p.s): 30 g lodo residual o composta (p.s.) (equivalente a 200 Mg ha<sup>-1</sup> de Lr o CLr; p.s); asimismo se consideró un tratamiento control (S, suelo sin mezclar). Tanto S, S-Lr como S-CLr fueron incubados a 29° ± 2°C con agitación continua (175 rpm) a través de una agitadora mecánica horizontal Lab-Line mod 3540 (Lab-Line, Melrose Park, IL, U.S.A.) por diez días (Dudley et al., 1987; Vulkan et al., 2002). Cada segundo día se restauró el contenido de humedad al 100% de la capacidad de campo. Este mismo proceso se realizó para el suelo sin acondicionar (S).

## 8.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO

Previo a los análisis de laboratorio, todas las muestras (suelo, lodo residual, composta y mezclas de suelo) fueron homogenizadas con una malla de 2 mm para los análisis de rutina y el fraccionamiento químico, y a 0.149 mm para la determinación total de los metales pesados. Se molieron en mortero de ágata y almacenaron en bolsas de plástico a temperatura ambiente.

### 8.2.1. Análisis de Rutina

Todas las pruebas se realizaron a peso constante. Se determinó el pH en agua en una relación suelo:solución 1:2.5 (peso/volumen; p/v) después de equilibrarlo por 30 min (McLean, 1982); el porcentaje de materia orgánica (MO) por el método de Walkley y Black modificado (1947) para el caso de S, S-Lr y SCLr, mientras que para Lr y CLr se usó el método de cenizas secas (Bremmer, 1996); el carbono orgánico total (CT) se determinó dividiendo el porcentaje de MO entre 1.724 (Walkley y Black, 1947); la capacidad de intercambio catiónico (CIC) por el método de acetato de amonio (Chapman, 1965), los iones intercambiables ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) por el método de EDTA (Jackson, 1982); el nitrógeno total por el método de digestión-destilación de Kjeldhal (Bremmer, 1996). Para las digestiones ácidas se utilizó agua regia ( $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ ) 4:1 v/v en placa caliente, las soluciones fueron analizadas para Cu, Cd, Pb y Zn mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS), Perkin Elmer mod. 3110 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, U.S.A.).

Para la determinación de Cd y Pb, las lecturas en el AAS se hicieron con esfera de impacto y corrección de fondo, para el Cu con esfera de impacto y sin corrección de fondo; mientras que para el Zn con spoiler y sin corrección de fondo. Para todos los metales se determinaron los límites de detección y cuantificación (Tabla 8) y se empleó un “blanco” (digestión sin muestra de suelo) como control de calidad de los resultados. Tanto el blanco como los estándares de los metales analizados fueron preparados en la misma matriz usada en la digestión.

Asimismo se llevó a cabo la identificación de fase cristalina por medio de un difractómetro de rayos X (DRX), SIEMENS mod. D5000 con un tubo generador de rayos X de  $\text{CuK}_\alpha$   $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . La identificación de la fase cristalina se realizó con la base de datos JCPDS-ICDD (versión 2.16) utilizando el procedimiento P.SC(DRX)-02.

Todas las determinaciones se hicieron por duplicado a excepción de la de metales pesados, la cual se realizó por triplicado.

**Tabla 8.** Límites de detección y cuantificación ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para la concentración total de Cd, Cu, Pb y Zn.

Límite	Cd	Cu	Pb	Zn
Detección	1.50	4.59	9.99	0.80
Cuantificación	3.88	7.79	33.28	2.66

### 8.2.2. Extracción y caracterización de la materia orgánica soluble y ácidos húmicos

La materia orgánica soluble (MOS) se extrajo de todas las muestras (S, Lr, CLr, S-Lr, S-CLr), con agua bi-distilada en una relación sólido: agua 1:4 (p/v; p.s), agitando continuamente a 300 rpm a temperatura ambiente por 4 hr. Posteriormente las suspensiones se centrifugaron a 15,700 g por 35 min y el sobrenadante se filtró con papel Whatman no. 40 (el soluto obtenido fue considerado como la materia orgánica libre). Los filtrados fueron dializados contra agua destilada hasta no detectar sales en el medio; la prueba de presencia se realizó con  $\text{AgNO}_3$  (Almendros, 1999; Lugo, 2002). De la solución dializada se tomó una alícuota para ser analizada por espectrofotometría visible a  $465 \text{ cm}^{-1}$  y  $665 \text{ cm}^{-1}$  para determinar la relación  $E_4/E_6$  (Sato y Kumada, 1967). Esta relación es de uso común por los edafólogos para la caracterización de los materiales orgánicos, la magnitud de la relación está relacionada con el grado de condensación de las redes de C aromático, el contenido de carbono y el peso molecular de las sustancias húmicas (Chen et al., 1977). Las soluciones dializadas fueron secadas en cajas petri a  $40^\circ\text{C}$ . El residuo obtenido fue considerado como la MOS.

Los ácidos húmicos (AH) se obtuvieron del suelo y mezclas de suelo de acuerdo con el método de Duchaufour y Jacquín (1975). Después de la extracción de la MOS, el residuo fue extraído con  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0.1M y NaOH 0.1M. El sobrenadante alcalino fue

separado del residuo por centrifugación a 9000 rpm durante 45 min, acidificado a pH 1.0 con HCl y se dejó reposar por 24 hrs para permitir la coagulación de los AH. Los AH precipitados se separaron de los ácidos fúlvicos disueltos por centrifugación a 9000 rpm por 45 min y se disolvieron en un volumen mínimo de NaOH 0.5M. Después de remover los sólidos suspendidos (centrifugando a 9000 rpm por 45 min), la solución de AH se desmineralizó con HCl-HF 1% y dializó contra agua destilada. Los AH en solución, se secaron a 40°C (Almendros et al., 1990).

La MOS y AH se prepararon secando 2 mg de la muestra seca a los cuales se les añadió 200 mg de KBr anhidro; éstos se homogenizaron y molieron en mortero de ágata para elaborar pastillas las cuales se analizaron por espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) (Bruker, Tensor 27, Billerica, MA, U.S.A.) (Almendros et al., 1990).

### 8.2.3. Isotermas de sorción

Se realizaron isotermas de sorción para investigar la naturaleza de diversos fenómenos de adsorción. Los experimentos de sorción se llevaron a cabo por duplicado en todas las muestras (S, Lr, CLr, S-Lr, S-CLr) bajo condiciones en batch. Se pesó 1.0 g de muestra en tubos de centrífuga de polietileno de 50 ml a los que se les añadió 30 ml de solución metálica (preparada con  $\text{NaNO}_3$  0.01M como electrolito soporte, para eliminar la sorción no específica de los metales (Gray et al., 1998; Strawn y Sparks, 2000)), en forma de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Las concentraciones empleadas para evaluar la sorción metálica en el sistema simple fueron: Cu: 2, 4, 8, 16, 25, 50, 100, 125, 200 y 400  $\text{mg L}^{-1}$ ; Cd: 0.5, 1, 1.5, 3, 6, 8, 12, 24  $\text{mg L}^{-1}$ ; Pb y Zn: 5, 10, 20, 40, 75, 150, 300, 400, 600, 1200  $\text{mg L}^{-1}$ . Estos intervalos de concentración se usarán para asegurar que la concentración del metal sorbida se encontrara por debajo y por arriba de la cantidad máxima permitida en suelos de acuerdo a Kabata Pendias y Pendias (1992). Asimismo, estas concentraciones se eligieron para estudiar el proceso de sorción bajo condiciones reales, dado que en la mayor parte de los estudios de sorción se trabaja con cantidades muy bajas y por tanto no reales en ambientes naturales. Para los experimentos de sorción competitiva se trabajaron las combinaciones

Cd-Cu, Cd-Pb, Cd-Zn, Cu-Pb, Cu-Zn y Pb-Zn; las concentraciones empleadas fueron en el intervalo de 2 a 100 mg L<sup>-1</sup> de Cu, 1 a 24 mg L<sup>-1</sup> de Cd, y 5 a 300 mg L<sup>-1</sup> de Pb y Zn. Para la extracción secuencial se llevó a cabo un proceso de sorción competitiva empleando una concentración alta de cada metal (100 mg L<sup>-1</sup> Cu, 24 mg L<sup>-1</sup> Cd, 300 mg L<sup>-1</sup> Pb y Zn) y una baja (24 mg L<sup>-1</sup> Cu, 6 mg L<sup>-1</sup> Cd, 73 mg L<sup>-1</sup> Pb y Zn). Los ensayos se realizaron por duplicado.

Después de alcanzar el equilibrio de sorción (24 hrs), los tubos se centrifugaron a 15,700 g por 25 min, y el sobrenadante se filtró con papel Whatman no. 42. Las soluciones se analizaron para cuantificar Cd, Cu, Pb y Zn mediante AAS, siguiendo los controles de calidad mencionados en la sección 8.2.1. Los límites de detección y cuantificación de los metales se presentan en la Tabla 9. La concentración del metal sorbido se calculó por diferencia entre la concentración añadida y la encontrada en el sobrenadante mediante la fórmula:

$$x/m = (C_i - C_e) \times V / m \quad (8.1)$$

donde  $x/m$ , es la concentración sorbida (mg kg<sup>-1</sup>);  $C_i$ , es la concentración inicial (mg L<sup>-1</sup>);  $C_e$ , es la concentración en equilibrio (mg L<sup>-1</sup>);  $V$ , es el volumen (L), y  $m$ , el peso de la muestra (g).

**Tabla 9.** Límites de detección y cuantificación (mg kg<sup>-1</sup>) para la concentración total de Cd, Cu, Pb y Zn en el sistema simple (Ss) y en competencia (Cs).

Límites (mg kg <sup>-1</sup> )	Cd		Cu		Pb		Zn	
	Ss	Cs	Ss	Cs	Ss	Cs	Ss	Cs
<b>Detección</b>	0.03	0.01	0.63	0.09	1.04	0.65	0.59	0.51
<b>Cuantificación</b>	0.72	0.42	0.87	0.36	9.50	4.58	2.40	1.29

Los resultados de sorción se ajustaron al modelo de la isoterma de Langmuir, Freundlich o al modelo lineal. La ecuación de adsorción de Langmuir (1918) está dada por:

$$C_e / x/m = 1 / (kb) + C / b \quad (8.2)$$

donde  $C_e$ , es la concentración final del metal en solución (mg L<sup>-1</sup>);  $x/m$ , es la concentración del metal adsorbido (mg kg<sup>-1</sup>);  $b$ , es la máxima adsorción (mg kg<sup>-1</sup>), y  $k$ , la constante relacionada con la energía de enlace del metal en el suelo (L mg<sup>-1</sup>). Al momento de graficar  $C_e / (x/m)$  contra  $C_e$  se obtiene una línea recta con pendiente  $1/b$  e

intercepto  $1/kb$ . La pendiente y el intercepto son usados para calcular  $b$  y  $k$  así como para evaluar diferencias entre suelos o bien para profundidades de un mismo suelo (Shuman, 1975; Adhikari y Singh, 2003).

La adsorción máxima puede obtenerse del recíproco de la pendiente, y la constante relacionada con la energía de enlace de la pendiente/intercepto (Pulford, 1986). Shuman (1975), empleó estos conceptos para estudiar la adsorción de Zn en suelo, y encontró que estos datos no estaban acorde con la isoterma de Langmuir, ya que no se presentaba una sola línea recta, si no que los datos podían ser descritos por dos líneas rectas, lo cual se debía a la presencia de dos sitios de energía de enlace diferentes. A este respecto, Pulford (1986), indicó que hay un gran debate a cerca de la aplicabilidad de la isoterma de Langmuir, la cual fue en un principio desarrollada para describir la adsorción de un gas a la superficie de un sólido; así como, la adsorción de iones en la interfase solución –sólido. Una desviación de la línea recta implicaría que los datos experimentales no responden al modelo teórico, siendo lo que más comúnmente se encuentra en los trabajos experimentales es una curvilínea. Un camino para resolver este problema es ajustar la curva de la isoterma de tal manera que se puede contar con dos rectas; sin embargo, ésta no es una razón para suponer que la adsorción ocurre en dos superficies, ya que un gran número de superficies, cubriendo un intervalo de energías de enlace, se encuentran presentes en el suelo; por lo que una curva haría una mejor descripción del proceso de adsorción que dos líneas rectas (Pulford, 1986).

El coeficiente de distribución ( $K_d = x/m / C_e$  (mL g<sup>-1</sup>)), es un parámetro útil para evaluar la afinidad metal-superficie (Atanassova, 1995).

Si los datos no concuerdan con la ecuación de Langmuir, con frecuencia se puede emplear con buenos resultados la ecuación de Freundlich.

Freundlich encontró que los datos de adsorción de muchas soluciones diluidas se podrían adaptar a una ecuación de la forma:

$$x/m = K_F C_e^{1/n} \quad (8.3)$$

donde  $x/m$ , es la concentración del metal sorbido por unidad de suelo (mg kg<sup>-1</sup>);  $C_e$ , la concentración del metal en equilibrio (mg L<sup>-1</sup>);  $K_F$ , el coeficiente de sorción (capacidad de sorción o grado de afinidad) y  $1/n$ , la intensidad o tasa de sorción.  $K_F$  y  $1/n$  son constantes de la ecuación de Freundlich (Bohn et al., 1993; Ramachandran y D'Souza,

1999). Esta ecuación señala que la energía de adsorción disminuye logarítmicamente conforme aumenta la fracción de superficie cubierta debido a la heterogeneidad de la misma superficie. Al graficar  $\log C_s$  contra  $\log C_e$  se obtiene una línea recta con pendiente  $1/n$  e intercepto en  $\log K_F$  (Bohn et al., 1993). A medida que la constante de intensidad de sorción decrementa, la tendencia de fijación de los metales disminuye (Jang et al., 1998). Como en la mayoría de las investigaciones sobre adsorción el grado de heterogeneidad se desconoce, entonces se prefiere usar las ecuaciones de Langmuir y Freundlich como descripciones empíricas de procesos de adsorción reales. El hecho de que la sorción se ajuste a un modelo de isoterma lineal, significa que la acumulación del soluto en el sorbente es directamente proporcional a la concentración de la fase de soluto en la solución  $C_e$  como lo indica la siguiente expresión:

$$x/m = K_D C_e \quad (8.3)$$

donde  $K_D$ , es una constante dada por la pendiente del trazo lineal de los datos de la isoterma, representando el coeficiente de adsorción (Adhikari y Singh, 2003).

#### 8.2.4. Extracción secuencial

La distribución de los metales en las diferentes fracciones del suelo y mezclas de suelo se evaluó a través del método de extracción secuencial, y se basó principalmente, en el desarrollado por Tessier et al. (1979).

Las fracciones son una caracterización aproximada de los compartimentos asignados y no dan una extracción exacta de una forma bien definida del metal en estudio. El aumento en el número de la fracción denota un incremento en la fuerza de unión. La definición de cada fracción obtenida y los extractantes empleados fueron (Schwarz et al., 1999; Vaca, 1999; Illera et al., 2000; Morera et al., 2001): Fracción 1, soluble en agua (16 ml agua destilada, 25°C, 1 h); Fracción 2, fácilmente intercambiable (16 ml 1 M  $MgCl_2$ , pH 7.0, 25°C, 1 h); Fracción 3, fracción soluble ácida (16 ml 1 M NaOAc, pH 5 / HOAc, 5 h); Fracción 4, ligada fuertemente a óxidos de manganeso fácilmente reducibles y óxidos de hierro amorfos y fuertemente sorbida a materia orgánica (40 ml 1.0 M  $NH_2OH \cdot HCl$  / HOAc 25%, pH 2, 85°C, 5 h); Fracción 5, incorporada o ligada muy fuerte a la materia orgánica u otras especies oxidables (6 ml

0.02 M HNO<sub>3</sub>, + 16 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 2, + 10 ml 1 M NH<sub>4</sub>OAc en 6% HNO<sub>3</sub>, 85°C, 5 h); Fracción 6, incorporada a minerales resistentes (8 ml HNO<sub>3</sub> + 2 ml HCl cerca del punto de ebullición, 45 min). La extracción se llevó a cabo de manera secuencial en el mismo tubo de centrifuga para disminuir el riesgo de contaminación y evitar la pérdida de material. En cada etapa de extracción, las suspensiones se centrifugaron a 15,700 g por 15 min y el sobrenadante fue removido con pipeta. Los estándares de los metales analizados fueron preparados en la misma matriz según el extractante. Las concentraciones metálicas fueron determinadas por AAS, bajo los controles de calidad reportados en la sección 8.2.1. Los límites de detección y cuantificación se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Límites de detección y cuantificación (mg kg<sup>-1</sup>) para la concentración de Cd, Cu, Pb y Zn en las diferentes fracciones químicas.

Fracción	Cd		Cu		Pb		Zn	
	L.D	L.C	L.D	L.C	L.D	L.C	L.D	L.C
	mg kg <sup>-1</sup>							
F1	0.10	0.70	1.77	8.49	0.96	8.45	0.29	3.23
F2	0.23	0.97	2.69	11.03	7.98	24.02	3.10	7.97
F3	0.27	0.98	2.16	6.77	2.77	15.79	11.71	43.74
F4	0.14	0.84	2.16	5.67	0.61	7.94	0.01	3.61
F5	0.15	0.83	1.22	7.94	0.78	5.93	1.79	9.51
F6	0.20	0.63	2.85	6.72	6.12	15.77	5.61	11.08

L.D, límite de detección; L.C, límite de cuantificación

### 8.3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico se llevó a cabo utilizando el paquete Statgraphics Plus 5.0. Se realizó estadística descriptiva, análisis de cluster, correlaciones múltiples, prueba de homogeneidad de pendientes e interceptos con un nivel de confianza del 95%.

## 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presente sección se muestran, a manera de sub-capítulos, los resultados obtenidos en los diferentes análisis y experimentos mencionados en la metodología. Estos resultados hacen referencia a el suelo (S), lodo residual (Lr), composta (CLr), suelo acondicionado con lodo residual (S-Lr) y suelo acondicionando con composta (S-CLr). Al finalizar la presentación de resultados se hace una discusión de los mismos.

En el primer sub-capítulo se reportan, los resultados de los análisis realizados en S, Lr y CLr, como parte importante para caracterizar los sustratos en estudio; posteriormente, se hace referencia a los análisis hechos en S-Lr y S-CLr, para detectar los cambios producidos a consecuencia de la adición de lodos residuales o composta al suelo. En el segundo sub-capítulo se presenta la evaluación de la calidad de la materia orgánica soluble (MOS) y ácidos húmicos (AH); en el tercero las isothermas de sorción tanto en un sistema monometálico (Ss) como competitivo (Cs) y en el cuarto el fraccionamiento químico. Para finalizar con esta sección se lleva a cabo una discusión general de todos los resultados generados en el trabajo.

### 9.1. PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS SUSTRATOS EN ESTUDIO

#### 9.1.1. Propiedades químicas del suelo, lodo residual y composta

En la Tabla 11 se muestran los valores obtenidos en las determinaciones químicas realizadas en S, Lr y SCLr.

Cuando se compararon las propiedades de los biosólidos empleados, se encontró que CLr presentó valores más bajos, respecto a Lr, en el pH, porcentaje de MO y nitrógeno total, mientras que Lr presentó valores más bajos en su CIC, concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ .

**Tabla 11.** Características químicas del suelo, lodo residual y composta

	pH		CIC	Ca	Mg	K	Na	MO	CT	N
	H <sub>2</sub> O 1:2.5	KCl 1:5								
S	5.97	5.23	13.8	6.7	3.6	0.3	t	3.2	1.86	0.25
Lr	6.48	6.01	42.7	16.1	6.2	0.3	0.1	65.2	37.38	6.07
CLr	5.48	5.02	51.9	42.7	14.5	9.9	1.0	57.5	33.35	3.08

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; CIC; capacidad de intercambio catiónico; MO, materia orgánica; CT, carbono total; N, nitrógeno total.; t, traza.

A través de la técnica de difracción de rayos X, se identificó que a una profundidad de 15 cm y 30 cm el suelo contenía cuarzo, albita, anortita y magnesiohornblenda (Tabla 12). Los difractogramas resultantes se muestran en el Anexo 11.

**Tabla 12.** Fases cristalinas del suelo identificadas por medio de DRX.

Fase cristalina	Tarjeta (JCPDS)	Profundidad	
		15 cm	30 cm
Cuarzo (SiO <sub>2</sub> )	33-1161	•	•
Anortita (CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	41-1486	•	
Anortita (Ca,Na)(AlSi) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	20-0528		
Albita (NaSi <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub>	10-093	•	
Albita (Na,Ca)Al (Si,Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	41-1480		•
Albita (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	20-0554		
Albita (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	20-0572		
Magnesiohornblenda (Ca,Na) <sub>2,26</sub> (Mg,Fe,Al) <sub>5,15</sub> (Si,Al) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	20-0481	•	•

•, indica la presencia de la fase cristalina en a muestra

### 9.1.2. Metales pesados totales en suelo, lodo residual y composta

La concentración de Cd se encontró por debajo del límite de detección en S y del límite de cuantificación en CLr (1.50 mg kg<sup>-1</sup> y 3.88 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente); mientras que, Lr presentó 32 mg kg<sup>-1</sup> (Fig. 13a). En cuanto a la concentración total de cobre, ésta fue mayor en CLr (382 mg kg<sup>-1</sup>), siguiéndole Lr (352 mg kg<sup>-1</sup>) y por último S (11 mg kg<sup>-1</sup>) (Figura 13b).

La concentración total de Pb en S, se encontró por debajo del límite de cuantificación (33.3 mg kg<sup>-1</sup>). Al igual que el Cu, CLr presentó mayor concentración de Pb (112 mg kg<sup>-1</sup>) que Lr (79 mg kg<sup>-1</sup>) (Fig. 13c). En el caso del Zn, Lr presentó una concentración más alta (1094 mg kg<sup>-1</sup>) que CLr (1004 mg kg<sup>-1</sup>) (Fig. 13d).

De acuerdo con las concentraciones máximas permitidas de metales pesados en lodos residuales y biosólidos para su confinamiento final, reportadas por la legislación Mexicana (PROY-NOM-004-ECOL-2001), tanto Lr como CLr empleados en este experimento son clasificados como excelentes acondicionadores de suelos agrícolas (Tabla 13). Sin embargo, de acuerdo con el criterio establecido por Europa, Lr rebasa los valores máximos permitidos para Cd (Tabla 13).

En cuanto a S, no se encontró rebasando los límites permisibles de acuerdo con los criterios reportado por Kabata – Pendias y Pendias (1992) (Tabla 14).

**Tabla 13.** Límites máximos permisibles para metales pesados en lodos residuales ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; p.s)

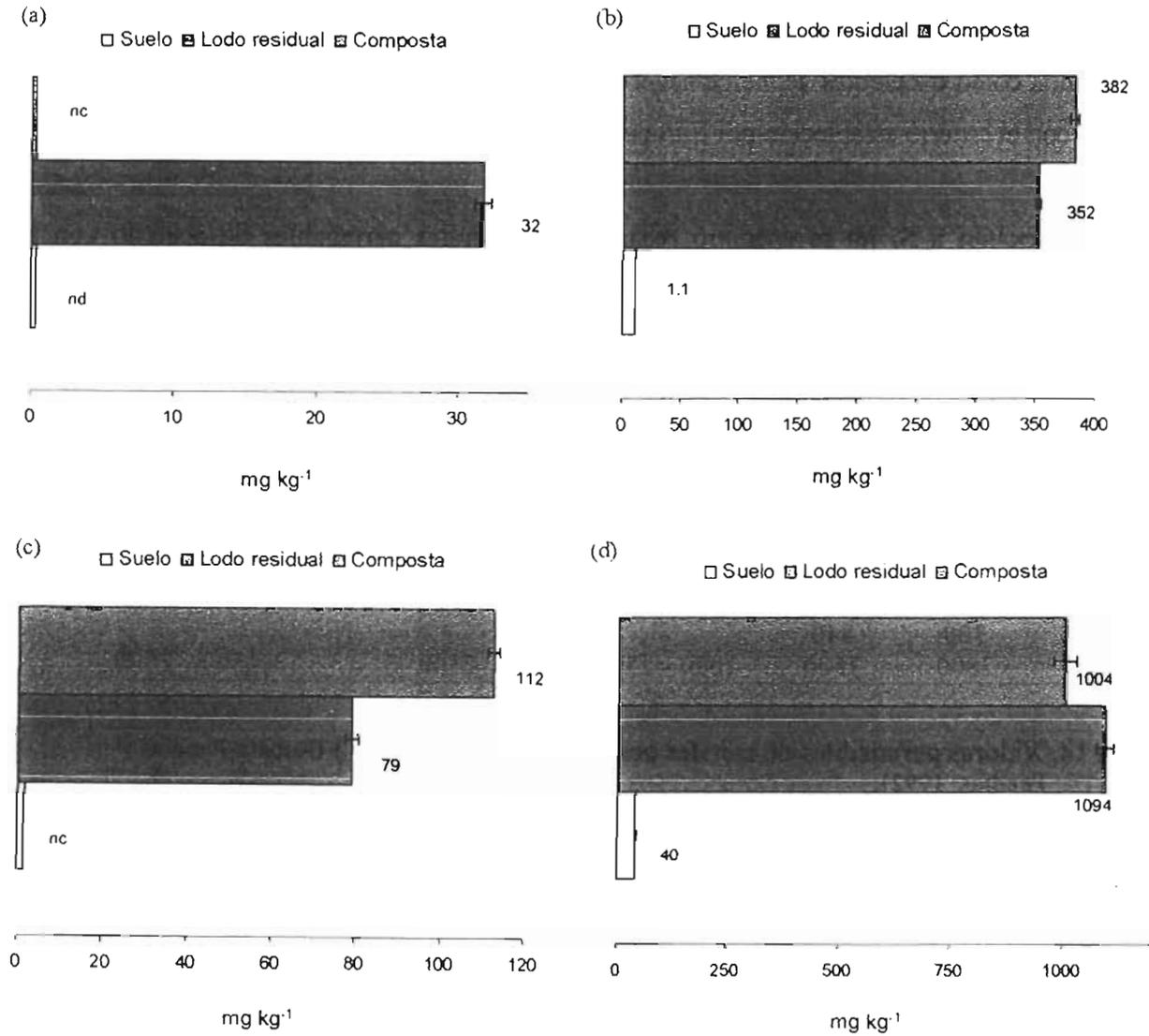
Metal	PROY-NOM— 004-ECOL-2001		Estados Unidos (Page et al., 1983)	Unión Europea (Lester, 1987)	Propuesta en Europa (Andradakis et al., 2001)
	Excelente	Bueno			
Cd	39	85	50	20	2-10
Cu	1500	4300	800 - 1000	1000	600 - 1000
Pb	300	840	-	-	-
Zn	2800	7500	2000 - 2500	2500	1500 - 2500

**Tabla 14.** Valores permisibles de metales pesados en suelo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Metal	Referencia						
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Cd	-	5	3-5	-	3	-	8
Cu	2.3* <sup>1</sup>	100	100	125	100	60	100
Pb	20* <sup>2</sup>	100	100	400	100	-	200
Zn	110	300	300	250	300	70	400

\*<sup>1</sup> Cu soluble; \*<sup>2</sup> Pb soluble

(1) Goncharuk y Sidorenko (1986); (2) El-Bassam, Poelstra y Frissel (1975); (3) Kabata-Pendias (1979); (4) Kitagishi y Yamane (1981); (5) Kloke (1979); (6) Kovalskiy (1974); (7) Linzon (1978)



**Figura 13.** Concentración total de metales pesados en suelo, lodo residual y composta ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; p.s.); (a) cadmio, (b) cobre, (c) plomo, (d) zinc. nc, no cuantificable; nd, no detectable; (n=3).

### 9.1.3. Propiedades químicas del suelo acondicionado

En el presente trabajo se observó que el acondicionamiento del suelo con Lr y CLr provocó un aumento en el pH de manera que se tienen valores por arriba de la neutralidad (Tabla 15), este incremento de pH en suelos acondicionados ha sido reportado por otros autores (Tichý et al., 1997).

La adición de los biosólidos al suelo favoreció el porcentaje de CT y triplicó el porcentaje de nitrógeno, mientras que el contenido de MO aumentó en 3.8 veces para S-Lr y 5.3 veces para S-CLr (Tabla 15).

El acondicionamiento del suelo con Lr incrementó la CIC en 64%; mientras que, con la adición de CLr fue de 44% (Tabla 15). A pesar de que CLr presentó mayor concentración de Ca respecto a Lr (Tabla 15), al acondicionarse el suelo los niveles de Ca fueron menores en S-CLr ( $5.6 \text{ cmol kg}^{-1}$ ) respecto a S-Lr ( $13.7 \text{ cmol kg}^{-1}$ ); así la adición de Lr al suelo aumentó en 105% la concentración de Ca (Tabla 15). Shrivastava y Banerjee (2004), encontraron que el Ca es el catión predominante en suelos acondicionados con lodos residuales.

La adición de Lr y CLr al suelo incrementó las cantidades de iones intercambiables presentes; así en S-Lr y S-CLr aumentaron las concentraciones de Mg en 39% y 44% respectivamente, respecto a S; mientras que, los niveles de K, se quintuplicaron para S-Lr y sextuplicaron para S-CLr. En el suelo acondicionado se detectó bajo nivel de Na (Tabla 15).

**Tabla 15.** Propiedades químicas del suelo, suelo acondicionado con lodo residual y suelo acondicionado con composta

	pH (H <sub>2</sub> O)	MO	CT %	N	CIC	Ca	Mg cmol kg <sup>-1</sup>	K	Na
S	5.97	3.2	1.86	0.25	13.8	6.7	3.6	0.3	t
S-Lr	7.70	5.1	2.96	0.75	22.6	13.7	5.0	1.9	0.22
S-CLr	7.66	7.5	4.35	0.73	19.9	5.6	5.2	2.0	0.6

S; suelo, S-Lr, suelo-lodo residual; S-C, suelo-composta; t, traza.

#### 9.1.4. Discusión

La reacción del suelo es una de las determinaciones más importantes, ya que es un indicador de las propiedades químicas, físicas y biológicas que influyen en la fertilidad del suelo. Si se considera la clasificación de los suelos en función de la acidez medida en una relación suelo: agua (1:2.5) reportada por Castellanos et al. (2000), se tiene un grado de acidez moderado en todas las muestras. Para el caso de CLr, ésta se encuentra en el límite de pH en el cual se sugiere estrechamente la ocurrencia de aluminio intercambiable y/o exceso de manganeso; la presencia de aluminio es de esperarse debido que en el proceso de obtención de los lodos residuales se emplea sulfato de aluminio como aglutinante de éstos antes de ser pasado al filtro prensa. Por otro lado el pH de S y Lr se encuentra dentro del rango ideal para la disponibilidad de los nutrimentos

Se ha reportado que el pH del suelo disminuye después de la adición del lodo residual y que incrementa en función de la reducción progresiva de la tasa de descomposición de la materia orgánica (Walter et al., 2002); este incremento se observó en las mezclas de suelo.

El pH tiene un efecto importante en la retención de los metales ya que el carbono orgánico disuelto es un ligando para los metales, encontrándose su disponibilidad afectada por el pH; así, al incrementar la acidez (como es el caso de S) disminuye la solubilidad del carbono orgánico ( $C_{org}$ ) debido a que es necesaria la repulsión electrostática entre las cargas negativas de los grupos disociados para la disolución del  $C_{org}$ ; la sustitución de los iones opuestos fácilmente disociados por  $H^+$  da lugar a una contracción y precipitación del  $C_{org}$  reduciendo la concentración de  $C_{org}$  disuelto (Guggenberger et al., 1994).

Los cationes intercambiables proceden de la meteorización del material originario, de la mineralización de la materia orgánica, y de aportes externos superficiales y subterráneos (Porta et al., 1999). De acuerdo con la serie liotrópica (Tisdale et al., 1985), la concentración de los cationes en las arcillas del suelo es de la siguiente manera:  $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$ , dicho comportamiento se observó en S, Lr y CLr (Tabla 11). Al igual que la CIC, se observó que CLr presentó mayores concentraciones de cationes intercambiables respecto a Lr, esto puede deberse a que la

composta está elaborada con una mezcla de lodo residual y rastrojo de maíz, de manera que este último pudiera ser una fuente de estos elementos.

La determinación de materia orgánica constituye un índice del nitrógeno potencialmente mineralizable presente en esta. Como se observa en la Tabla 11 y considerando la clasificación de los suelos de clima templado en función de su contenido de materia orgánica (Castellanos et al., 2000), los suelos en estudio presentan un alto contenido de materia orgánica. El contenido de MO en CLr se encontró dentro de lo reportado en la literatura (alrededor del 50%) y su menor contenido, respecto a Lr, se debe a la rápida tasa de descomposición de la MO por un aumento de la biomasa microbiana y de la mineralización microbiológica que se lleva a cabo durante el proceso de composteo (Korboulewsky et al., 2002). La composta presentó menor CT que Lr, esto puede deberse a la descomposición microbiológica del carbono y su subsiguiente liberación de CO<sub>2</sub> (Basiramakenga y Simard, 1998). La transformación aeróbica de los residuos (como Lr) a través del composteo produce la degradación de los compuestos orgánicos lábiles, dando lugar a la formación de materia orgánica biológicamente estable. El carbono que permanece después de la fase biooxidativa del composteo es relativamente resistente a la degradación microbiológica (Bernal et al., 1998).

Dado que Lr y CLr presentan altos contenidos de MO y CT, la aplicación de estos residuos al suelo, puede ser benéfico por reincorporar la materia orgánica perdida por el manejo agrícola.

Es de esperarse que bajo condiciones de campo, el contenido de MO sea menor debido a que la descomposición de la materia orgánica puede ser más rápida; aunque Walter et al. (2000), mencionaron que 50% de la MO de los biosólidos es resistente a la descomposición. Asimismo el aumento de la MO causa un mayor contenido de materia orgánica soluble (MOS), pero no necesariamente en la misma proporción, de ahí que se deduce que la MO presenta una función importante en el control de la biodisponibilidad de los metales (Walter et al., 2002 Ben-Hur et al., 2003). Debido al aporte de materia orgánica al suelo a través de la adición del lodo residual y composta, era de esperarse que la CIC del suelo aumentara.

El cambio que se presentó en el porcentaje de CT en los suelos acondicionados es importante debido a que la cantidad y la calidad del carbono son los principales factores que afectan la dinámica del nitrógeno en el suelo; por lo que los cambios que se presenten en el

carbono del suelo, debido por ejemplo a la adición de residuos orgánicos, influirá en la actividad microbiana y por lo tanto en la inmovilización del nitrógeno (Compton y Boone, 2002).

El nitrógeno es el elemento más limitativo en casi todos los suelos, por lo que prácticamente siempre hay que suministrarlo en diferentes formas; es por ello que la adición de este elemento a través de lodos residuales puede ser una alternativa para el acondicionamiento del suelo y confinamiento de los residuos (Castellanos et al., 2000). El porcentaje de nitrógeno total, raras veces es un buen índice de la disponibilidad del nitrógeno, pero se encuentra estrechamente relacionado con la materia orgánica. Se acostumbra medirlo principalmente para relacionarlo con el porcentaje de carbono, el cual si da una idea de que ocurra un proceso de mineralización o inmovilización en el suelo. De acuerdo con la clasificación reportada por Moreno (1978), un suelo con un porcentaje de nitrógeno mayor que 0.221 es considerado como extremadamente rico; así el suelo en estudio rebasa este criterio. Por lo tanto el S, Lr y CLr son extremadamente ricos en nitrógeno total, siendo más significativo para estos dos últimos (Tabla 11). A pesar de ello, se presentó una disminución del porcentaje de N en CLr respecto a Lr debido a que durante el proceso de composteo se presenta una pérdida de este elemento a través de la volatilización de  $\text{NH}_3$ , de manera que se puede reducir hasta en 50% la concentración de nitrógeno disponible (Bernal et al., 1998). Debido a que la MO de la composta puede estar estabilizada, puede servir como una fuente de lenta liberación de nitrógeno, y sustituir arriba de 50% del N aportado por los fertilizantes (Sullivan et al., 2002).

El aspecto benéfico de los lodos residuales en el suelo agrícola por sus altos contenidos en nutrientes, principalmente fósforo y nitrógeno, ha sido reportado por otros autores (Chander y Brookes, 1991); sin embargo, el alto contenido de nitrógeno en los lodos también puede ser un problema debido a que es fácilmente lixiviable y por lo tanto puede llegar a contaminar las aguas subterráneas, principalmente en época de lluvias (Korboulewsky et al., 2002).

La acumulación de metales pesados en suelos agrícolas es importante debido a su transferencia hacia la cadena trófica. En este aspecto el Cd es uno de los elementos más importantes, no solo por su tiempo de acumulación en el ser humano, si no también por tener un alto potencial para ser absorbido por las raíces de las plantas y ser transportado

hacia las partes aéreas de la misma (Gray et al., 1998; De Temmerman et al., 2003). La posible fuente de Cd en Lr es por descargas de aguas industriales ya que la industria lo utiliza en el galvanizado de metales para prevenir la corrosión, en aleaciones, pigmentos (para plásticos, esmaltes y barnices), para la estabilización de plásticos (Alloway, 1990), o como impureza en los fertilizantes fosfatados (Breslin, 1999; Ramachandran y D'Souza, 1999).

La fuente antrópica de Cu está dada por la depositación atmosférica y las aguas residuales y se encuentra comúnmente en aguas superficiales contaminadas junto con el Zn, Cd y otros elementos; por otro lado, se emplea para la producción de alambre, aleaciones de latón y bronce, así como en la agroquímica a través de fertilizantes y fungicidas (Alloway, 1990).

La presencia de Pb en Lr y CLr se debe a que éste es fácilmente utilizado para la elaboración de aleaciones con otros metales: el Pb/Sb se utiliza para la producción de baterías platinadas y Pb/Sn para soldaduras; el Pb como metal en combinación con el PbO<sub>2</sub> se emplea para baterías de acumuladores plomo-ácidas; otros compuestos inorgánicos donde es utilizado el Pb es el cromato amarillo que es utilizado para marcar las carreteras; el Pb (IV) se usa extensivamente en química orgánica, especialmente en compuestos tetra-aril y tetra-alkilo. Dos estados de oxidación, Pb(II) y Pb(IV), son estables, pero la química ambiental del elemento es dominada por el ión Pb<sup>2+</sup> (Alloway, 1990).

En años recientes las concentraciones de Zn tanto en suelos, aguas residuales y en consecuencia lodos residuales se han incrementado gradualmente debido a la industrialización, aun cuando este elemento pertenece al grupo de los metales potencialmente más peligroso para la biósfera. La fuente principal de este metal es a través de aguas residuales industriales debido a que se utiliza para el galvanizado de latón y otras aleaciones, asimismo se usa en agroquímicos tales como fertilizantes y pesticidas y para el composteo de materiales (Alloway, 1990).

### 9.1.5. Conclusiones

El composteo de los lodos residuales incrementó la capacidad de intercambio catiónico y la concentración de iones intercambiables; y disminuyó el pH, porcentaje de materia orgánica, carbono total y nitrógeno.

Tanto el suelo como el lodo residual y la composta, no rebasaron las concentraciones máximas permitidas para Cu, Cd, Pb y Zn.

La composta presentó menor concentración total de Cd y Zn y, mayor de Cu y Pb respecto al lodo residual.

El acondicionamiento del suelo con lodo residual o composta modificó las propiedades analizadas en este trabajo, de manera que el pH, la capacidad de intercambio catiónico y el contenido de materia orgánica, carbono total y nitrógeno aumentaron.

El suelo-composta presentó mayor contenido de materia orgánica y carbono total; mientras que el suelo-lodo mayor capacidad de intercambio catiónico, los otros parámetros fueron similares entre ambas mezclas de suelo.

## 9.2. MATERIA ORGÁNICA

La adición de lodos residuales o composta al suelo representa una oportunidad de confinamiento por su alto contenido en MO; sin embargo, la MO de estos residuos puede presentar diversos efectos en el suelo donde se aplicó; por lo que es importante estudiar la “calidad” o composición química de ésta. La calidad de la MO determina su tasa de descomposición, la cual a su vez influye en la tasa de liberación del nitrógeno mineral; así como, la liberación de los metales que se encuentra formando complejos orgánicos (Smernik et al., 2003). En la presente sección, se hace un análisis de la calidad de MO del suelo, lodo residual, composta y mezclas de suelo objetos de estudio.

### 9.2.1. Estudios de Espectrofotometría de la materia orgánica

#### 9.2.1.1. Espectrofotometría visible

La materia orgánica soluble de CLr presentó la relación  $E_4/E_6$  más baja (1.95), mientras que Lr la más alta (2.17) (Tabla 16).

La relación  $E_4/E_6$  encontrada para los AH de S fue de 3.72, para S-Lr de 2.63 y para S-CLr de 2.40 (Fig. 14).

Tabla 16. Relación  $E_4/E_6$  de la materia orgánica soluble

	Materia orgánica soluble		
	S	Lr	CLr
$E_4/E_6$	3.19	2.17	1.95
Peso ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0.15	4.04	1.34

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta.

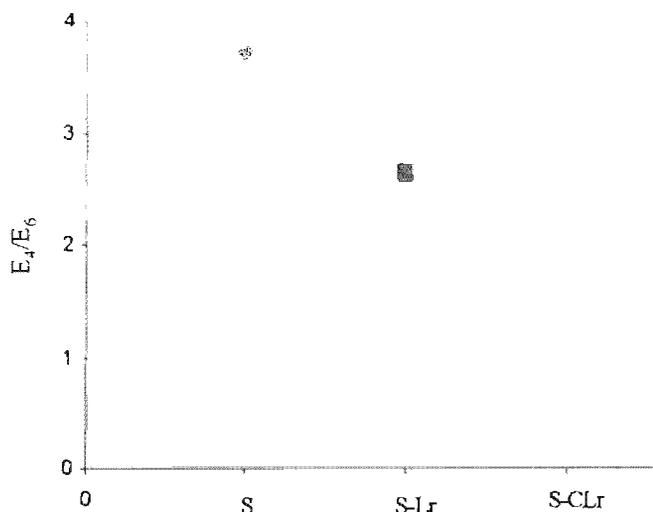


Figura 14. Relación  $E_4/E_6$  de ácidos húmicos

### 9.2.1.1.1 Discusión

El estudio de la materia orgánica soluble (MOS) es importante debido al gran número de sitios que presenta para formar complejos de diferente fuerza, por lo que presenta un papel fundamental en la movilización / inmovilización y transporte de los contaminantes; además de que interactúa intensivamente con las superficies minerales alterando significativamente sus características (Sanders y McGrath, 1988; Calace et al., 2001).

El comportamiento y reactividad de las sustancias orgánicas puede parcialmente depender del suelo, peso o tamaño molecular en solución (Calace et al., 2001). La espectrofotometría en la región visible, constituye uno de los métodos no destructivos más empleados para la caracterización de las sustancias húmicas. En estado sólido, los ácidos húmicos son de color negro o pardo muy oscuro debido a los grupos cromóforos y auxócromos, potenciadores de color (Schnitzer y Khan, 1972).

La intensidad del color, se relaciona con la concentración de radicales libres estables con un alto grado de resonancia, presentes en los ácidos húmicos y fúlvicos, generalmente del tipo semiquinona (Schnitzer y Khan, 1972). Asimismo, empíricamente, la intensidad del color se relaciona con la aromaticidad, incrementándose con el grado de transformación de las sustancias húmicas (hecho relacionado con el grado de humificación – grado de diagénesis de las moléculas biogénicas que pueden constituir el material de origen para la formación del humus) (Traina et al., 1990),

La relación de las densidades ópticas o absorbancias a 465 y 665 nm es usada por los edafólogos para caracterizar a los ácidos fúlvicos y húmicos en solución acuosa, esta relación referida como  $E_4/E_6$ , es independiente de la concentración de los materiales húmicos pero varía según el suelo del cual se hayan extraídos dichos materiales. (Kononova, 1966).

La magnitud de la relación  $E_4/E_6$  está relacionada con el grado de polimerización de las estructuras moleculares (Chen et al., 1977); esta relación decrece cuando la condensación del carbono aromático de las sustancias húmicas aumenta (Kononova, 1966). La materia orgánica soluble de Lr presentó una relación más alta respecto a CLr,

lo que refleja un bajo grado de condensación de las estructuras de los AH, con una mayor semejanza respecto a los ácidos fúlvicos (AF) (Kononova, 1966; Schnitzer y Khan, 1972). Asimismo infiere la presencia de proporciones relativamente grandes de estructuras alifáticas (Schnitzer y Khan, 1978). Estas estructuras indican que la MOS de Lr presenta más grupos C-N y C-O que la MOS de CLr; los cuales en un futuro tendrán la capacidad de formar quelatos de ácidos orgánicos, amino ácidos y aminas a través de las fracciones hidrofílica ácida (HiA), hidrofílica básica (HiB) e hidrofóbica ácida (HoA) (Zhou y Wong, 2001).

La relación de  $E_4/E_6$  más baja de CLr indica unos tamaños moleculares comparativamente más elevados, como correspondería al predominio de fracciones alifáticas de alto peso molecular (Almendros y Dorado, 1999) tales como fracciones hidrofóbicas (productos de la degradación lignocelulósica, mezcla de complejos polifuncionales de ácidos aromáticos y alifáticos y fenoles aromáticos; así como, grupos funcionales que contienen átomos de N, S y O [Guggenberger et al., 1994; Calace et al., 2001; Huang y Lee, 2001]), especialmente fracciones HoA e hidrofóbicas neutras (HoN), lo que indica la presencia de sustancias parecidas a las sustancias húmicas (Calace et al., 2001), y una menor porción de fracciones hidrofílicas, principalmente HiB y HiA (Zhou y Wong, 2001). La estructura química de las moléculas HoA ha sido descrita como AF “jóvenes” de estructura húmica y polifenólica en asociación con carbohidratos, por lo que, HoA representa la fracción más soluble de los AF. Las fracciones HoN y HoA son químicamente similares y comprenden las moléculas más humificadas en la MOS (Kaschl et al., 2002).

De manera general, la fracción hidrofóbica tiene considerablemente más ácidos aromáticos o fenoles aromáticos; mientras que, la fracción hidrofílica es más rica en grupos carboxílicos y polihidroxis (Zhou y Wong, 2001). Lo anterior señala que la MOS de CLr es menos biodegradable respecto a Lr y S; ésto se debe a que las estructuras aromáticas e hidrofóbicas decremantan la biodegradabilidad de la MOS debido a su efecto recalcitrante o bien al efecto inhibitorio de actividad enzimática (Kaschl et al., 2002; Marschner y Kalbitz, 2003).

La materia orgánica de la composta es una mezcla heterogénea de sustancias que resultan de la ruptura y transformación de los materiales orgánicos del lodo residual, el

cual contiene numerosos grupos funcionales para la formación de complejos con metales traza. La MOS es de especial interés ya que contribuye a la solubilidad de los metales y por tanto influye en su biodisponibilidad y movilidad en el sistema suelo después de la aplicación de la composta (Kaschl et al., 2002). Durante la humificación, llevada a cabo en el proceso de composteo, la cantidad de carbonos aromáticos y alquílicos incrementa mientras que, los niveles de C-O alquílicos disminuye; una de las hipótesis es que los C-O-alquílicos (p. e. carbohidratos) son utilizados por la población microbiana en el suelo, dando lugar a un incremento relativo de las fracciones más refractarias de la MOS (p. e. estructuras aromáticas y alquílicas) (Chefetz et al., 2002).

De acuerdo con Chen et al. (1977), la relación  $E_4/E_6$  de los ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (FA) está: i) principalmente gobernada por el tamaño de la partícula o peso molecular; ii) afectada por el pH y, iii) correlacionada con la concentración de radicales libres; pudiendo así, considerar esta relación como un indicador del grado de complejidad macromolecular (Stevenson, 1982; Clapp y Hayes, 1999). Asimismo, la relación  $E_4/E_6$  ha sido utilizada como una evidencia que establece el mayor carácter alifático de los FA sobre los AH, siendo principalmente una medida del tamaño de partícula y no de alifaticidad (Chen et al., 1977).

La relación  $E_4/E_6$  encontrada para los AH de S (Fig. 14), está de acuerdo con los valores reportados por Kononova (1966); quien después de haber hecho extracciones de AH de diferentes suelos, reporta relaciones  $E_4/E_6$  que van en un intervalo de 5.0 (suelos forestales) a 3.0 (Chernozem). La relación  $E_4/E_6$  de los AH de S-CLr, refleja un alto grado de condensación aromática e infiere la presencia de, relativamente, menores proporciones de estructuras alifáticas (Chen et al., 1977). El más alto grado de condensación aromática de los constituyentes húmicos y por lo tanto la menor polidispersión de los AH (Almendros y Dorado, 1999); mientras que, el valor más alto de S-Lr respecto a S-CLr, infiere la presencia de proporciones grandes de estructuras alifáticas. Esta relación da información, como ya se mencionó, de la polidispersidad de los AH (Almendros y Dorado, 1999) y se usa como un índice de humificación (Stevenson, 1982; Almendros y Dorado, 1999), El índice de humificación de S-CLr es más alto que el de S-Lr, debido al proceso de humificación que se presenta durante el composteo y a que la composta alcanzó el estado de madurez. La humificación es

considerada como uno de los procesos más importantes durante el composteo de los materiales orgánicos; conforme el composteo progresa, es de esperarse que el porcentaje de las sustancias húmicas respecto a la masa total seca o el contenido de MO aumente relativamente; cuando se presenta una discrepancia a este respecto, se infiere que la composta no ha alcanzado el estado de madurez; debido a que el carbono orgánico Na-OH extractable presenta considerablemente una fracción biodegradable no húmica, especialmente durante las primeras etapas del composteo (Wu y Ma, 2002).

### **9.2.1.2. Espectrofotometría de Infrarrojo**

La espectrofotometría de infrarrojo (IRS), identifica cualitativamente los grupos atómicos que constituyen al material en estudio. En el caso de suelos organominerales, permite establecer la presencia, naturaleza y composición cualitativa de los enlaces de los grupos que participan en la interacción de sustancias húmicas con los minerales del suelo y establece la posición espacial de los enlaces interatómicos individuales en la molécula de la sustancia orgánica o en la estructura del mineral. Al absorber rayos de infrarrojo, las moléculas experimentan vibraciones internas que pueden ser de tensión o de flexión. La naturaleza del radical o enlace molecular es la que determina la vibración correspondiente y permite interpretar las bandas de absorción que aparecen a frecuencias características. Las vibraciones de tensión son menos intensas y suelen traslaparse, mostrando bandas complicadas (Lugo, 2002). Una limitación del uso del IRS en estudios de suelo, es su interpretación, debido a la composición compleja y heterogénea del suelo.

#### **9.2.1.2.1. Densidades ópticas**

La IRS con frecuencia se emplea en el estudio de los materiales húmicos de los sedimentos y suelos (Stevenson, 1982), con el propósito de obtener información sobre la naturaleza de los grupos funcionales y presencia de restos de proteínas, ligninas y carbohidratos. Las asignaciones de las diferentes bandas observadas en el material colectado pueden hacerse según interpretaciones sugeridas por Fengel y Wegener

(1984), Dudley et al. (1987), Senesi et al. (1987), Senesi et al. (1989), y Almendros et al. (1990).

La materia orgánica soluble no se compone de una sola molécula, sino de una mezcla de moléculas que varían en tamaño, polaridad, tasa de descomposición y proporción (Boyle y Paul, 1989; Huang y Lee, 2001; Al-Wabel et al., 2002). Está constituida, probablemente, de polímeros extracelulares (principalmente polisacáridos) excretados por las bacterias anaeróbicas; así como, de productos metabólicos de su propia descomposición; también pueden estar presentes ácidos alifáticos, polifenoles, aminoácidos, azúcares y otras moléculas simples. Su comportamiento ácido puede derivarse de la presencia de grupos carboxílicos, amino, fenólicos, sulfúricos y posiblemente otros (Fletcher y Beckett, 1987; Antoniadis y Alloway, 2002).

Los espectros IR de la MOS de Lr y CLr son cualitativamente muy similares (Fig. 15); aunque se observan algunas tendencias semicuantitativas importantes. En el espectro de Lr se observó un incremento relativo, respecto a CLr, de la intensidad de las bandas  $3400\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones de tensión O–H de grupos carboxilo, hidroxilo),  $2930\text{ cm}^{-1}$  (C–H alifático),  $1650\text{ cm}^{-1}$  (tensión C=O de amidas secundarias, (banda amida I), vibración C=C aromático, tensión asimétrica COO–);  $1550\text{ cm}^{-1}$  (banda de amidas II, vibración C aromático),  $1230\text{ cm}^{-1}$  (tensión C–O y deformación O–H de carboxilos, fenoles y ésteres y éteres aromáticos; bandas de amidas III), y  $1030\text{ cm}^{-1}$  (tensión C–O de polisacáridos); siendo el espectro de CLr el que presentó las intensidades más bajas en estas bandas (Fig. 15).

De manera general, la MOS de CLr presentó valores más bajos de absorbancias en todas las longitudes de onda, respecto a Lr (Fig. 16).

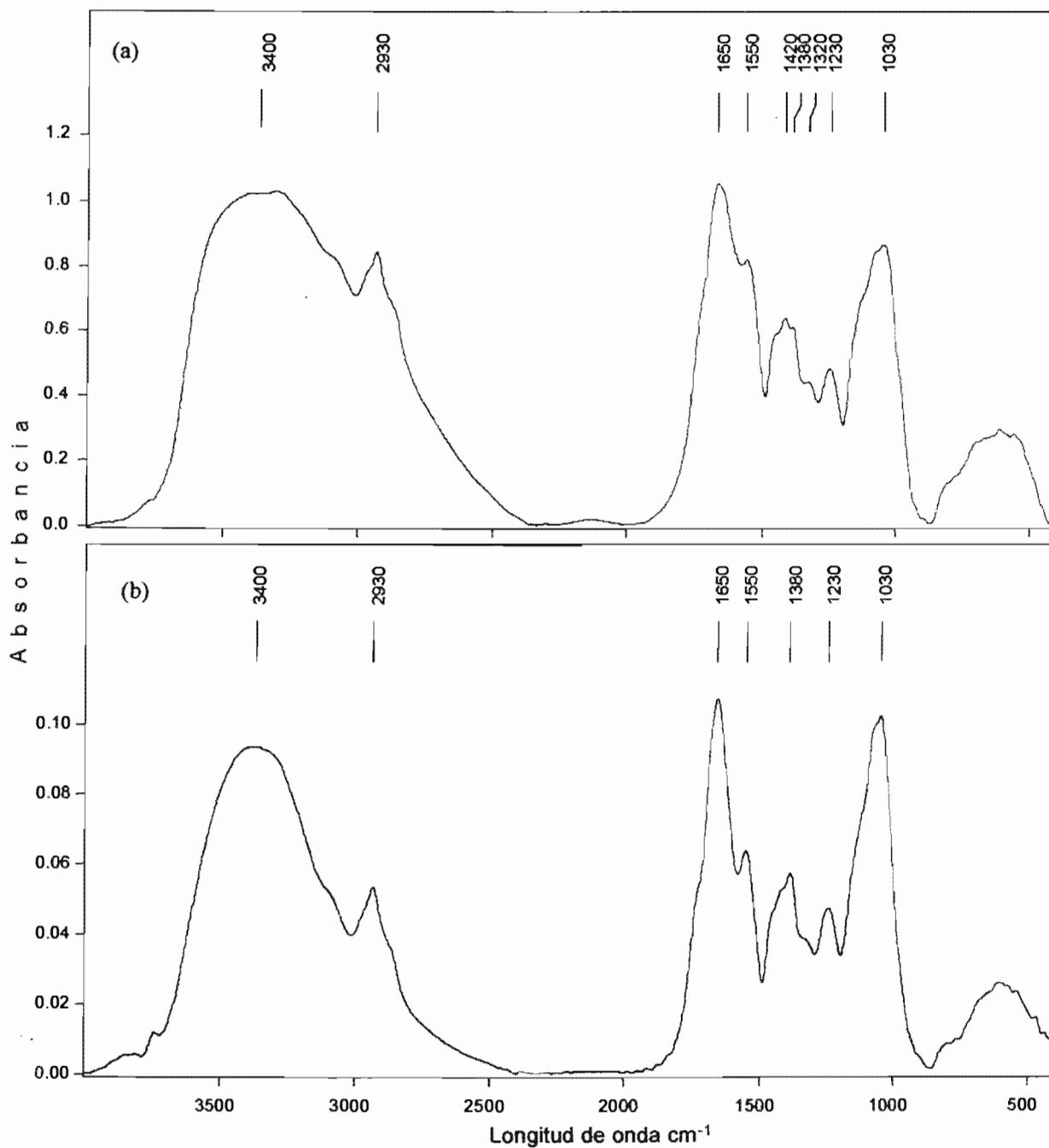
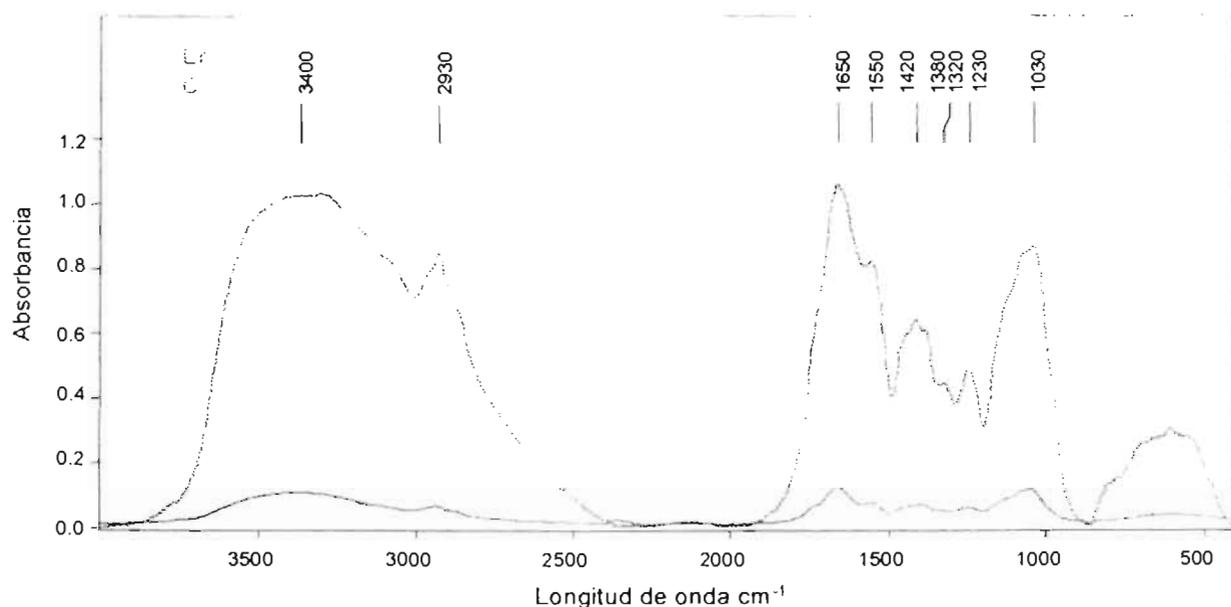


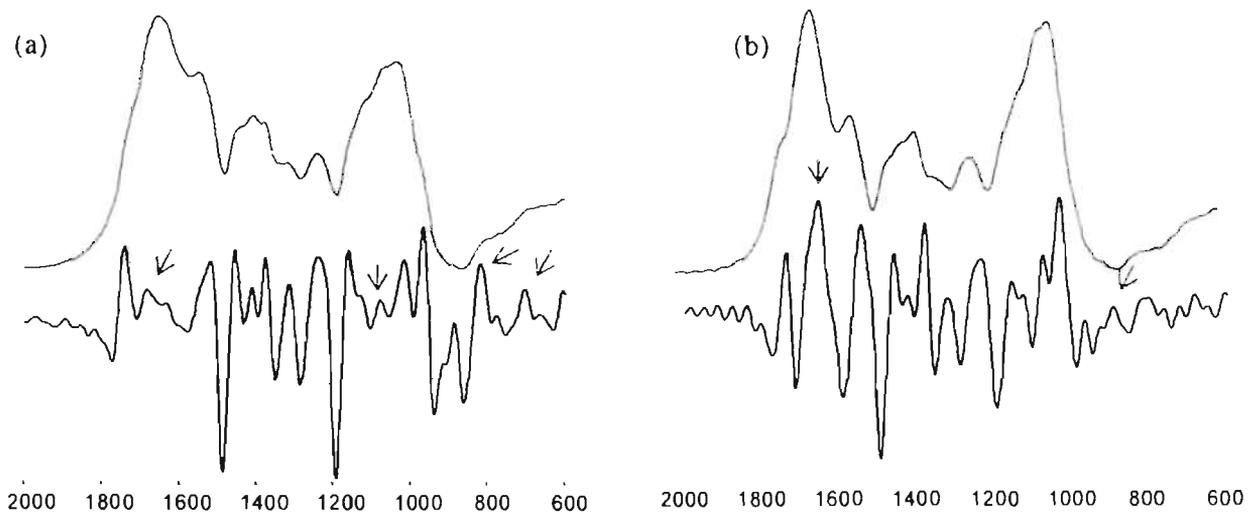
Figura 15. Espectro de infrarrojo de la materia orgánica soluble; (a) lodo residual, (b) composta.



**Figura 16.** Espectro de infrarrojo de la materia orgánica soluble. Lr, lodo residual; CLr, composta.

Al obtener la segunda derivada de los IR en un intervalo de 2000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , se observa con mayor claridad picos que en el espectro original son pequeños hombros o bien no se detectan; ésto permite determinar mayor número de diferencias en la composición de la MOS. Con estos nuevos espectros, se observó que Lr presentó un pico a 1125  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a alcoholes alifáticos; así como, a 1720  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a tensión C=O de carboxilos y carbonilos de diferente naturaleza, los cuales no se presentaron en CLr (Fig. 17).

El espectro IR de la MOS de S en el intervalo de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 18a), mostró absorbancias en 3400  $\text{cm}^{-1}$ , 2930  $\text{cm}^{-1}$ , 2900–2700  $\text{cm}^{-1}$  (producida fundamentalmente, en las sustancias de tipo húmico, por grupos carboxilo); 1650  $\text{cm}^{-1}$ , 1550  $\text{cm}^{-1}$ , 1460  $\text{cm}^{-1}$  (deformación CH de C-CH<sub>3</sub> y -CH<sub>2</sub>-); 1420  $\text{cm}^{-1}$  (deformación de OH fenólico y tensión C-O); 1380  $\text{cm}^{-1}$  (tensión simétrica de COO-); 1380  $\text{cm}^{-1}$  (tensión simétrica de COO-); 1230  $\text{cm}^{-1}$ , 1080  $\text{cm}^{-1}$  (ésteres, ácidos aromáticos) y 1030  $\text{cm}^{-1}$ .

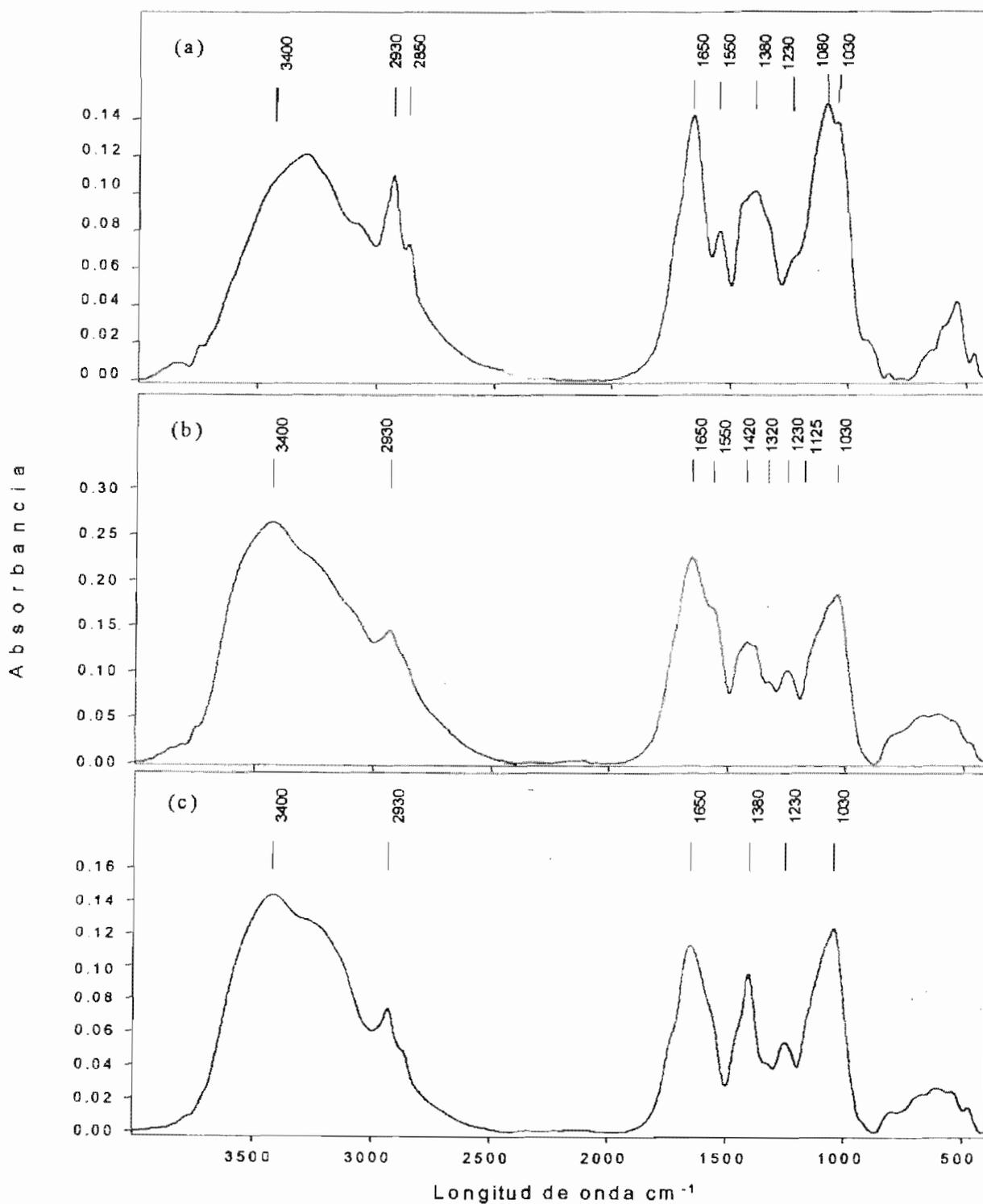


**Figura 17.** Espectros original y segunda derivada de la materia orgánica soluble; (a) lodo residual; (b) composta.

→ picos que sólo se presentan en el espectro (a) y no en (b), y viceversa.

Al igual que los espectros IR de la MOS de Lr y CLr, los espectros de S-Lr y S-CLr son cualitativamente similares (Fig. 18b y 18c). Las tendencias semicuantitativas que se observaron fueron: el espectro IR de S-Lr presentó picos en las bandas  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$  (deformación de O-H fenólico y tensión C-O) y  $1125\text{ cm}^{-1}$  (hombro; alcoholes alifáticos), los cuales no fueron detectados en el espectro de S-CLr. A su vez S-CLr mostró un pico en la banda  $2900\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$  (hombro; grupo hydroxi-nitrógeno) el cual no está presente en S-Lr (Fig. 18b y 18c).

La adición de lodo residual al suelo aumentó la intensidad de los picos en todas las bandas, siendo las más importantes las correspondientes a polisacáridos, estructuras de tipo lignina, péptidos, grupos hidroxilo y compuestos alifáticos. La menor intensidad de picos la mostró S, siguiéndole S-CLr (Fig. 19).



**Figura 18.** Espectro de infrarrojo de la materia orgánica soluble; (a) suelo, (b) suelo-lodo residual, (c) suelo-composta.

otro formado por grupos carboxilo, C-H alifático y fenoles, éteres y ésteres aromáticos (Fig. 21c).

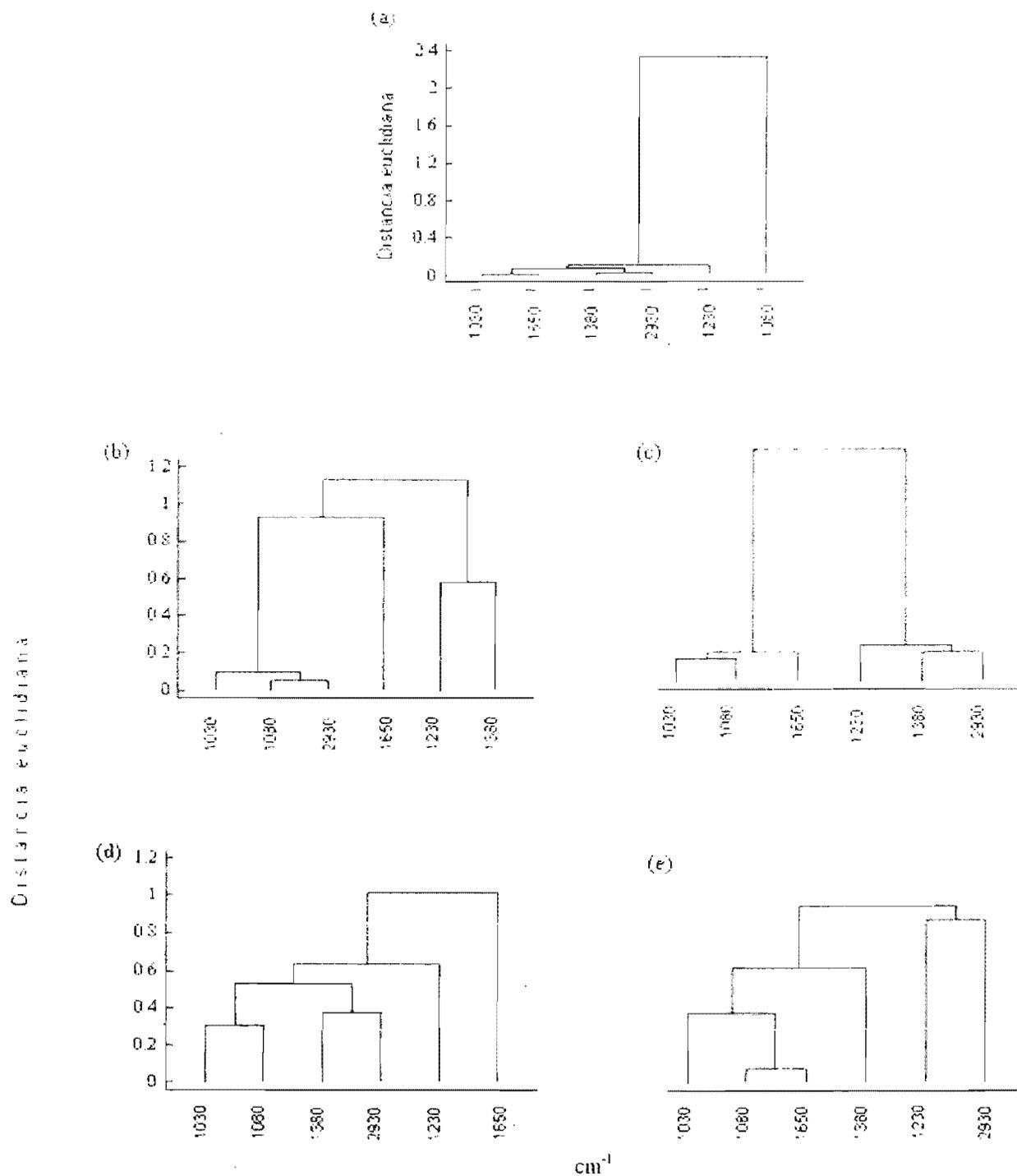


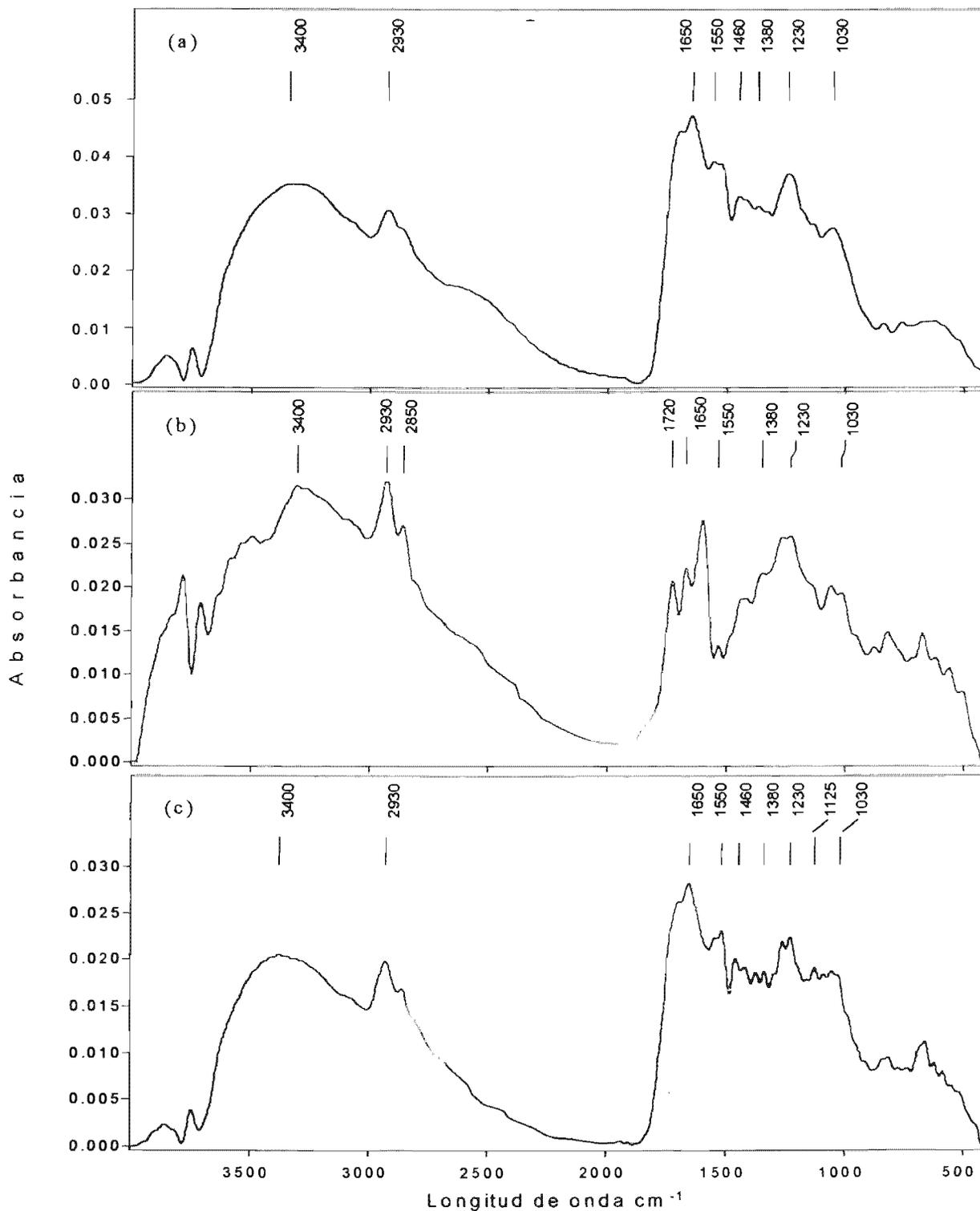
Figura 21. Dendrogramas de los grupos funcionales de la materia orgánica soluble; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.

Los espectros IR de los AH de S, S-Lr y SCLr (Fig. 22) fueron típicos de otros espectros de sustancias húmicas (Kononova, 1966). Los espectros de S y S-CLr mostraron un pico a  $1460\text{ cm}^{-1}$  (deformación de grupos metilo, metileno y alquílicos), el cual no fue detectado en S-Lr. Las bandas  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$  presentaron mayor intensidad de pico en S-Lr respecto a S-CLr; mientras que, el IR de S y S-Lr no presentó un pico definido en la banda  $1125\text{ cm}^{-1}$  (alcoholes alifáticos).

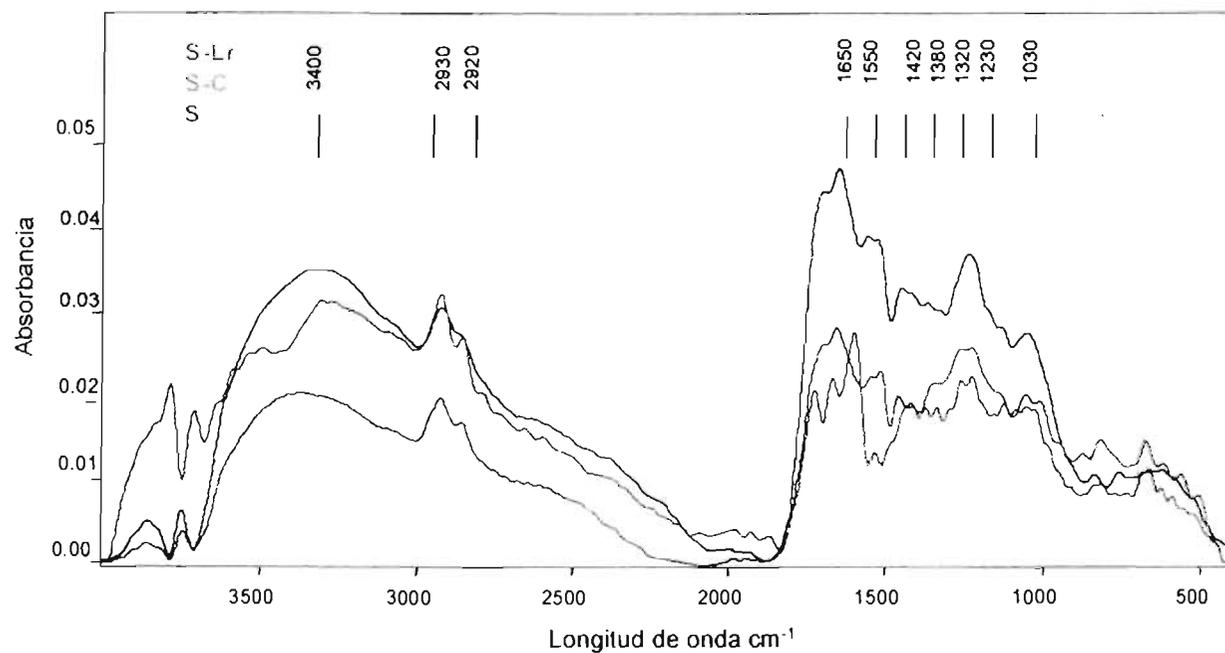
En general, todas las bandas del espectro de los AH de S tuvieron la mayor absorbancia (Fig. 23).

A diferencia de la MOS, S-CLr presentó un mayor número de picos en los AH correspondientes a diversos grupos funcionales no presentes en S (señalado con  $\text{---}\blacklozenge$ ), en S-Lr (señalado con  $\text{---}\rightarrow$ ) o en ambos (señalado con  $\text{---}\bullet$ ); tales como ésteres de ácidos aromáticos ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 24).

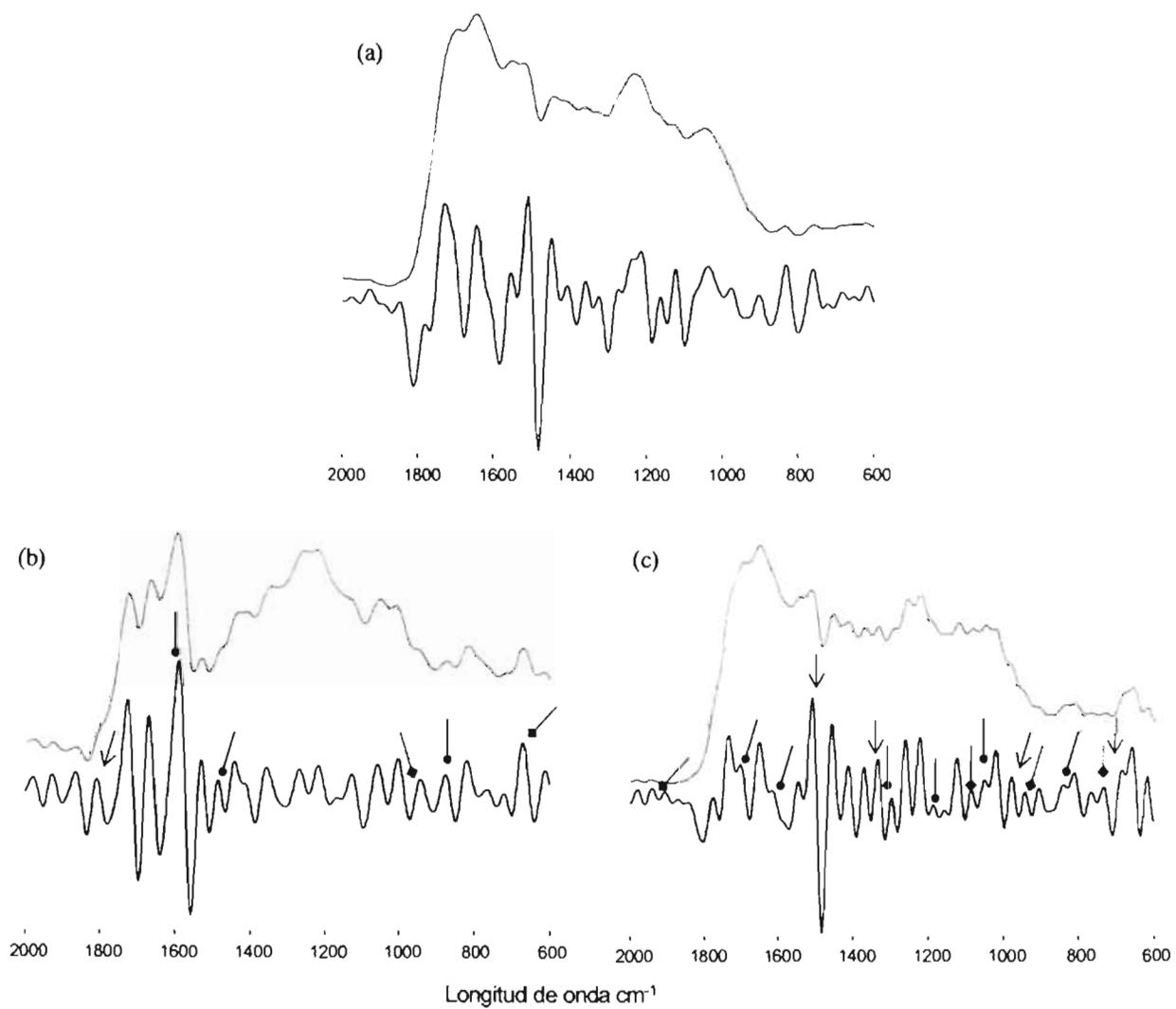
Al igual que en MOS, los grupos funcionales y compuestos de los AH de S cambiaron en su agrupación semicuantitativa por el acondicionamiento con residuos orgánicos. Los grupos carboxilo ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) y C-H alifáticos ( $2930\text{ cm}^{-1}$ ); así como, C-H aromáticos ( $1510\text{ cm}^{-1}$ ) y amidas II ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) son los que presentaron niveles de concentración similar en S, siguiéndole las amidas I ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) y C=O carboxílicos y carbonílicos ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 25a); mientras que, en S-Lr, son los grupos carboxilo y alcoholes alifáticos ( $1125\text{ cm}^{-1}$ ), los C-H alifáticos y O-H fenólicos ( $1420\text{ cm}^{-1}$ ) y a su vez los C-H aromáticos y amidas III ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ), los que tuvieron absorbancias similares (Fig. 25b). Para el caso S-CLr, los niveles de concentración más similares los presentaron los alcoholes alifáticos y C=O carboxílicos y carbonílicos, siguiéndole los C-H aromáticos y amidas II (Fig. 25c).



**Figura 22.** Espectro de infrarrojo de los ácidos húmicos; (a) suelo, (b) suelo-lodo residual, (c) suelo-composta.



**Figura 23.** Espectro de infrarrojo de los ácidos húmicos. S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta, S, suelo.



**Figura 24.** Espectros originales y segunda derivada de los ácidos húmicos; (a) suelo; (b) suelo-lodo residual; (c) suelo-composta.

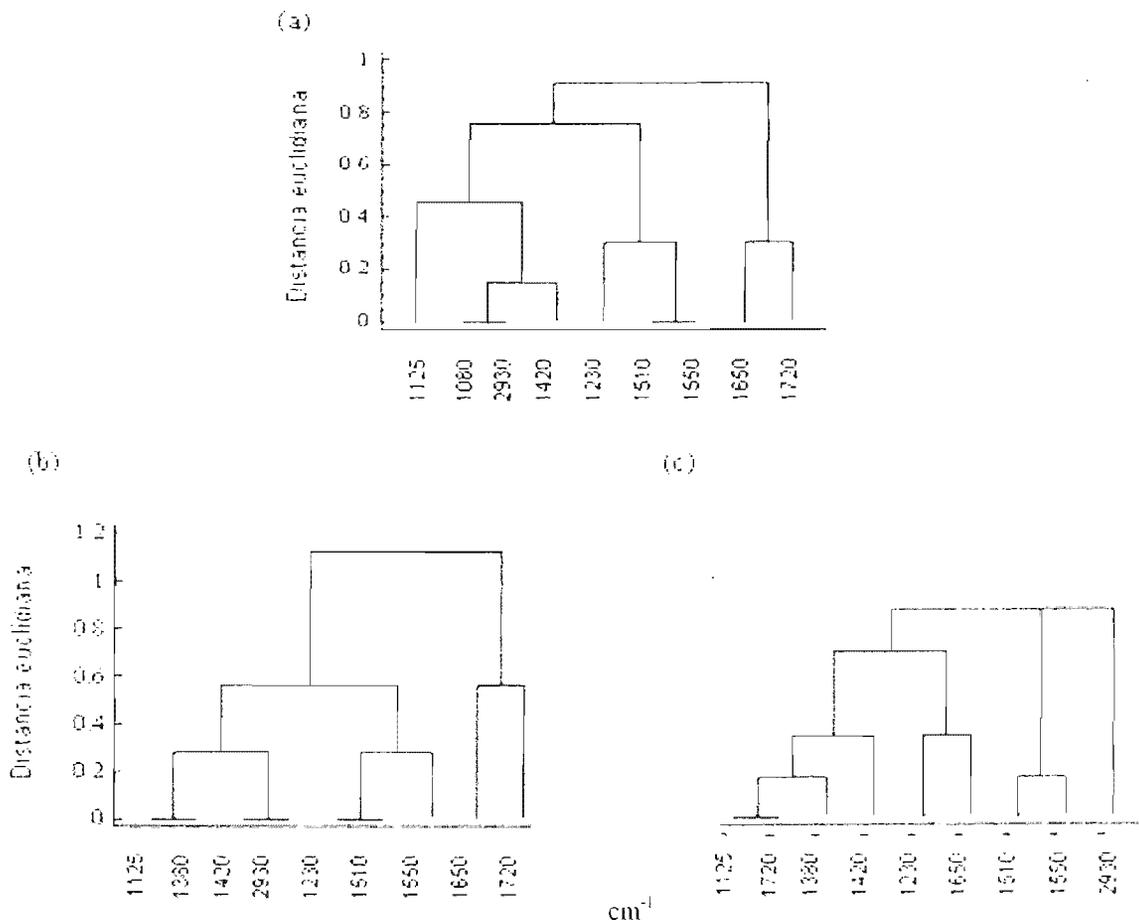


Figura 25. Dendogramas de los grupos funcionales de los ácidos húmicos; (a) suelo, (b) suelo-lodo residual, (c) suelo-composta.

#### 9.2.1.2.1.1. Discusión

El proceso de composteo es una práctica común antes de que el lodo sea aplicado al suelo para eliminar los patógenos y transformar biológicamente a la materia orgánica. Algunas investigaciones han mostrado que este proceso altera significativamente la composición y caracterización de la MOS dando lugar a diferentes propiedades físico químicas, las cuales a su vez afectan el comportamiento de los metales en el suelo (Zhou y Wong, 2001).

El incremento relativo de la intensidad de las bandas de Lr respecto a CLr, sugiere que Lr presenta mayor contenido de estructuras de tipo polisacárido, amida, éter,

éster y grupos carboxilos; como si estos constituyentes hubieran sido utilizados preferentemente por los microorganismos durante el proceso de composteo.

El menor contenido de polisacáridos en la MOS de S (y de los otros componentes), se debe a la baja entrada de residuos vegetales al suelo a consecuencia de su uso agrícola y a la maduración de la materia orgánica del suelo. Con lo que respecta a S-CLr, y considerando que los carbohidratos más abundantes son monosacáridos seguidos de galactosa, manosa, arabinosa o xilosa (Arshad et al., 1990). El proceso de composteo favoreció la disminución de éstos debido a que los azúcares, fundamentalmente pentosas, son la principal fuente de energía y de carbono para los microorganismos (Solomon et al., 2002); por lo tanto, y debido a su mayor contenido en polisacáridos, el lodo residual adicionado al suelo puede mejorar la estabilidad de los agregados e indirectamente las propiedades físicas del suelo (Arshad et al., 1990). Dentro de los compuestos alifáticos, se encuentran ácidos alifáticos de bajo peso molecular (principalmente ácido acético, fórmico y oxálico), los cuales interactúan fuertemente con los minerales del suelo, teniendo un efecto directo con las concentraciones aniónicas y catiónicas del suelo vía acidólisis, compiten con los aniones inorgánicos por los sitios de adsorción en la superficie del suelo y forman complejos con  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  o  $Fe^{3+}$ ; además pueden ser una fuente de carbono para los microorganismos del suelo y entonces influir en las poblaciones microbianas, ciclos de nutrientes y por lo tanto crecimiento vegetal (Basiramakenga y Simard, 1998).

La presencia de largas cadenas de ácidos grasos y carboxílicos puede deberse principalmente, a la entrada de biopolímeros de origen vegetal como cutina y cutano; así como, a biopolímeros alifáticos provenientes de las raíces de las plantas, tales como la suberina. Las cadenas cortas de ácidos grasos y ácidos carboxílicos ( $C_4$ - $C_9$ ) provienen de la actividad microbiológica (Chefetz et al., 2002).

La materia orgánica soluble de Lr y S-Lr es más biodegradable que la MOS de S y más aún que la de CLr y S-CLr; se puede atribuir a sus más altos contenidos de carbohidratos, ácidos orgánicos y proteínas (Marschner y Kalbitz, 2003). La disminución de estos componentes en CLr y S-CLr, se debe a que la composta empleada alcanzó su estado de madurez; se reporta que durante las fases iniciales en el proceso de composteo, los principales componentes químicos en el extracto de agua de la composta

comprenden amino ácidos, ácidos alifáticos orgánicos, péptidos y azúcares (Basiramakenga y Simard, 1998). En contraste, las estructuras aromáticas e hidrofóbicas decrementan la biodegradabilidad de la MOS (Marschner, y Kalbitz, 2003).

Era de esperarse que los AH de S-CLr presentaran las bandas más características correspondientes a la lignina ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ,  $1420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1380\text{ cm}^{-1}$ ), debido a que a través de la composta se está agregando residuos vegetales, donde la lignina es el segundo componente más importante de las plantas, y comprende por arriba del 15% del total de la materia seca de los residuos de cosechas (Chefetz et al., 1998). Este comportamiento se observó claramente en el espectro IR de la segunda derivada (Fig. 24). Otra causa que da lugar a estas bandas características en S-CLr, es que al adicionar composta al suelo se incrementó la concentración de N. El nitrógeno tiene en primer lugar el efecto de aumentar la tasa de descomposición de la celulosa; cuando la celulosa se degrada completamente, se puede incrementar la concentración de compuestos de lignina. Si la concentración de N sigue constante entonces se tiene un efecto de retardo en la tasa de descomposición debido a que se forma  $\text{NH}_3$ , el cual reacciona con la lignina para formar compuestos aromáticos; por otro lado, el N reprime la síntesis de enzimas degradadoras de lignina en el micelio de los hongos (Ding et al., 2002). Aunque no se alcanzó a observar en el presente trabajo, la siguiente etapa en los cambios de AH en S-CLr sería la descomposición de la lignina, durante la cual los enlaces intramoleculares entre los componentes fenilpropanoides de la lignina son fortalecidos y oxidados y los derivados fenólicos liberados. Conforme la biodegradación progresa, las fracciones derivadas de la lignina en el suelo se vuelven fuertemente ácidas (fracciones carboxílicas) (Solomon et al., 2002).

#### **9.2.1.2.2. Densidades ópticas relativas (DORs)**

Las densidades ópticas de los picos de las distintas bandas de los IR de la MOS y AH están influidas por la concentración de los distintos constituyentes de las macromoléculas y por sus propiedades físicas, es por ello que las densidades ópticas relativas (DORs) respecto a una banda fija, permiten compensar errores de peso durante

la preparación de la muestra, y mostrar datos comparativos entre distintos espectros (Almedros, 1999).

Las densidades ópticas relativas, generalmente se obtienen dividiendo las absorbancias de las diferentes bandas entre la obtenida en  $2920\text{ cm}^{-1}$  y  $1510\text{ cm}^{-1}$ . En el presente estudio se consideraron estas bandas para calcular las DORs de los AH; sin embargo, para el caso de la MOS se empleó solamente la banda  $2920\text{ cm}^{-1}$  debido a que la banda  $1510\text{ cm}^{-1}$  no fue detectada en los espectros IR.

La Tabla 17 muestra las densidades ópticas relativas de la MOS respecto a  $2920\text{ cm}^{-1}$  (tensión C-H alifático), sugiriendo que CLr y S-CLr presentan menor proporción de constituyentes alifáticos que el correspondiente material antes del proceso de composteo.

El suelo presenta una predominancia de carbohidratos ( $1030/2920$ ), proteínas y alquenos ( $1650/2920$ ) así como de grupos O-H y -NH ( $3400/2920$ ). Este comportamiento se mantiene en S-Lr y además se incrementa el contenido proteico ( $1550/2920$ ). La composta presenta un predominio de carbohidratos, proteínas y ligninas ( $1380/2920$ ,  $1420/2920$ ).

Los ácidos húmicos de S-Lr presentan una predominancia de constituyentes alifáticos respecto a S y S-CLr. Con relación a la banda  $1510\text{ cm}^{-1}$  (tensión C-H aromático), S y S-CLr muestran mayor abundancia relativa de constituyentes aromáticos; asimismo, se presentan elevados contenidos de amidas y grupos carboxilos y carbonilos respecto al carbono aromático. El suelo-lodo residual no muestra un comportamiento aromático (Tabla 18).

De acuerdo a las densidades ópticas relativas, los valores de la MOS y AH de S son diferentes, de tal forma que los AH presentan un carácter alifático menos acentuado (Tabla 17 y 18).

**Tabla 17.** Densidades ópticas relativas de las principales bandas de los espectros infrarrojos de muestras de materia orgánica soluble del suelo, lodo residual, composta y suelo acondicionado respecto a C-H alifático (2920 cm<sup>-1</sup>).

Banda (cm <sup>-1</sup> )	tensión C-H alifático (2920 cm <sup>-1</sup> )				
	S	Lr	CLr	S-Lr	S-CLr
1030/2920	1,22	1,02	1,91	1,26	1,65
1380/2920	0,89	0,71	1,09	0,88	1,31
1420/2920	0,09	0,75	1,04	0,91	-
1460/2920	0,84	0,70	0,83	0,84	0,80
1550/2920	0,71	0,96	1,20	1,16	-
1650/2920	1,25	1,25	2,00	1,58	1,51
1720/2920	0,77	-	-	-	-
3400/2920	1,04	1,21	1,74	1,80	1,92

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta.

**Tabla 18.** Densidades ópticas relativas de las principales bandas de los espectros infrarrojos de los ácidos húmicos del suelo y suelo acondicionado respecto a C-H alifático (2920 cm<sup>-1</sup>) y C-H aromático (1510 cm<sup>-1</sup>).

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Tensión C-H alifático (2920 cm <sup>-1</sup> )			Banda (cm <sup>-1</sup> )	Tensión C-H aromático (1510 cm <sup>-1</sup> )		
	S	S-Lr	S-CLr		S	S-Lr	S-CLr
1030/2920	0,90	0,64	0,94	1030/1510	0,73	1,62	0,81
1380/2920	1,00	0,68	0,95	1380/1510	0,80	1,70	0,82
1420/2920	1,03	0,60	0,98	1420/1510	0,83	1,51	0,85
1460/2920	1,07	-	1,02	1460/1510	0,86	-	0,89
1550/2920	1,26	0,44	1,00	1550/1510	1,01	1,11	0,96
1650/2920	1,52	0,85	1,45	1650/1510	1,22	2,15	1,26
1720/2920	1,45	0,65	1,35	1720/1510	1,17	1,63	1,17
3400/2920	1,13	0,97	1,05	3400/1510	0,91	2,44	0,91

S, suelo; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta.

#### 9.2.1.2.2.1. Discusión

La presencia de alquenos en la MOS de S (Tabla 13) puede ser atribuida a la suberina presente en las raíces de las plantas que componen a la MO (Chefetz et al., 2002). Por otro lado el incremento en el contenido proteico (1550/2920) de S-Lr (Tabla 14) es debido a los contenidos celulares de los microorganismos presentes en Lr.

El predominio de carbohidratos, proteínas y ligninas en la MOS de CLr, señala que el carácter alifático de los lodos residuales se modifica con el proceso de composteo debido a la adición de residuos del maíz. Por lo tanto, la descomposición microbiológica

de los residuos vegetales tiene gran influencia en la composición básica de la MO (Ding et al., 2002).

Se ha reportado que la lignina es el segundo componente más abundante en la mayoría de las plantas, comprendiendo más del 15% del total de la materia seca de los residuos de las cosechas, además, la lignina es parcialmente biodegradable debido a su complejidad química, por lo tanto, contribuye significativamente en la MOS, cuando se descompone parcialmente, una parte deriva en la formación de macromoléculas HS dentro de la estructura de la MOS (Chefetz et al., 2002); por lo que se puede suponer que en el presente estudio, la lignina no se descompuso a través del proceso de composteo dado que en el espectro IR de CLr (Fig. 15) no se tiene detectado el pico correspondiente a los grupos HS ( $2600 - 2480 \text{ cm}^{-1}$ ). Al integrarse la MO de CLr con la de S, dio lugar a una disminución en el contenido de ligninas y proteínas en S-CLr en la MOS.

La materia orgánica soluble de CLr y S-CLr presentó el comportamiento menos alifático. El proceso de composteo reduce el contenido alifático de los lodos residuales; de manera que los ácidos alifáticos tales como ácido fórmico, acético, láctico y propiónico disminuyen con el tiempo de composteo, encontrándose en bajas concentraciones en la composta madura. Esto es común bajo condiciones aerobias, dada la rápida mineralización de los ácidos orgánicos o bien al lixiviado producido por efecto de la lluvia (Basiramakenga y Simard, 1998).

La dominancia del carácter alifático de Lr respecto a otros grupos funcionales, confirma su origen acuático.

La predominancia de constituyentes alifáticos en los AH de S-Lr sugiere una dominancia de componentes húmicos de alto peso molecular (Nardi et al., 2000); mientras que la mayor abundancia relativa de constituyentes aromáticos de S y S-CLr es un signo indicativo del proceso de humificación con una dominancia de componentes húmicos de bajo peso molecular (Nardi et al., 2000) y desarrollo anillos policondensados (Ding et al., 2002).

Algunos compuestos aromáticos, que no están directamente relacionados con la estructura de la lignina, son el benzaldehído, metoximetilbenzeno, 1-ciclohexil etanona, fenil-metilbenzoato, 1,4-dimetoxibenzeno, fenil-metiletanoato, fenil-metilpropanoato,

1,2,4-trimetoxibenzeno y 1,3,5-trimetoxibenceno. El origen de otros compuestos aromáticos es desconocido, pero podrían resultar de un estado de oxidación progresiva de las unidades de lignina (Chafetz et al., 2002).

### 9.2.2. Conclusiones

De acuerdo con la relación  $E_4/E_6$  de la MOS, los lodos residuales y la composta presentan diferente polidispersidad, por lo que los primeros tienen un menor grado de condensación macromolecular.

La menor relación  $E_4/E_6$  de los AH del suelo acondicionado con composta, respecto al suelo acondicionado con lodo residual, es indicativa de un alto grado de condensación de constituyentes aromáticos mientras que, la del suelo acondicionado con lodo residual infiere la presencia de, relativamente, mayor proporción de estructuras alifáticas.

El proceso de composteo disminuyó los contenidos de polisacáridos, amidas, éteres y ésteres en los lodos residuales, probablemente debido a que estas moléculas son fuente de energía para los microorganismos que actúan en dicho proceso. Asimismo, el composteo incrementó el contenido de estructuras aromáticas e hidrofóbicas trayendo como consecuencia la menor biodegradabilidad de la materia orgánica soluble de la composta y suelo acondicionado con composta; mientras que, el lodo residual y suelo acondicionado con lodo residual tienen un mayor contenido de carbohidratos, ácidos orgánicos y proteínas. Lo anterior podría favorecer la biodegradabilidad de la materia orgánica soluble.

La adición de lodo residual o composta al suelo, modificó la calidad de la materia orgánica soluble; de manera que aumentó el contenido de polisacáridos, estructuras de tipo lignina, péptidos y grupos hidroxilo en la MOS; así como, de compuestos alifáticos tanto en la MOS como AH.

La materia orgánica soluble de CLr y S-CLr presentó menor proporción de constituyentes alifáticos que el correspondiente material antes del proceso de composteo. La dominancia del carácter alifático de Lr confirma su formación en condiciones parcialmente anaerobias o hidromórficas, siendo una característica frecuentemente señalada en sustancias húmicas de origen acuático.

Las densidades ópticas relativas confirman el carácter más alifático del suelo acondicionado con lodos residuales y el carácter más aromático del suelo acondicionado con composta.

Por último, se observó que el comportamiento de la MOS y AH es diferente respecto a su aromaticidad y alifaticidad.

### 9.3. ISOTERMAS DE SORCIÓN

La adición de residuos orgánicos modifica la solución del suelo. Si se parte de que el movimiento de los metales en el suelo se da principalmente en la fase soluble, los factores químicos que controlan la distribución de los metales en la fase sólida y en solución influyen en la movilidad de los metales. Una vez que los lodos residuales se han aplicado al suelo, los metales pesados pueden presentar varios procesos: reacciones de adsorción/desorción, precipitación/disolución, absorción por las plantas, y posiblemente transporte a través del perfil del suelo (Barry et al., 1995; Gao et al., 1997). El determinar la capacidad de sorción de los suelos es buen indicador de la movilidad, y por lo tanto, biodisponibilidad de estos elementos (Barry et al., 1995).

#### 9.3.1. Sistema monometálico

##### 9.3.1.1. Cobre

Los biosólidos empleados presentaron una capacidad de sorción de Cu similar; sin embargo CLr tuvo una ligera tendencia de mayor sorción respecto a Lr (Fig. 26a), de manera que al agregar un intervalo de 2-25 mg L<sup>-1</sup> de la sal metálica ésta fue sorbida por completo mientras que en Lr fue en 2-13 mg L<sup>-1</sup> (Anexo 1). Este comportamiento se mantuvo en S-Lr y S-CLr; mientras que S presentó la menor concentración de Cu sorbido (Fig. 26 b).

La sorción de Cu en S aumentó al incrementar la concentración en la solución de equilibrio hasta aplicar 125 mg L<sup>-1</sup>, después se mantuvo constante (Fig. 27a), indicando que el sorbato alcanzó su máxima capacidad de sorción, siguiendo el modelo de Langmuir (Fig. 27b).

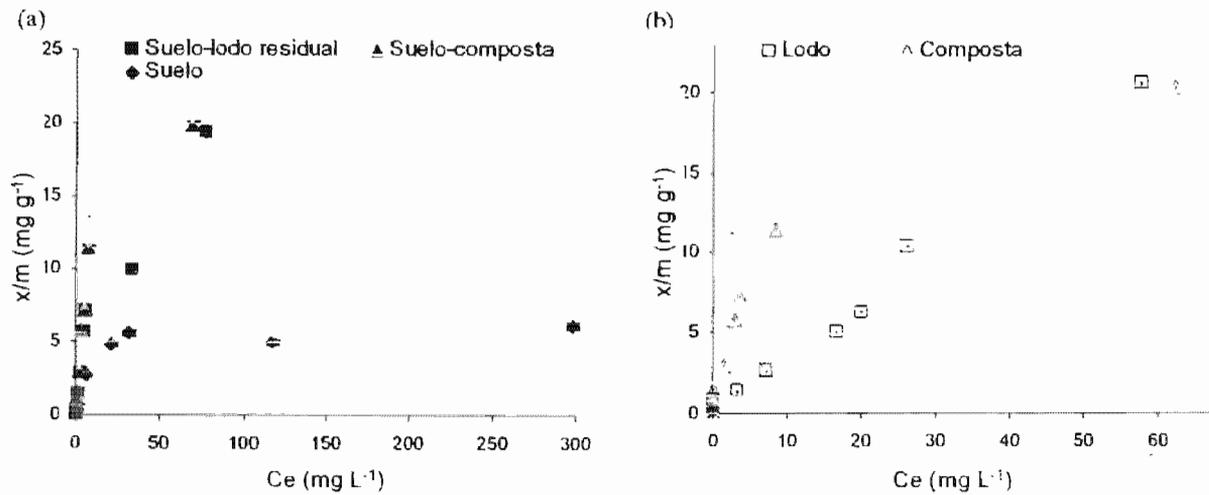


Figura 26. Sorción de Cu en un sistema metálico simple: (a) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta. (b) composta y lodo residual.

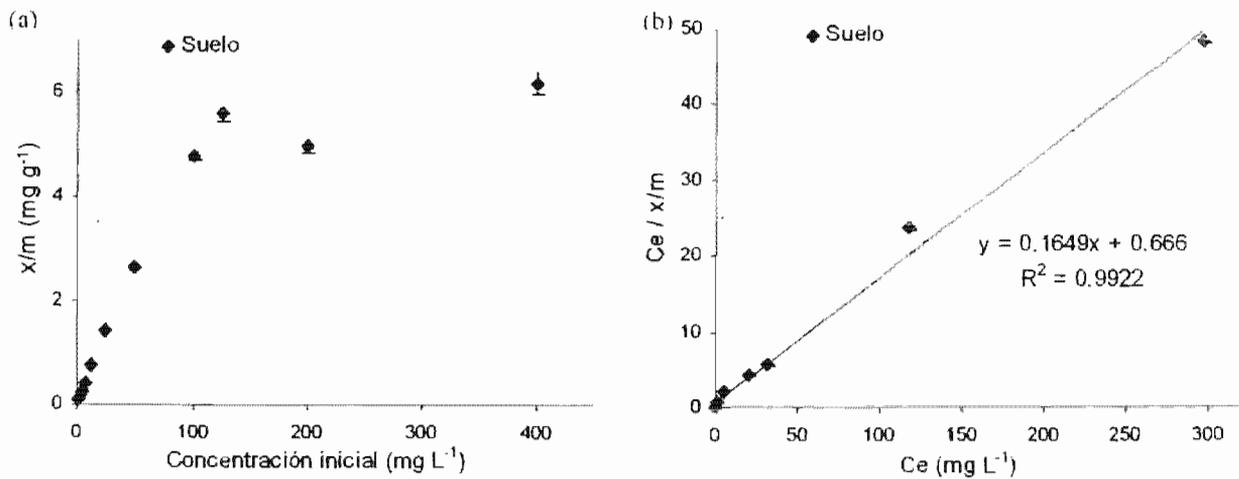
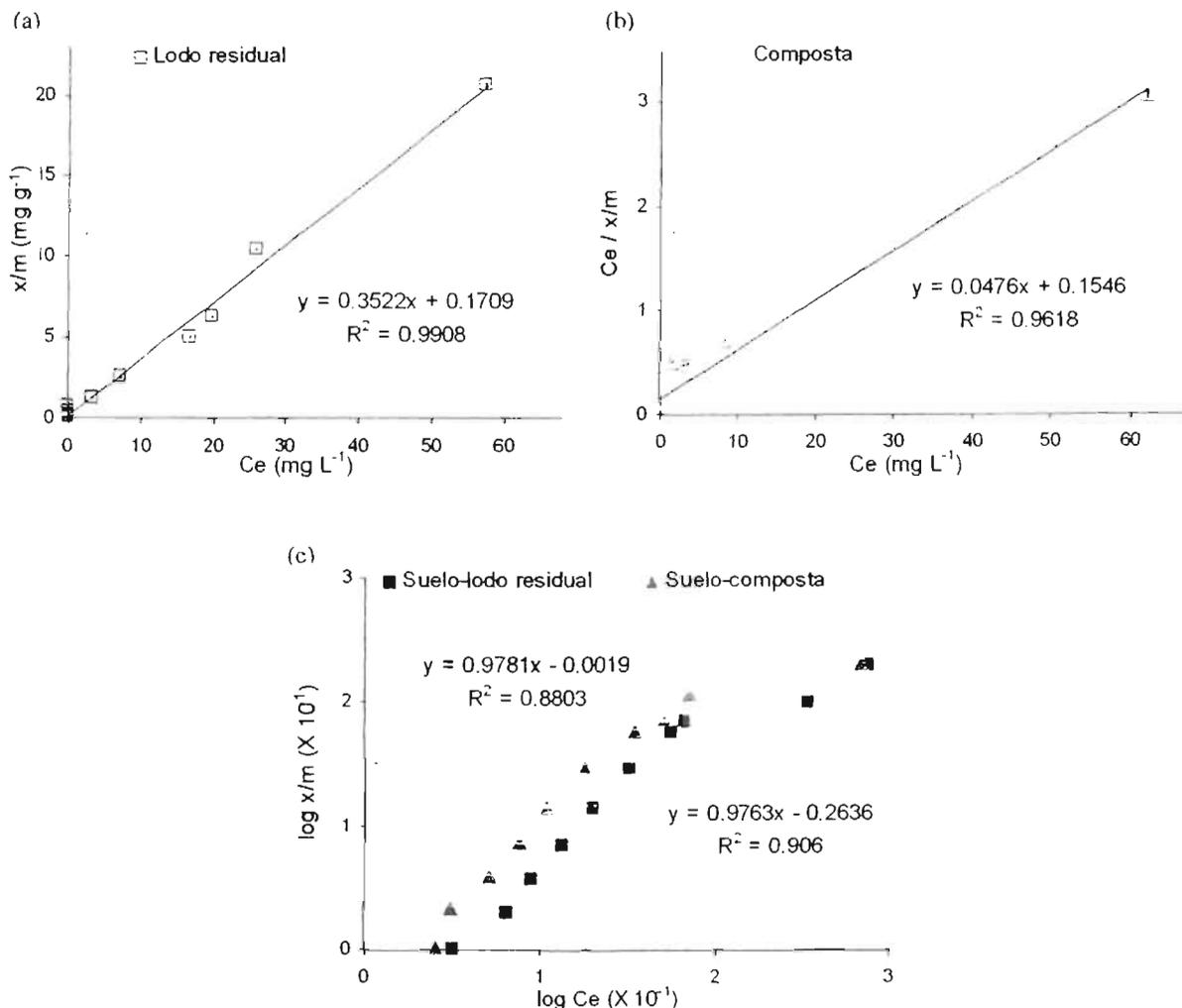


Figura 27. Sorción de Cu en suelo: (a) concentración de Cu sorbida. (b) isoterma de Langmuir.

La concentración de Cu sorbido en Lr incrementó al aumentar la concentración del metal en la solución de equilibrio, siguiendo un modelo lineal (Fig. 28a); resultados similares fueron reportados por Atanassova (1995). Debido a que la isoterma fue lineal, el coeficiente de distribución ( $K_D$ ) puede ser determinado como la pendiente de la isoterma lineal y representa la afinidad de sorción del metal por la fase sólida (Gao et al., 1997). Por otro lado, CLr se ajustó al modelo de Langmuir (Fig. 28b).

Al adicionar los biosólidos al suelo, el comportamiento de sorción se modificó de manera que tanto S-Lr como S-CLr presentaron un comportamiento bajo el modelo de Freundlich (Fig. 28c).



**Figura 28.** Modelos en la sorción de Cu; (a) lodo residual-modelo lineal, (b) composta- modelo de Langmuir, (c) suelo- lodo residual y suelo-composta- modelo de Freundlich.

Para determinar si la diferencia de sorción entre las muestras era estadísticamente significativa, se hizo una prueba de homogeneidad de pendientes e interceptos (Tabla 19). Para el modelo de Langmuir tanto la máxima adsorción (b) como la energía de enlace (k) fueron significativamente diferentes entre S y CLr. De acuerdo al modelo de Freundlich, S-Lr y S-CLr son estadísticamente similares en la intensidad o tasa de sorción ( $1/n$ ) mientras que, difieren en su capacidad de sorción o grado de afinidad ( $K_F$ ).

**Tabla 19.** Constantes de las ecuaciones lineal, Langmuir y Freundlich y lineal en la sorción de Cu en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta.

	Ecuación lineal		Ecuación de Langmuir		Ecuación de Freundlich	
	$K_D$	a	b	k	1/n	$K_F$
S			6.06 <sup>b</sup>	0.259 <sup>b</sup>		
Lr	0.352	0.171				
CLr			21.01 <sup>a</sup>	0.308 <sup>a</sup>		
S-Lr					0.9763 <sup>a</sup>	1.835 <sup>a</sup>
S-CLr					0.9781 <sup>a</sup>	1.004 <sup>b</sup>

S, suelo; Lr lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta.

Ecuación lineal:  $K_D$ , coeficiente de distribución (pendiente); a, grado de afinidad de la superficie por el metal (intercepto). Ecuación de Langmuir: b, máxima adsorción; k, constante relacionada con la energía de enlace.

Ecuación de Freundlich:  $K_F$ , capacidad de sorción o grado de afinidad; 1/n, intensidad o tasa de sorción.

Valores seguidos por letras iguales en la misma columna, no difieren significativamente ( $\alpha = 0.05$ ) de acuerdo con la prueba de homogeneidad de pendientes e interceptos

### 9.3.1.2. Plomo

Al comparar la sorción de Pb en Lr y CLr, no se observaron diferencias, por lo que el proceso de composteo no modificó la capacidad de sorción del metal en Lr; sin embargo, al ser acondicionado el suelo con composta la capacidad de sorción de Pb disminuyó respecto S-Lr. Así, se observó que la concentración de Pb sorbida en S fue la menor, siguiéndole S-CLr, mientras que S-Lr presentó una capacidad de sorción más cercana a la de los biosólidos empleados (Fig. 29).

La sorción de Pb en S se comportó bajo el modelo de Langmuir ( $R^2 = 0.994$ ) (Fig. 30); el cual se modificó con la adición de los biosólidos. La sorción del metal en S-Lr, al igual que en Lr y CLr, fue de manera lineal al aumentar la concentración inicial mientras que en CLr este comportamiento se presentó en el intervalo de 5-400 mg L<sup>-1</sup> disminuyendo la capacidad de sorción al adicionar 600 mg L<sup>-1</sup> y principalmente, 1200 mg L<sup>-1</sup> (Fig. 31).

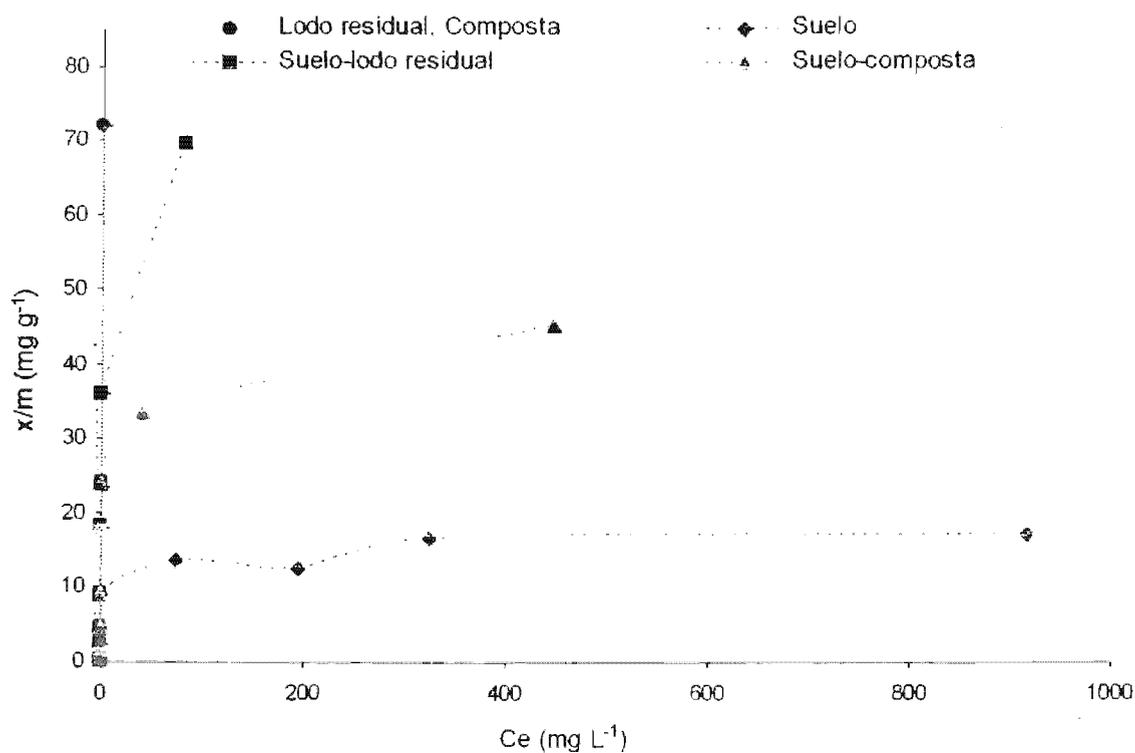


Figura 29. Sorción de Pb en un sistema metálico simple en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta.

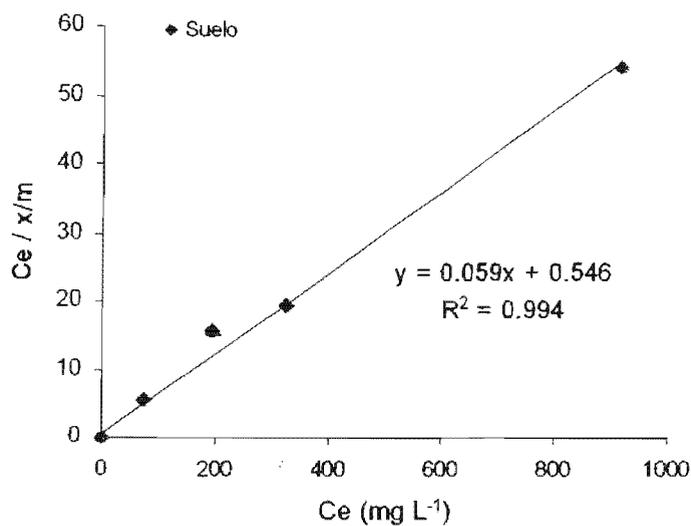
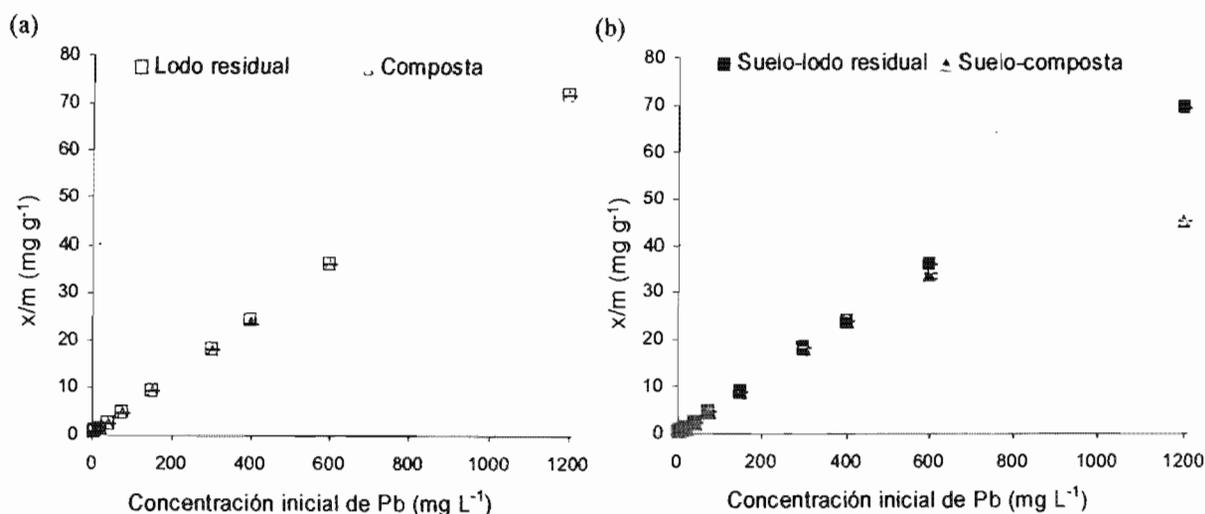


Figura 30. Isoterma de Langmuir para la sorción de Pb en suelo



**Figura 31.** Sorción de Pb respecto a la concentración metálica inicial; (a) lodo residual y composta, (b) suelo-lodo residual y suelo-composta.

### 9.3.1.3. Zinc

La concentración de la solución de equilibrio para Zn cubrió el intervalo de 5 a 1200 mg L<sup>-1</sup>; sin embargo, a los 400 mg L<sup>-1</sup> se alcanzó el equilibrio para todas las muestras, a excepción de S, el cual se presentó al añadir 300 mg L<sup>-1</sup> (Anexo 3), por lo que las curvas de sorción muestran una meseta (Fig. 32).

La sorción de Zn fue menor en S respecto a S-Lr y S-CLr y estos a su vez menor que Lr y CLr. En forma particular, el proceso de composteo modificó la capacidad de sorción de Lr de manera que tanto éste como S-Lr mostraron una tendencia de mayor concentración de Pb sorbido que CLr y S-CLr respectivamente (Fig. 32).

A bajas concentraciones de Zn en la solución de equilibrio el metal fue sorbido en su totalidad; sin embargo, cuando la concentración inicial aumentó, la pendiente de la isoterma de sorción disminuyó, indicando que el sorbato estaba alcanzando su máxima capacidad de sorción, siguiendo el modelo de Langmuir ( $R^2 > 0.98$ ) (Fig. 33).

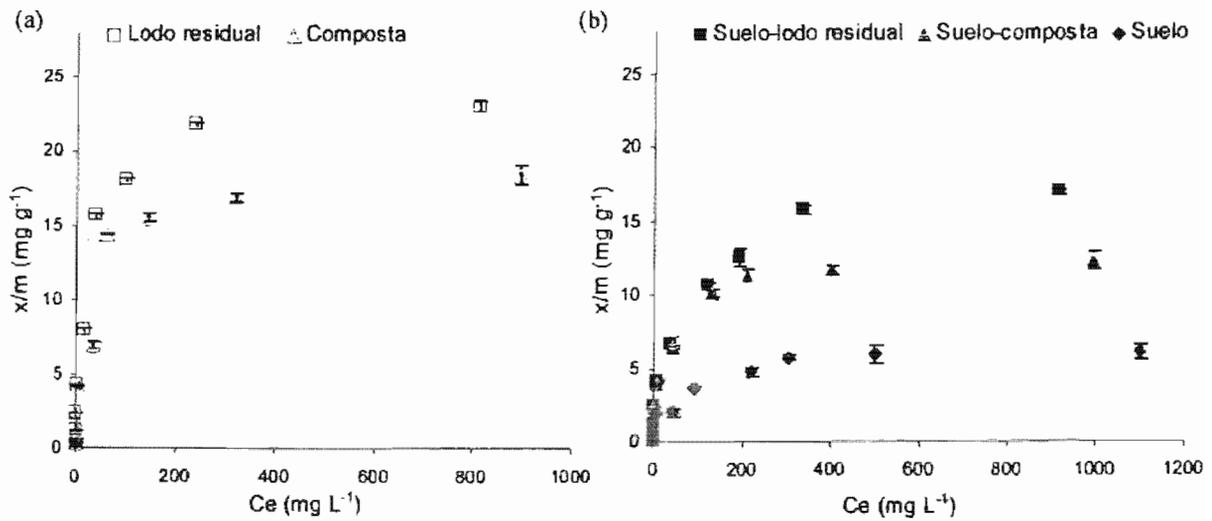


Figura 32. Sorción de Zn en un sistema metálico simple; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.

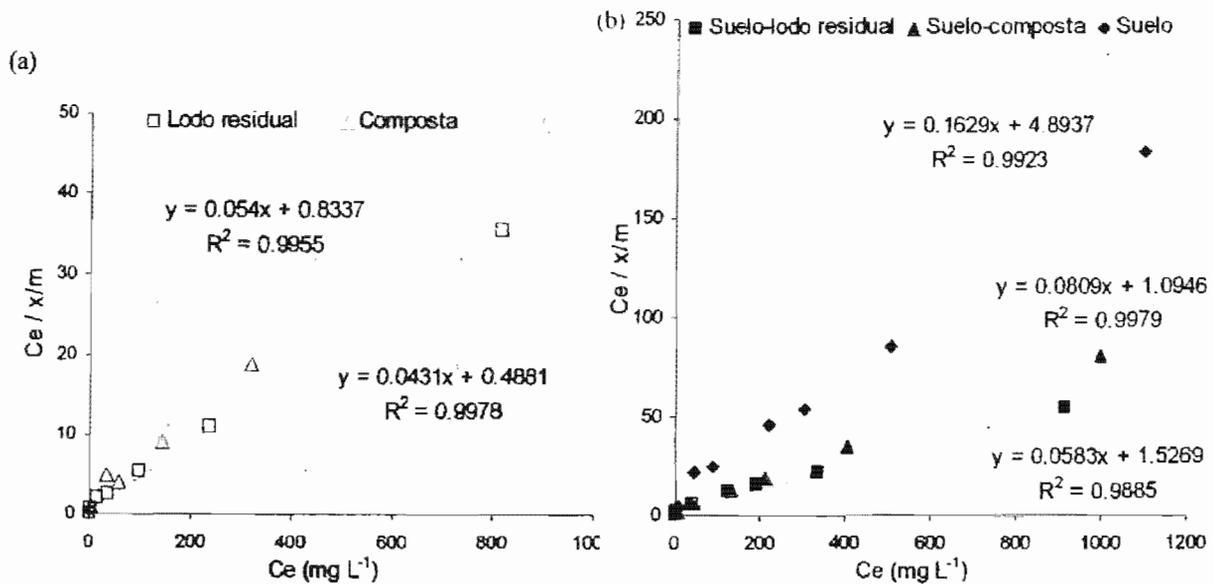


Figura 33. Isotherma de Langmuir en la sorción de Zn; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.

Al analizar las constantes de Langmuir en las muestras (Tabla 20), se observó que S mostró la capacidad de adsorción (b) y la energía de enlace (k) significativamente más bajas ( $p < 0.05$ ). El acondicionamiento del suelo con los biosólidos incrementa estos parámetros, siendo más favorecido S-Lr en b pero no en k respecto a S-CLr.

Respecto a Lr y CLr, se observó que en Lr se favoreció significativamente tanto la sorción de Zn como la energía de enlace respecto CLr (Tabla 20).

**Tabla 20.** Constantes de la ecuación de Langmuir en la sorción de Zn en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta.

	Ecuación de Langmuir	
	b	k ( $\times 10^{-2}$ )
S	6.14 <sup>d</sup>	3.3 <sup>d</sup>
Lr	23.26 <sup>a</sup>	8.8 <sup>a</sup>
CLr	18.52 <sup>b</sup>	6.5 <sup>c</sup>
S-Lr	17.15 <sup>b</sup>	3.8 <sup>d</sup>
S-CLr	12.36 <sup>c</sup>	7.4 <sup>b</sup>

S, suelo; Lr lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta.

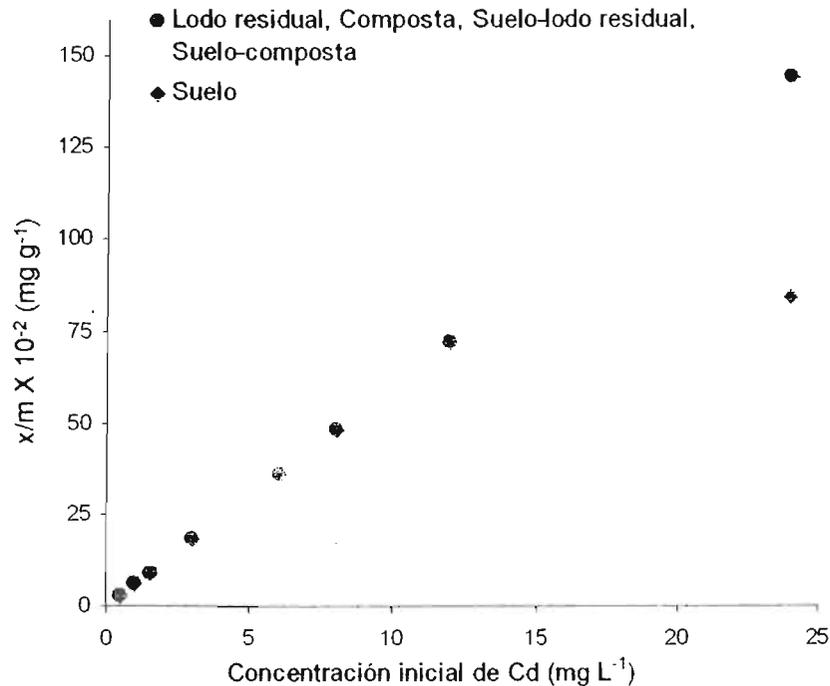
Ecuación de Langmuir: b, máxima adsorción; k, constante relacionada con la energía de enlace.

Valores seguidos por letras iguales en la misma columna, no difieren significativamente ( $\alpha = 0.05$ ) de acuerdo a la prueba de homogeneidad de pendientes e interceptos.

#### 9.3.1.4. Cadmio

La concentración de Cd sorbida en S, al igual que en los casos anteriores, fue la menor (Fig. 34). Cuando la concentración inicial de Cd fue baja, la mayoría del metal fue sorbido; sin embargo cuando la concentración del metal incrementó ( $> 12 \text{ mg L}^{-1}$ ), la pendiente de sorción disminuyó.

La concentración de Cd añadida a los biosólidos y suelo acondicionado fue sorbida en su totalidad; por lo que el comportamiento de sorción en Lr, CLr, S-Lr y S-CLr fue el mismo siguiendo un comportamiento lineal, no alcanzándose la máxima sorción (Fig. 34).



**Figura 34.** Sorción de Cd respecto a la concentración inicial en un sistema metálico simple en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta.

### 9.3.1.5. Discusión

La menor concentración de Cu, Pb, Zn y Cd sorbido la presentó S, debido a su menor contenido de materia orgánica y pH. La concentración metálica sorbida en el suelo se incrementó cuando éste fue acondicionado con lodos residuales y composta; asimismo, estos dos biosólidos (CLr y Lr), presentaron alta capacidad de sorción por lo que, el mayor pH y contenido de MO son factores importantes en la retención de estos elementos (Atanassova, 1995; Al-Wabel et al., 2002; Cavallaro y McBride, 1978).

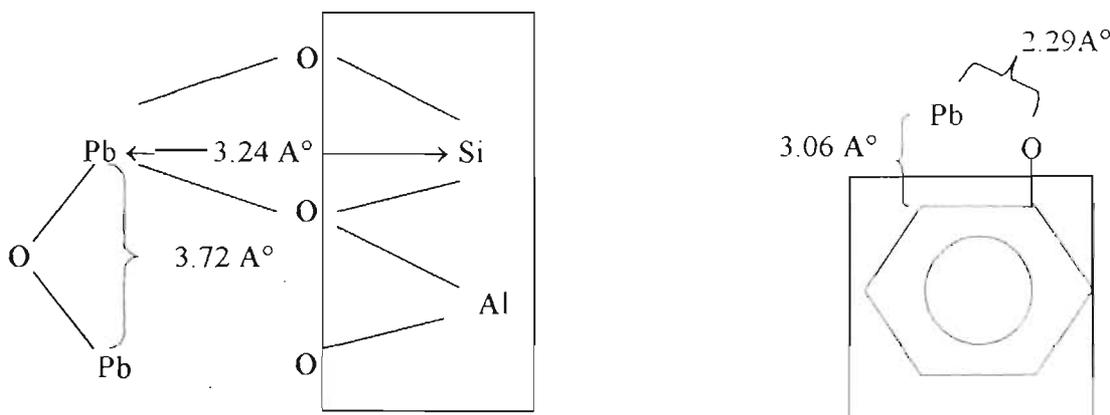
El lodo residual presentó relativamente, mayor capacidad de sorción de Zn que CLr (Fig. 32a); conservándose este comportamiento al adicionar dichos biosólidos al suelo (S-Lr y S-CLr). Esto difiere de lo reportado en la literatura, ya que se menciona que el composteo de los materiales orgánicos usualmente incrementa la CIC; además de que la MO se encuentra más estabilizada y que la cantidad de compuestos orgánicos solubles (los cuales favorecen la presencia de los metales en solución) disminuyen por el lavado que ocurre durante el proceso de composteo; sin embargo, a pesar de que es de esperarse que los lodos residuales disminuyan la sorción del Zn respecto a la

composta, su comportamiento está en función de la alta o baja afinidad de la porción sólida de estos materiales por el metal (Shuman, 1999).

La materia orgánica es fundamental en la sorción del Cu y Pb, principalmente en suelos con bajos contenidos de ésta (Agbenin y Atin, 2003). En el supuesto de que la MO del suelo está estrechamente ligada a las arcillas minerales y que sus sitios de reacción están siendo ocupados por iones trivalentes, la MO “fresca” importada comienza a ser muy importante para ligar metales traza (Gao et al., 1997; Kaschl et al., 2002). Es por ello, que la adición de MO al suelo a través del lodo residual y composta presenta un papel fundamental en la sorción de los metales.

El Cu forma fuertes enlaces específicos (covalentes) con los grupos funcionales ricos en electrones de la MO (Mbila et al., 2001). La capacidad de sorción del suelo disminuye después de la destrucción de la MO a consecuencia de la disminución de la CIC; por lo que, suelos con altos contenidos de MO presentan energías de enlace de Cu relativamente más altas (Petruzelli et al., 1978).

Los complejos de sorción de Pb son diferentes en presencia o ausencia de MO. Lo anterior queda ilustrado en el siguiente esquema, en el cual el metal funciona como eslabones que une a los coloides orgánicos e inorgánicos (Strawn y Sparks, 2000):



en donde el esquema de la izquierda hace referencia al mecanismo de sorción de Pb en la superficie mineral de un suelo sin MO, y el de la derecha a un grupo funcional fenólico de la MO. Lo anterior es de particular interés en los estudios de retención de metales pesados por el suelo debido al impacto que tiene sobre la CIC (Strawn y Sparks, 2000).

La capacidad de cualquier suelo para retener metales depende de su capacidad buffer (capacidad de neutralización ácida o alcali); se ha reportado que la protonación de la carga de superficie probablemente aumenta por la hidrólisis de los óxidos metálicos, tales como Al, Fe y Mn debido a la ionización de ácidos orgánicos débiles, tales como grupos funcionales fenólicos y carboxílicos, con estructuras de ácidos húmicos y fúlvicos (Chen et al., 1996).

La cantidad de MOS en el suelo incrementa significativamente después de su acondicionamiento con biosólidos ricos en carbono (Zhou y Wong, 2001; Al-Wabel et al., 2002; Antoniadis y Alloway, 2002); siendo éste el caso para el presente estudio. Se ha reportado que al aumentar el contenido de la MOS, la tasa de sorción metálica disminuye a un intervalo de pH de 5 a 7 (Shuman, 1999; Strawn y Sparks, 2000; Zhou y Wong, 2001; Walter et al., 2002); sin embargo, a pesar de que S-Lr y S-CLr presentaron mayor contenido de MOS (2.32 mg g<sup>-1</sup> y 0.43 mg g<sup>-1</sup> respectivamente) respecto a S (0.15 mg g<sup>-1</sup>), la capacidad de sorción de Cu, Pb y Zn fue mayor respecto al suelo sin acondicionar, lo cual puede deberse al alto contenido de materia orgánica y a los valores más altos de pH encontrados en S-Lr y S-CLr.

Asimismo, para el caso del Pb la menor capacidad de sorción no se presentó en S-Lr como era de esperarse; por lo tanto, no sólo la cantidad de la MOS es importante, si no también su calidad; por ejemplo, en lodos residuales frescos predominan ácidos alifáticos con valores altos de pK en la asociación órgano-metálica; mientras que, en lodos maduros los ácidos alifáticos con valores bajos de pK son los predominantes. Los valores bajos de pK indican una asociación más estable entre la MOS y los metales (Antoniadis y Alloway, 2002).

Los metales de transición, particularmente el Cu, tienen la capacidad de ligarse a sitios que no se encuentran cargados negativamente, de aquí que los grupos funcionales sin carga del carbono orgánico disuelto (grupo de los ácidos débiles) pueden servir como ligandos. Asimismo es de esperarse que la MOS presente mayor capacidad de complejación que la CIC de la fracción orgánica estacionaria de los suelos; ésto se debe a la gran área superficial (y de aquí el gran número de sitios de unión) expuesta por unidad de peso además de la alta densidad de cargas negativas en la fracción soluble de la materia orgánica (Vulkan et al., 2002).

El cobre puede interactuar con sustancias orgánicas de alto y bajo peso molecular (cadenas lineales substituidas por grupos funcionales oxigenados, tales como grupos carboxilo o alcohólicos) para formar complejos estables (Naidu et al., 1997; Calace et al., 2001). El lodo residual mostró la concentración más alta de MOS, por lo que esta condición disminuyó, aunque no significativamente, la capacidad de sorción de Cu tanto para Lr como S-Lr. La materia orgánica soluble es altamente móvil y actúa como un *acarreador* a través de la formación de complejos órgano-metálicos solubles por lo que tiene la capacidad de favorecer el transporte de los metales en el suelo (Zhou y Wong, 2001). El cobre puede formar enlaces fuertes con la materia orgánica la cual migra en el subsuelo (Zhou y Wong, 2001); así, los complejos órgano-Cu solubles de los lodos residuales reducen significativamente la sorción de Cu (Naidu et al., 1997). Por lo tanto, la MOS derivada de la composta tiene menor efecto en reducir la capacidad de sorción de Cu en el suelo que Lr (Zhou y Wong, 2001); ésto se debe al hecho de que CLr contiene, relativamente, mayores cantidades de fracciones hidrofóbicas de alto peso molecular (ácidos aromáticos o fenoles aromáticos), lo cual se observó a través de la magnitud de la relación  $E_4/E_6$ . Estas fracciones permiten la formación de complejos Cu-MOS-composta. Es importante mencionar que se encontró una correlación negativa entre la relación  $E_4/E_6$  y el coeficiente de sorción (Intercepto) de Cu (Tabla 21); por lo que, a mayor valor de esta relación se presenta menor grado de complejidad macromolecular (tamaño, peso molecular y grado de asociación entre las moléculas de los componentes de la materia orgánica), de lo cual se deduce que hay mayor “energía de enlace” del Cu.

Se ha puesto de manifiesto que la fracción hidrofóbica (Ho) de la MOS liga al Cu más fuertemente en el suelo y en minerales que la fracción hidrofílica (Hi) (Zhou y Wong, 2001). La fracción hidrofílica básica (HiB) se compone principalmente de grupos que contienen N, incluyendo la mayoría de las proteínas, péptidos, aminoácidos, amino azúcares, amins de bajo peso molecular y piridinas (Vulkan et al., 2002; Guggenberger et al., 1994; Zhou y Wong, 2001; Kaschl et al., 2002); mientras que, la fracción hidrofílica ácida (HiA) contiene los componentes de los grupos funcionales  $\text{COO}^-$ , tales como, ácido urónico, ácidos orgánicos simples y ácidos polifuncionales, dando lugar así

**Tabla 21.** Valores de correlación entre las constantes de los modelos de sorción con parámetros químicos así como con componentes de la materia orgánica soluble y ácidos húmicos del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.

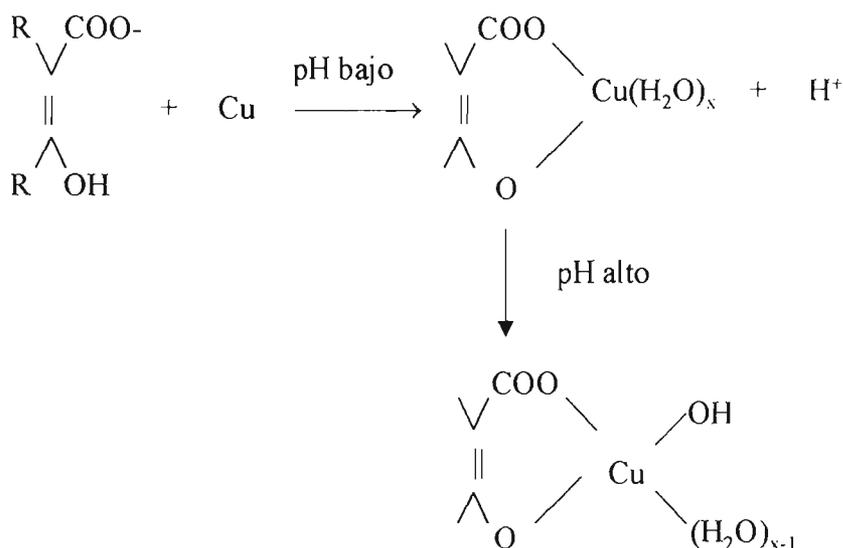
	Cu		Zn	
	Intercepto	Pendiente	Intercepto	Pendiente
MOS 1080		-0.9977	0.9994	
AH E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub>	0.9942*		0.9982	
AH 1125				0.9920*
AH 1230				0.9972
AH 1380				0.9920*
AH 1420		-0.9999	0.9946*	
AH 1510	0.9982			
AH 1550	0.9908			
AH 1650		-0.9999	0.9946*	
AH 1720			0.9946	
pH		0.9996	0.9972	
CIC				-0.9953*
MO	-0.9977			
Mg <sup>2+</sup>		-0.9895*		0.9980
K <sup>+</sup>		0.9987	0.9987	

*P* < 0.05 (\**P* < 0.10).

a una alta afinidad del Cu con la fracción HiB. Un incremento en la sorción de la MOS de la composta madura, se debe probablemente al aumento del peso molecular de la mayoría de los componentes de ésta (Zhou y Wong, 2001). Cuando se comparó solamente S-Lr y S-CLr, se observó que S-CLr presentó una sorción de Cu ligeramente mayor (Fig. 26a), esto se debe probablemente a que la MOS de la composta presenta mayor contenido de componentes de alto peso molecular (fracción Ho, constituida por ácidos carboxílicos, polisacáridos y polipéptidos [Vulkan et al., 2002]); asimismo, se presume que la reducción de la MOS móvil en el suelo, que recibe MOS derivada de composta de lodos residuales, se debe a la sorción de mayores cantidades de MOS-composta por el suelo en comparación con la MOS-lodo residual, o bien a la formación de complejos Cu-MOS-composta; estos complejos podrían ser adsorbidos continuamente por el suelo. En contraste, la MOS de los lodos contiene más HiB, la cual no es sorbida fácilmente por el suelo, pero podría asociarse fuertemente con el Cu. Así, la MOS-lodo residual tiene una capacidad más fuerte para reducir la sorción de Cu por el suelo que la MOS-composta, siendo esta reducción más obvia al incrementar el pH (Zhou y Wong, 2001). Sin embargo, se tienen reportes de que los ácidos hidrofílicos son más eficientes para ligar Cu que los ácidos hidrofóbicos, por lo que la unión del metal con la MO

para ligar Cu que los ácidos hidrofóbicos, por lo que la unión del metal con la MO puede verse como un proceso de intercambio iónico en los grupos funcionales ácidos entre  $H^+$  y el ión metálico; el mayor grado de complejación de los ácidos hidrofílicos puede deberse a su mayor acidez intercambiable (Guggenberger et al., 1994).

La materia orgánica soluble puede formar complejos con el Cu a diferentes valores de pH como se muestra a continuación (Zhou y Wong, 2001):



Los grupos hidroxilo ligados con el Cu podrían ser fácilmente ionizados a pH alto en un campo negativo; en consecuencia los complejos MOS-Cu con carga negativa serían repelidos por el suelo de la misma carga, de manera que la sorción se vería disminuida (Zhou y Wong, 2001).

La importancia de la MO en la sorción de Cu se pone de manifiesto al haber encontrado correlaciones significativas entre las constantes de las isothermas (el coeficiente de sorción y la intensidad de sorción) del suelo y mezclas de suelo, con algunos parámetros tales como: MO, ésteres de ácidos aromáticos ( $1080 \text{ cm}^{-1}$ ) de la MOS y el grado de condensación de las redes del carbono aromático (relación  $E_4/E_6$ ) de los AH; así como con algunos grupos de los AH como fenoles ( $1420 \text{ cm}^{-1}$ ), C-H aromático ( $1510 \text{ cm}^{-1}$ ), amidas II ( $1550 \text{ cm}^{-1}$ ) y amidas I ( $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) (Tabla 21).

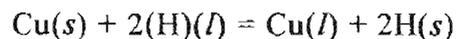
La sorción metálica por los compuestos orgánicos, tales como los ácidos húmicos, incrementa al aumentar el pH y disminuyen la existencia de las especies  $\text{Cu}^{2+}$

(Cavallaro y McBride, 1984; Sanders y McGrath, 1988; McLaren et al., 1998; Gao et al., 2003), por lo que hay una preferencia relativa por el Cu sobre los protones al aumentar el pH. Al incrementar el pH, la carga neta de protones, medida como la diferencia entre los moles de protones y los moles de iones hidroxilo complejados en la superficie de grupos funcionales, disminuye hacia valores negativos; esta tendencia da lugar a una mayor atracción electrostática del catión metálico por la superficie de los grupos funcionales (Abgenin y Atin, 2003). También puede deberse a los cambios en la afinidad de la MO por los protones y no a los cambios en los sitios de afinidad específica para el Cu (Fletcher y Beckett, 1987).

Por lo tanto, se supone que en S-Lr y S-CLr este proceso domina sobre S, los cuales presentaron un pH mayor. A  $\text{pH} > 7$  (cuando hay menos competencia con los protones por los sitios de la MO), cerca del 99% del Cu es ligado a la MO (Fletcher y Beckett, 1987). Asimismo, mayor número de cargas variables negativas y sitios de sorción son formados al aumentar el pH, favoreciendo por tanto la sorción de Cu (Zhou y Wong, 2001).

El incremento en la sorción de Cu al aumentar el pH se atribuye al aumento de las cargas pH-dependientes, a la menor competencia con los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Al}^{3+}$  por los sitios de adsorción y posiblemente a los cambios en la hidrólisis del Cu (Agbenin y Atin, 2003).

Es claro que las características de enlace-Cu muestran una marcada dependencia del pH, es por ello que la descripción del sistema requiere de un conocimiento complementario de la constante de formación de protones para la MO; por lo que una constante de intercambio iónico serviría para este propósito. El proceso de intercambio iónico está definido por la siguiente ecuación:



donde (s) y (l) se refieren a los iones libres en solución o iones asociados con ligandos orgánicos respectivamente. La constante de intercambio es entonces:

$$K_V = X_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{H}}^2 / X_{\text{H}}^2 \cdot a_{\text{Cu}}$$

donde  $X_{\text{Cu}}$  y  $X_{\text{H}}$  son las composiciones iónicas del intercambiador orgánico expresado en fracciones molares de los iones intercambiables (Fletcher y Beckett, 1987).

Mucho del Pb puede ser inmovilizado por iones inorgánicos como los sulfatos (Francis, 1999) y arcillas, los iones pueden entrar en la fase soluble antes de ser disponibles para las plantas; a este respecto, la MOS puede ejercer un control sobre la disponibilidad del metal (Saar y Weber, 1980); ya sea que favorezca su disponibilidad, especialmente por la aplicación de MOS a través de lodos residuales (Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Antoniadis y Alloway, 2002) o bien que se encuentre biológicamente no disponible por la formación de precipitados a través de la formación de agregados Pb-materia orgánica insolubles (Saar y Webe, 1980).

A pesar de que S-CLr tuvo porcentajes más altos de MO que S-Lr, la capacidad de sorción del Pb fue más baja (Fig. 31), la razón puede deberse a su pH más bajo. El pH presenta un papel importante ya que afecta las propiedades de quelación e intercambio de las sustancias húmicas y por lo tanto la movilidad del ión metálico (Saar y Weber, 1980; Antoniadis y Alloway, 2002). Al aumentar el pH, aumenta la constante de estabilidad del  $Pb^{2+}$  (Saar y Weber, 1980), es más fuerte la asociación del metal con la MO y se forman complejos estables con ácidos húmicos de alto peso molecular (Ross, 1996), permitiendo una mayor sorción de éste; por el contrario, al disminuir el pH, el Pb se encuentra en forma catiónica con algunos complejos orgánicos (Davies, 1990). En suelos contaminados, parte del Pb está presente como complejo órgano-Pb de alto peso molecular y la proporción de esta forma es mayor aún en suelos con pH más alto (Strawn y Sparks, 2000).

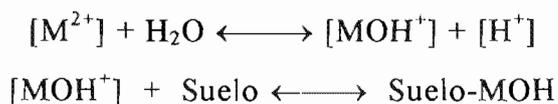
Las interacciones entre el Zn y ácidos húmicos están fuertemente afectadas por el pH; a valores bajos de pH, la mayoría del Zn se encuentra presente en forma catiónica (soluble); mientras que los complejos de humatos, se forman al incrementar los valores de pH. Se ha mostrado que los ligandos orgánicos solubles de los desechos orgánicos disminuyen la sorción de los metales; estos ligandos son tanto ácidos de bajo peso molecular como ácidos húmico/fúlvico. Al incrementar la concentración de los ácidos fúlvicos en solución, la sorción de Zn disminuye a bajo pH (Kiekens, 1990; Shuman, 1999). Por lo tanto, el pH de la composta promueve que, principalmente, los ácidos orgánicos de bajo peso molecular formen complejos solubles y quelatos con el Zn, disminuyendo su sorción; asimismo, es probable que CLr y S-CLr presentaran mayor

concentración de ácidos fúlvicos, ya que a mayor concentración de éstos, la sorción de Zn disminuye (Shuman, 1999).

Como se mencionó anteriormente, el pH presenta una marcada influencia en la interacción del Zn y los AH, esto fue demostrado en este estudio al encontrar correlaciones entre la energía de enlace (intercepto) y grupos fenoles ( $1420\text{ cm}^{-1}$ ), amidas secundarias (banda  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) y grupos carboxilos y carbonilos ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ); asimismo la máxima adsorción (pendiente) con alcoholes alifáticos ( $1125\text{ cm}^{-1}$ ), amidas terciarias ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ) y grupos carboxilo ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) (Tabla 21).

La retención de Cd por los suelos está determinada por las propiedades del suelo tales como pH, contenido de materia orgánica (Soon, 1981; Pardo, 1997; Breslin, 1999), CIC, y contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; así, la adición de lodos residuales al suelo afecta algunas de estas propiedades y por lo tanto la retención de Cd (Soon, 1981; Pardo, 1997). Era de esperarse que al aumentar el contenido de materia orgánica del suelo a través de la adición de lodos residuales o composta, se incrementase la quelación y/o formación de complejos de Cd; sin embargo, el comportamiento de sorción de Cd fue igual para los biosólidos como suelo acondicionado, por lo que podría suponerse que el contenido de materia orgánica no sería un factor determinante en la sorción de Cd, bajo las concentraciones evaluadas. Esto sugiere que el Cd es menos susceptible a formar complejos con los ligandos orgánicos (Shrivastava y Banerjee, 2004). La no influencia de la materia orgánica en la sorción de Cd ha sido reportada por Petruzelli et al. (1978). La explicación de esta aparente contradicción es que los ácidos húmicos adsorbidos en las arcillas no tienen la capacidad de sorber Cd; aparentemente algunos sitios de sorción, quedan “bloqueados” a través de la formación de complejos arcilla-ácido húmico; asimismo, es sabido que la materia orgánica compleja al Cd menos fácilmente que al Cu, Pb o Zn (Soon, 1981). Debido a que Lr contiene mucho más Cu, Pb y Zn que Cd (Fig. 13), los sitios complejantes del suelo acondicionado deberían de estar preferentemente ocupados por estos elementos en lugar de Cd (Soon, 1981). Por lo tanto, y dado que la MO no es un factor fundamental en la sorción del Cd, y que el Cd no forma complejos órgano metálicos fuertes (Lamy et al., 1993), las especies hidroximetal tienen entonces, un papel importante en este proceso (Naidu et al., 1997), a excepción de S.

Las especies hidroximetal son un componente activo en la adsorción de Cd, en donde el pH de la solución tiene una influencia marcada en este proceso, de hecho en un intervalo de pH de 2 a 5.5, la concentración de las especies hidroximetal incrementa rápidamente, para después estabilizarse. Así, al contar con pHs por arriba de 5 en todas las muestras se confirma más la posible presencia de estas especies. Para que las especies hidroximetal puedan ser adsorbidas debe haber una alta afinidad por la superficie del suelo, para que así ocurra la reacción de hidrólisis (Naidu et al., 1997):



La baja capacidad de S para sorber Zn, se debe a su menor contenido de MO y menor pH (Tabla 11); esto es porque se presenta menor número de sitios de sorción y porque los protones compiten con el ión metálico por los sitios de sorción a pH bajo (Guadalix y Pardo, 1995; Shuman, 1999; Li et al, 2001); por lo que a pH > 6.0 la remoción del Zn de la solución es probablemente por procesos de precipitación en las fases sólidas (Guadalix y Pardo, 1995). El incremento en la retención del Cu a pH > 7.0 no puede ser atribuido más fácilmente a la retención de formas hidroximetal univalentes que al catión divalente (Harter, 1983).

Las superficies de las fases sólidas en las cuales el Zn puede ser adsorbido son las arcillas minerales, hidro-óxidos y particularmente óxidos de hierro. Uno de los mecanismos sugeridos para que se lleve a cabo la adsorción es el intercambio iónico (fisisorción) en las arcillas y materia orgánica; otros estudios han sugerido los mecanismos de quimisorción (donde se forman enlaces covalentes) en la superficie de los hidro-óxidos (Pulford, 1986; Guadalix y Pardo, 1995). Las especies de Zn presentes en el suelo incluyen óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos y silicatos; asimismo, se ha sugerido que la franklinita ( $ZnFe_2O_4$ ) podría controlar la solubilidad de Zn a valores de pH encontrado en la mayoría de los suelos; asimismo, se ha evidenciado la formación de ferrihidrita en el control de Zn en la solución del suelo en los procesos de adsorción-desorción o precipitación-disolución, siendo esto principalmente en suelos con pH < 7; mientras que, en suelos con pH alcalino o neutro, los mecanismos de disolución-precipitación son importantes (Pulford, 1986).

Numerosos investigadores (Cavallaro y McBride, 1984; Kiekens, 1990; <sup>1</sup>Basta y Tabatabai, 1992; Apple y Ma, 2002), mostraron que el pH de la solución tiene una marcada influencia en la sorción de los metales, de manera que ésta incrementa al aumentar el pH, esto es resultado de la adsorción de especies  $\text{MOH}^+$ , producto de la hidrólisis del metal (<sup>1</sup>Basta y Tabatabai, 1992); por lo que el pH puede interactuar con la CIC para determinar la capacidad de sorción de Zn (Shuman, 1975). El valor del pH influye más en el Zn que en el Pb (Harter, 1983; Pulford, 1986; Illera et al., 2000); esto se corroboró con las correlaciones encontradas entre el pH y las constantes de Langmuir del Zn (Tabla 20).

La diferencia observada entre la capacidad de sorción de Zn entre Lr y CLr, así como entre S-Lr y S-CLr, puede deberse a que se formaron mayor número de cargas variables negativas y sitios de sorción en Lr y S-Lr debido a su mayor pH (Tablas 8 y 11); por lo tanto, el pH más alto de éstos comparado con los de CLr y S-CLr puede facilitar su capacidad de sorción de Zn (Fig. 32). La influencia del pH en la sorción de Zn es ampliamente reconocida (Guadalix y Pardo, 1995).

La relación entre el pH y la adsorción de Zn es que su solubilidad disminuye cuando se incrementa el pH. En el presente estudio se encontró, a través del análisis de correlación, que la intensidad de sorción de Zn es mayor a medida que aumenta el pH (Tabla 21).

Al igual que para el Zn, el pH es un factor importante en la retención del Cd ya que, el efecto de la fuerza iónica en la adsorción de Cd varía significativamente con el pH. En los componentes con carga permanente, la adsorción de Cd siempre decrece al aumentar la fuerza iónica independientemente del pH; mientras que, en los componentes con carga variable se presenta un pH característico por arriba del cual la adsorción de Cd decrece al aumentar la fuerza iónica (Pardo, 1997). El cadmio es retenido en una forma más intercambiable a bajo pH, pero existe una transición abrupta hacia una forma más específica de retención a  $\text{pH} > 6$  (Pardo, 1997); de manera que, en un intervalo de pH entre 6 y 7, el suelo tiene la capacidad de sorber grandes cantidades de Cd (Soon, 1981; Lamy et al., 1993; Naidu et al., 1997; Gao et al., 2003), siendo que el suelo en estudio se encuentra dentro de este intervalo de pH.

El efecto del pH en la sorción, se cree que se debe al efecto que tiene en las siguientes reacciones del suelo (Soon, 1981):

- i. Las arcillas minerales, hidro-óxidos y MO presentan una superficie con carga dependiente del pH. Al incrementar el pH, la carga de la superficie y el potencial empieza a ser más negativo, y por lo tanto aumenta la sorción de los cationes metálicos.
- ii. Las constantes de estabilidad de los complejos materia orgánica-metal incrementan con el pH, debido a que aumenta la ionización de los grupos funcionales, principalmente  $-\text{COOH}$ .
- iii. La sorción específica de los metales pesados en la superficie de los hidro-óxidos aumenta con el pH.

Se ha reportado que los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  son capaces de reemplazar al Cd, por lo que su sorción puede ser inhibida por un exceso de estos iones (Kabata-Pendias y Pendias, 1992); sin embargo, a pesar de que Lr y CLr presentaron mayores contenidos de  $\text{Ca}^{2+}$  que S, la sorción de Cd fue mayor.

Se observó que la concentración de los cationes intercambiables fue mayor en CLr que Lr (Tabla 8); así como, en S-CLr respecto a S-Lr (Tabla 11). El magnesio pareció tener el mayor efecto en la disminución de la sorción de Cu, dado que se encontró una correlación negativa entre la concentración de éste y su máxima sorción, presentándose el caso contrario para el Zn (Tabla 21). La disminución en la sorción de Cu, al aumentar la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  puede deberse a la disminución de la actividad de los iones libres ( $\text{Cu}^{2+}$ ) como resultado del aumento de la fuerza iónica o bien por la competencia iónica por los sitios de intercambio en los coloides del suelo (Zhu y Alva, 1993). Por otro lado, el  $\text{K}^+$  presentó una relación positiva con la máxima adsorción de Cu y con la energía de enlace del Zn (Tabla 21). Se ha reportado que el  $\text{K}^+$  presenta menor efecto para inhibir la adsorción de Zn que el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Zhu y Alva, 1993). Lo que es evidente es que los metales compiten con los cationes alcalinos por los mismos sitios de intercambio (Elliott y Linn, 1987).

Al ajustar los valores de Cu sorbido a un modelo de adsorción, se observó que la ecuación de Freundlich era la que mejor explicaba el comportamiento de los datos para S-Lr y S-CLr. Esta ecuación corresponde a un modelo de sorción en el cual la afinidad

de los sitios de sorción decrece exponencialmente conforme incrementa la sorción. El coeficiente  $K_F$ , se ha reportado como un buen índice de la afinidad de sorción del metal por el suelo (Soon, 1981), describe la distribución de éste entre la fase sólida y líquida e implica la capacidad de sorción del metal (Gray et al., 1998). Por otro lado,  $S$  mostró mejor ajuste al modelo de Langmuir.

Algunos investigadores reportaron que el modelo de Freundlich describe mejor el comportamiento de sorción de Cu por los suelos que el modelo de Langmuir (Atanassova y Okasaki, 1997; Jang et al., 1998; Zhou y Wong, 2001). De hecho hay un debate considerable acerca de la aplicabilidad de la ecuación de Langmuir, la cual originalmente fue desarrollada para describir la adsorción de un gas en la superficie sólida (Pulford, 1986).

Al igual que en otras investigaciones, en el presente estudio se encontró que los datos no se comportaban según una ecuación simple; es decir, que los puntos no se ajustaban a una sola línea recta sino que presentaban un comportamiento curvilíneo; así, la sorción de Cu y Pb presentó dos segmentos distintos los cuales pueden ser observados como dos pendientes: a baja concentración de Cu y Pb aplicado, el gradiente de sorción fue fuertemente lineal; mientras que, a altas concentraciones la pendiente se suavizó; ésto sugiere que la sorción del metal ocurrió en sitios de diferente energía de enlace (Pulford, 1986; Agbenin y Atin, 2003). Las dos principales superficies de adsorción son la materia orgánica y las arcillas (Ben-Hur et al., 2003).

La meseta que presentan las curvas de sorción de Zn de las muestras evaluadas en este trabajo es característica de interacciones de naturaleza esencialmente electrostática entre especies adsorbidas y la superficie activa del sustrato. La longitud de la meseta indica la dificultad para formarse una segunda capa, debido a la carga de repulsión entre los adsorbatos y aquellos que se acercan a través de la solución (Calace et al., 2001). El modelo que explicó el comportamiento de los datos de sorción de Zn en todas las muestras fue el de Langmuir; esto ha sido reportado por diversos autores (Udo et al., 1970; Shuman, 1975; Pulford, 1986; <sup>1</sup>Basta y Tabatabai, 1992; Guadalix y Pardo, 1995; Shuman, 1999; Adhikari y Singh, 2003).

El comportamiento lineal de la sorción de Cd ha sido descrito por otros autores (Gray et al., 1998; Ramachandran y D'Souza, 1999), reportando que la linealidad es

indicativa de un coeficiente de distribución constante entre el sustrato y el soluto (Gray et al., 1998).

La fitodisponibilidad y toxicidad potencial del Cu, Pb, Zn y Cd es controlada por los fenómenos de sorción –desorción en las superficies coloidales del suelo (Gray et al., 1998) y las formas químicas en las que se encuentran presentes en el suelo (Agbenin y Atin, 2003).

A baja concentración, el Cu se encontraría formando complejos con los sitios más fuertes de la materia orgánica (Sanders y McGrath, 1988). Por lo tanto, los AH promueven la sorción del metal en los suelos, y dado que éstos se ligan a las superficies coloidales del suelo, no son fácilmente lixiviados (Mackowiak et al., 2001), ya que forma complejos de esfera interna con los ligandos de los AH arreglados en un plano cuadrado (distorsión octaédrica) alrededor del ión central (simetría tetragonal) (Senesi et al., 1989). La retención del Cu (y otros metales) por los ácidos fúlvicos solubles y los ácidos húmicos ha sido reportada por otros autores (Harter, 1983; Sukreeyapongse et al., 2002). Asimismo se ha reportado que a bajas concentraciones (suelos no contaminados) el Cu se encuentra específicamente adsorbido en las superficies coloidales del suelo. Dos mecanismos de adsorción operan: uno en condiciones ácidas, relacionado con los sitios de baja afinidad de las arcillas minerales con cargas permanentes; por ejemplo, intercambio iónico o adsorción no específica, y otro en condiciones neutras y alcalinas, asociado con la formación de especies hidrolizadas y complejos orgánicos (Atanassova, 1995; Atanassova y Okasaki, 1997). Los mecanismos de adsorción específica son generalmente más dependientes del pH que los mecanismos electrostáticos no específicos (Cavallaro y McBride, 1984). Para el caso de las muestras analizadas en este trabajo se esperaría que el primer mecanismo fuera el responsable de la sorción de Cu en S, ya que este presenta un pH moderadamente ácido (Tabla 8). Sin embargo, los reportes hechos sobre los mecanismos de retención del Cu, presentan controversias, así por ejemplo, se ha concluido que el mecanismo que controla la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución a pHs ácidos es la adsorción específica en las superficies de óxidos y posiblemente las reacciones de nucleación; otros investigadores reportaron que tanto la fisisorción (adsorción no específica) y la quimisorción (adsorción específica) están involucrados en la retención de Cu en algunos complejos hidroxi-arcillas del suelo;

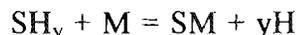
mientras que, otros concluyen que el intercambio catiónico es el mecanismo dominante en la retención de Cu (Agbenin y Atin, 2003). Se pudiera sugerir que la adsorción en las tres últimas concentraciones empleadas, ocurre en sitios de baja energía, ya que hay reportes que señalan la ocurrencia de este proceso si la adición de Cu excede los 100 mg kg<sup>-1</sup> (Atanassova, 1995).

Al igual que en el Cu, se ha sugerido que existen por lo menos dos formas de sorción metálica para el Pb: una a baja concentración que representa al Pb específicamente adsorbido en superficies de alta energía con una constante de disociación baja; mientras que, el otro a una concentración metálica alta, es indicativo de una unión del Pb a sitios de baja energía con una constante de disociación alta o precipitación (Adhikari y Singh, 2003). El comportamiento de sorción del Pb se caracteriza inicialmente por una reacción rápida (78% de sorción en los primeros minutos) seguida de una más lenta (horas siguientes). La reacción rápida corresponde a una adsorción vía atracción electrostática y/o una complejación de esfera interna con grupos funcionales presentes en los componentes del suelo. Hay diversas razones por las cuales se da la reacción lenta, tales como: difusión lenta inter-partícula en los poros de los minerales y de la materia orgánica, sorción en sitios que tienen gran energía de activación y formación de precipitados en superficies que tienen baja capacidad de sorción (Strawn y Sparks, 2000).

De manera general, tanto las propiedades del suelo como la composición de la solución determinan la dinámica del equilibrio entre el Cd en solución y el que se encuentra en la fase sólida. La interacción del Cd con las partículas incluye: la adsorción del ión en la superficie, intercambio iónico con las arcillas minerales, ligado materia orgánica o adsorción por complejos ligando-metal. Todas estas interacciones están controladas por el pH de la solución y la fuerza iónica, naturaleza de las especies metálicas, catión dominante y ligandos orgánicos e inorgánicos presentes en la solución del suelo. Así la sorción de Cd por el suelo depende de la naturaleza química de la especie metálica presente en la solución y la naturaleza de los constituyentes minerales del suelo. Probablemente estas interacciones también determinan la biodisponibilidad y/o transporte de los metales en el suelo (Naidu et al., 1997).

El Cd puede ser retenido por reacciones tanto de precipitación como de adsorción; la precipitación es el proceso importante en presencia de aniones como  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$  y  $PO_4^{3-}$  y cuando la concentración del ión contaminante es alta. De hecho, la sorción del Cd en la superficie mineral puede presentarse por procesos específicos como por no específicos (Naidu et al., 1997). Tanto el suelo como las mezclas de suelo, presentaron una alta capacidad de sorción de Cd (Fig. 34), de hecho el suelo que se estudió en este trabajo, está dominado por cargas permanentes, presentando una carga negativa neta y por lo tanto una alta capacidad de sorción del ión metálico.

Para describir el comportamiento del Cd en el sistema suelo-Cd, algunos investigadores han llegado a usar un modelo que involucra la competencia entre el catión metálico (M) y los protones de los sitios reactivos ( $SH_y$ ) en el suelo (Lamy et al., 1993):



donde las cargas son omitidas para simplificar. La constante de equilibrio global,  $K_s$ , está dada por (Lamy et al., 1993):

$$K_s = [SM] \times [H]^y / [SH_y] \times [M]$$

donde  $[SH_y]$  es el número total de sitios complejantes libres por unidad de masa de suelo;  $[SM]$  es la concentración de Cd sorbido por el suelo;  $[M]$  es la concentración de Cd libre en solución; y  $y$  representa el número de protones liberados por catión metálico sorbido por el suelo.

### 9.3.1.6. Conclusiones

La sorción de Cu, Pb y Zn fue más alta en las mezclas de suelo que en el suelo sin acondicionar, por lo que probablemente la materia orgánica añadida a través de la composta y el lodo residual permitió incrementar la capacidad del suelo para sorber estos metales; por lo tanto, el incremento de la materia orgánica soluble no afectó en la capacidad de sorción del suelo. La importancia de la materia orgánica en la sorción metálica quedó denotada con los coeficientes de correlación encontrados entre los

grupos funcionales de la materia orgánica soluble y ácidos húmicos con las constantes de las isotermas de sorción, siendo principalmente, los grupos funcionales identificados como amidas, fenoles y carboxilos los capaces de interactuar con los metales.

El pH es la principal propiedad que afecta la sorción de Cu, Cd y Zn en el suelo, al igual que la materia orgánica para el caso del Cu.

Las ecuaciones de sorción de Freundlich y Langmuir pueden ser usadas para describir el comportamiento de sorción del cobre y zinc; la de Freundlich y, principalmente, la lineal para el Pb; mientras que el modelo lineal es el que explica el comportamiento de sorción de Cd.

## 9.3.2. Sistema bimetálico

### 9.3.2.1. Sorción de Cu en sistema competitivo

Al comparar la concentración de Cu sorbida en los diferentes sistemas en competencia (Cs) con Cd, Pb o Zn, se observó que el orden de sorción en S fue Cu-Cd > Cu-Zn > Cu-Pb (Fig. 35a). En cuanto a los biosólidos no hubo diferencias en la cantidad de Cu sorbido en los diferentes Cs (Fig. 35b y 35c), por lo que el proceso de composteo no modificó el comportamiento de sorción; asimismo, al ser acondicionado el suelo con los residuos orgánicos, el patrón de sorción se unificó; es decir, la sorción de Cu fue la misma no importando la especie metálica en competencia (Fig. 35d y 35e).

#### 9.3.2.1.1. Competencia con Cd

De manera general, en el sistema metálico competitivo de Cu-Cd, todas las muestras presentaron una sorción de Cu similar (Fig. 36); sin embargo se observaron diferencias en el comportamiento lineal de sorción en función de la concentración metálica inicial y el sustrato; así tanto S como CLr presentaron linealidad en un intervalo de 2-25 mg kg<sup>-1</sup> de Cu y 1-8 mg kg<sup>-1</sup> de Cd adicionados, S-CLr en 2-13 mg kg<sup>-1</sup> de Cu y 1-6 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, S-Lr en 2-7 mg kg<sup>-1</sup> de Cu y 1-3 mg kg<sup>-1</sup> de Cd y finalmente Lr en 2-4 mg kg<sup>-1</sup> de Cu y 1-1.5 mg kg<sup>-1</sup> de Cd (Anexo 5); por lo tanto la concentración metálica en equilibrio fue diferente en las muestras (Fig. 36).

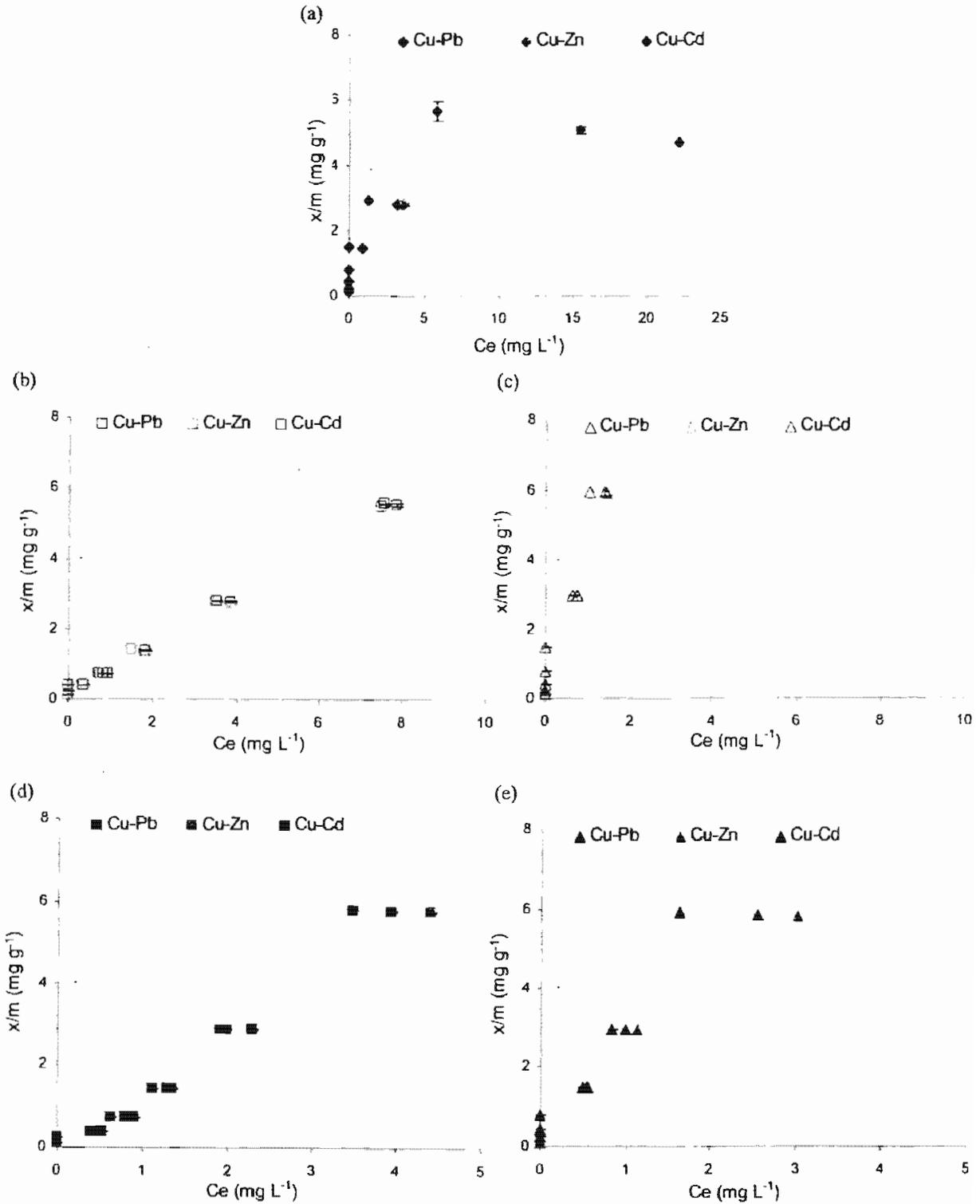
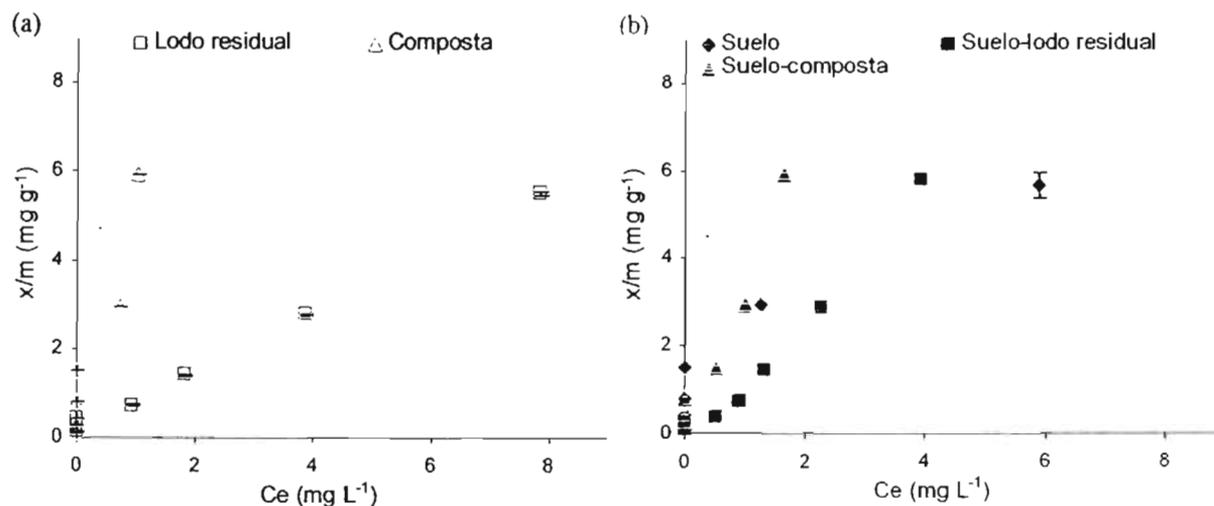


Figura 35. Sorción de Cu bajo sistemas de sorción metálica competitiva; (a) suelo, (b) lodo residual; (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.



**Figura 36.** Sorción de Cu en suelo bajo sistema metálico competitivo de Cu-Cd, (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.

Comparando el sistema Cs con el de sorción metálica simple (Ss) se observó, que para el caso de S y Lr la sorción de Cu incrementó en Cs respecto a Ss; dicho incremento se presentó a partir de la adición de  $>50$  mg L<sup>-1</sup> de Cu (Fig. 37a y 37b). En contraste, la sorción de Cu no se modificó por la presencia o ausencia de Cd en CLr, S-Lr y S-CLr (Figs. 37c-e).

#### 9.3.2.1.2. Competencia con Pb

La sorción de Cu en Cs bajo Cu-Pb presentó el siguiente orden creciente:  $S < Lr < S-Lr \approx S-CLr \approx CLr$ ; siguiendo un comportamiento lineal ( $R^2 = 0.95$ ), a excepción de S (Fig. 38a y 38b).

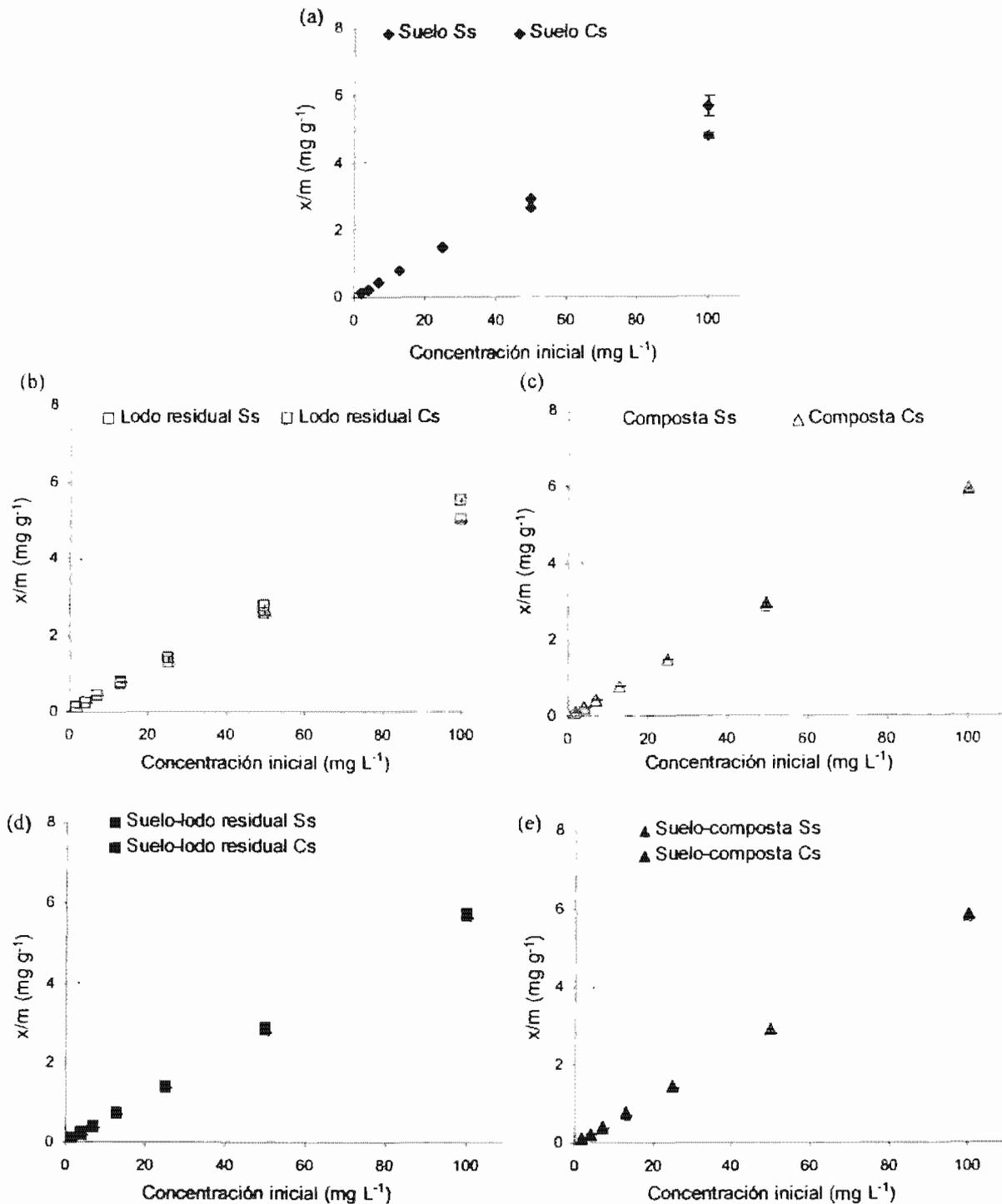
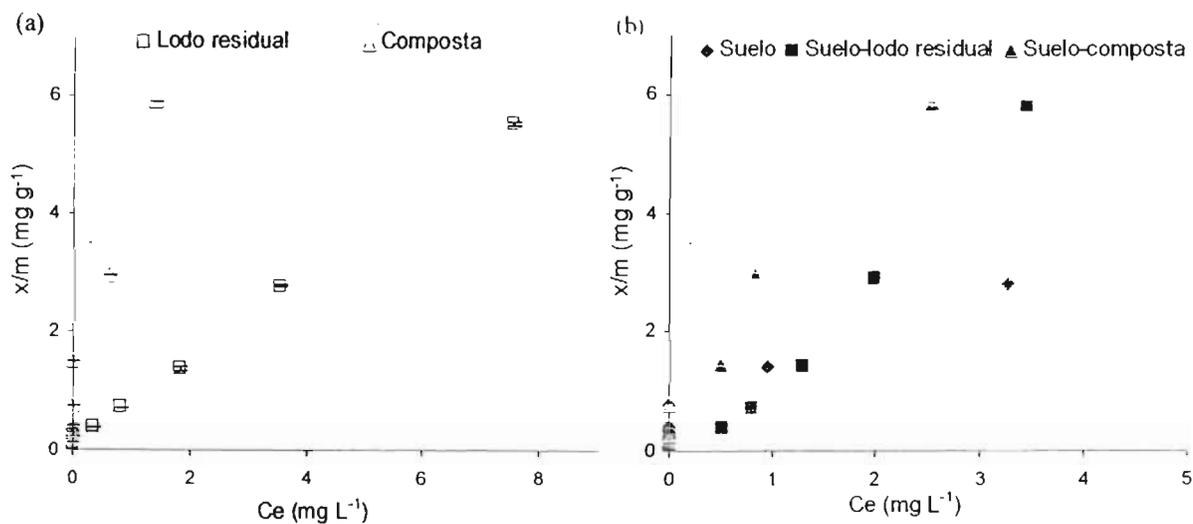


Figura 37. Sorción de Cu bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Cu-Cd; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.



**Figura 38.** Sorción de Cu bajo sistema metálico competitivo de Cu-Pb; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual, y suelo-composta

A diferencia del sistema Cu-Cd, la sorción de Cu en S bajo Cu-Pb fue similar a la obtenida en Ss (Fig. 40a); por lo que la presencia de Pb no modificó la sorción del metal. La sorción de Cu en Lr, CLr, S-Lr y S-CLr en el sistema de competencia con Pb, presentó el mismo comportamiento que el obtenido en la competencia con Cd (Figs, 37b-e y 39b-e).

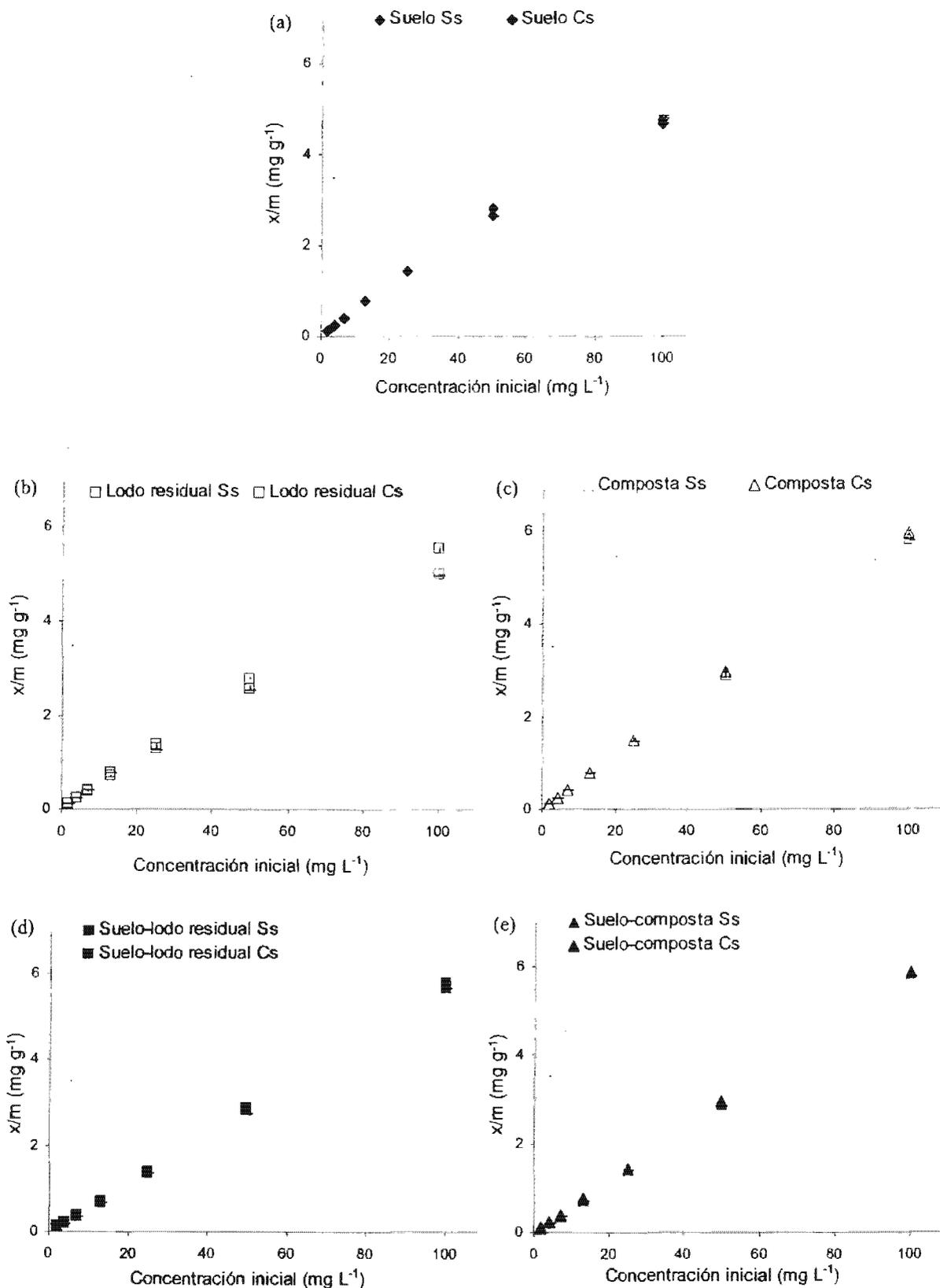
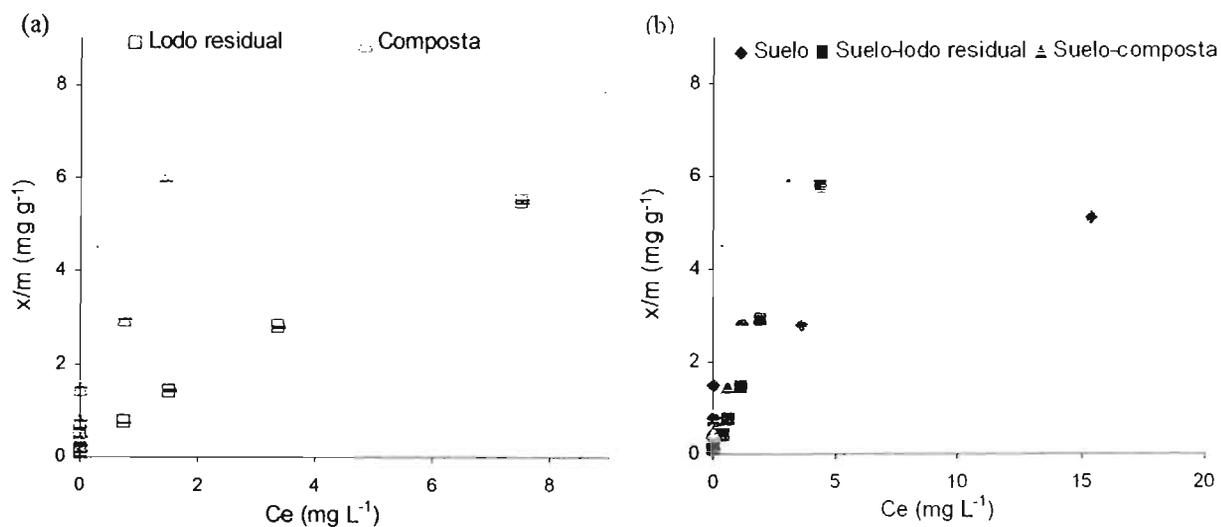


Figura 39. Sorción de Cu bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Cu-Pb; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.

### 9.3.2.1.3. Competencia con Zn

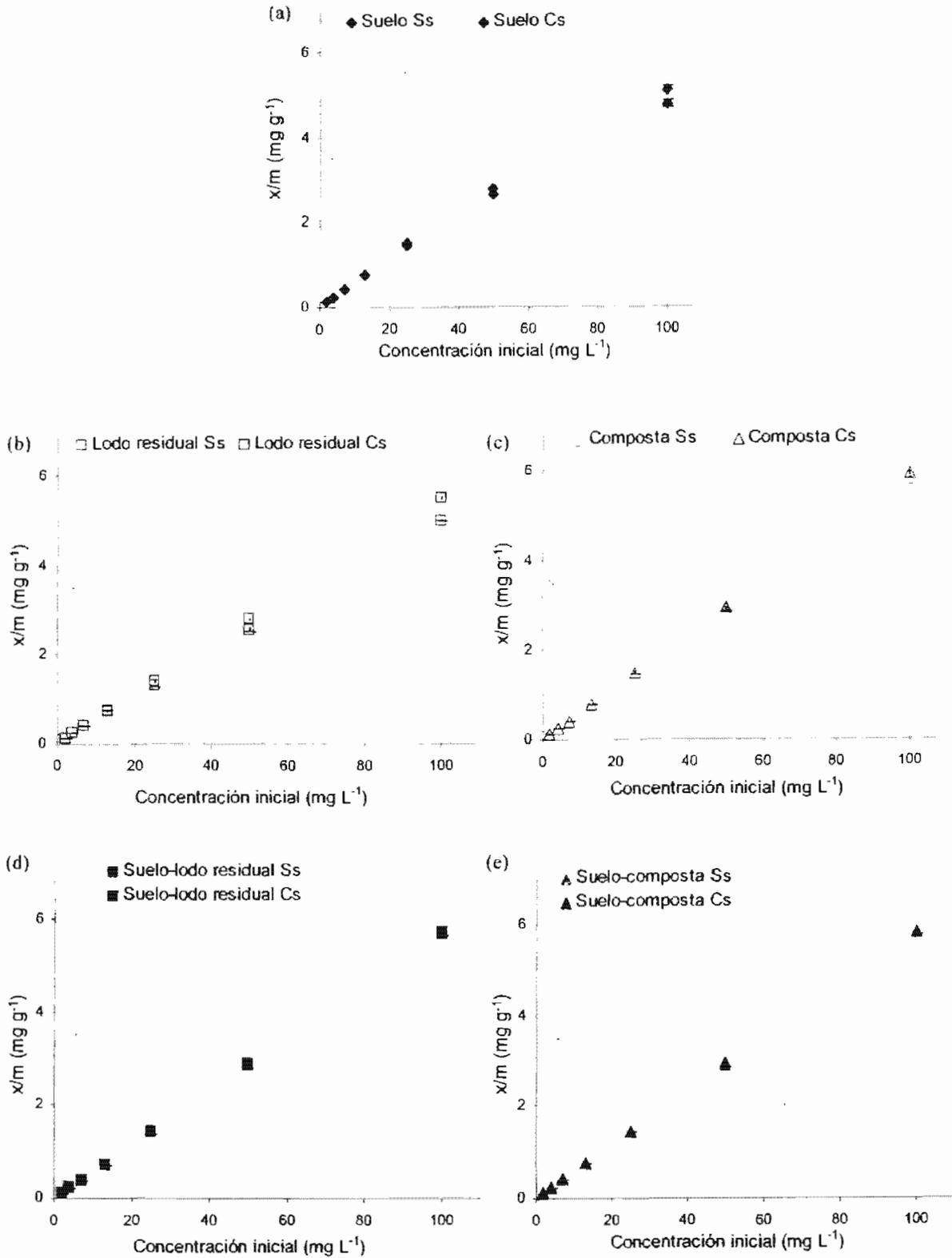
Al igual que en el sistema Cu-Cd, la sorción de Cu en el sistema Cu-Zn no fue afectada por la adición de Zn, de manera que su sorción fue similar en todas en las muestras, siguiendo un comportamiento lineal ( $R^2 > 0.94$ ) a excepción de S (Fig. 40a y 40b).



**Figura 40.** Sorción de Cu bajo sistema metálico competitivo de Cu-Zn; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta

El suelo y Lr presentaron menor capacidad de sorción de Cu en el sistema Ss respecto a Cs, mientras que en el resto de las muestras se observó un comportamiento de sorción similar (Fig. 41).

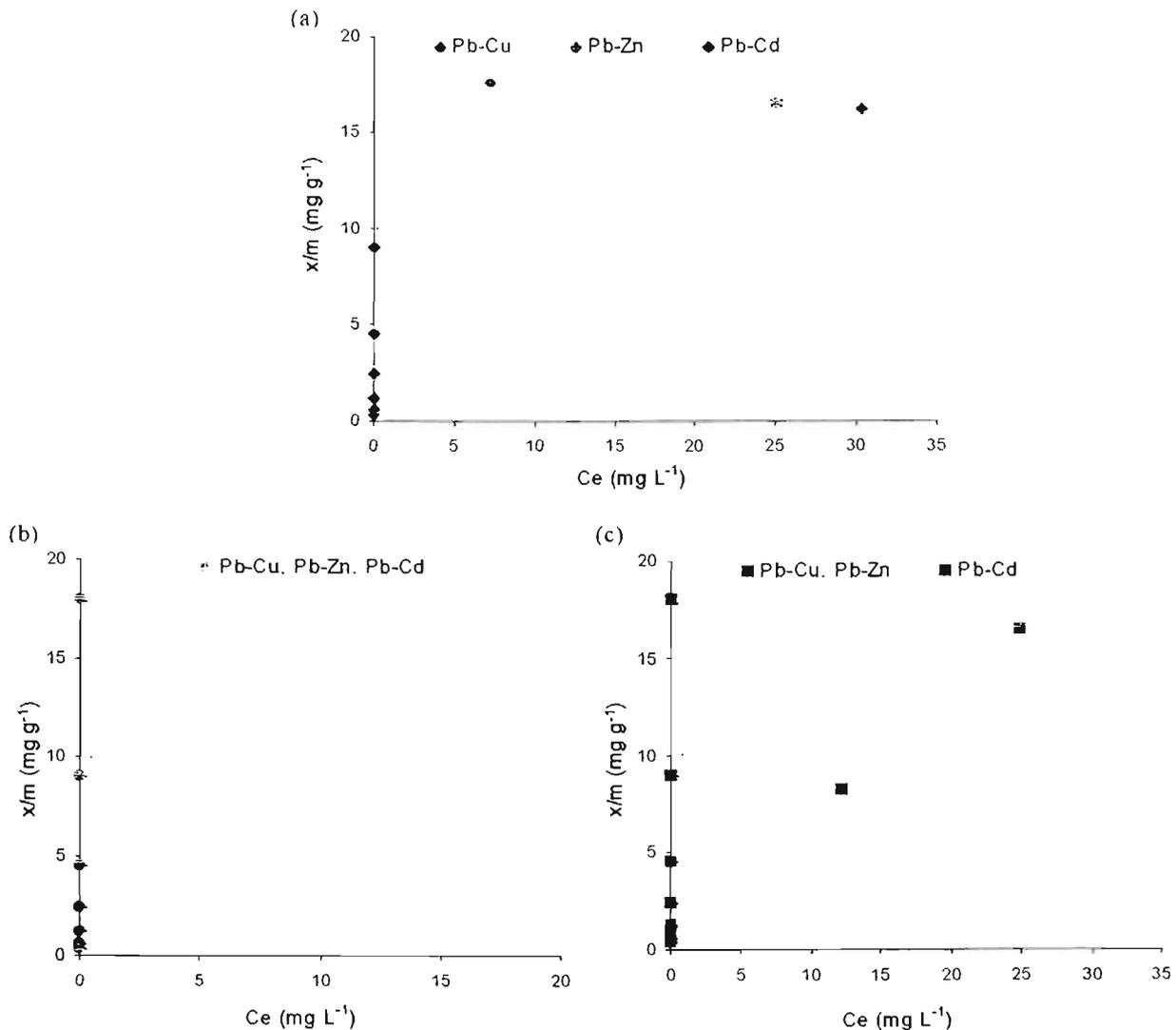
Al adicionar una concentración de  $\text{Cu} > 25 \text{ mg L}^{-1}$  y de  $\text{Zn} > 75 \text{ mg L}^{-1}$ , la sorción de Cu en S y Lr bajo Cs fue ligeramente mayor que en Ss (Fig. 41a, 41b); mientras que, CLr, S-Lr y S-CLr mostraron un comportamiento similar de manera que, la sorción de Cu no se modificó por la presencia de Zn (Figs. 41c-e).



**Figura 41.** Sorción de Cu bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Cu-Zn; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.

### 9.3.2.2. Sorción de Pb en sistema competitivo

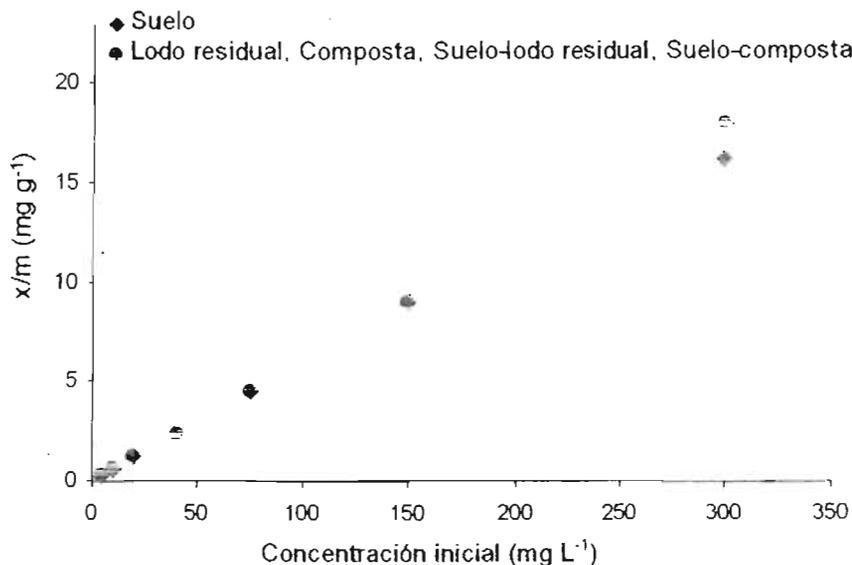
La sorción de Pb en S, fue mayor en presencia de Cd; mientras que, con la presencia de Cu y Zn fue similar (Fig. 42a). Con lo que respecta a Lr, CLr y S-CLr, la sorción de Pb no se modificó por la presencia de Cu, Zn o Cd (Fig. 42b), mientras que en S-Lr fue ligeramente mayor en los sistemas Pb-cu y Pb-Zn (Fig. 42c).



**Figura 42.** Sorción de Pb bajo sistemas de sorción metálica competitiva; (a) suelo, (b) lodo residual, composta y suelo-composta, (c) suelo-lodo residual.

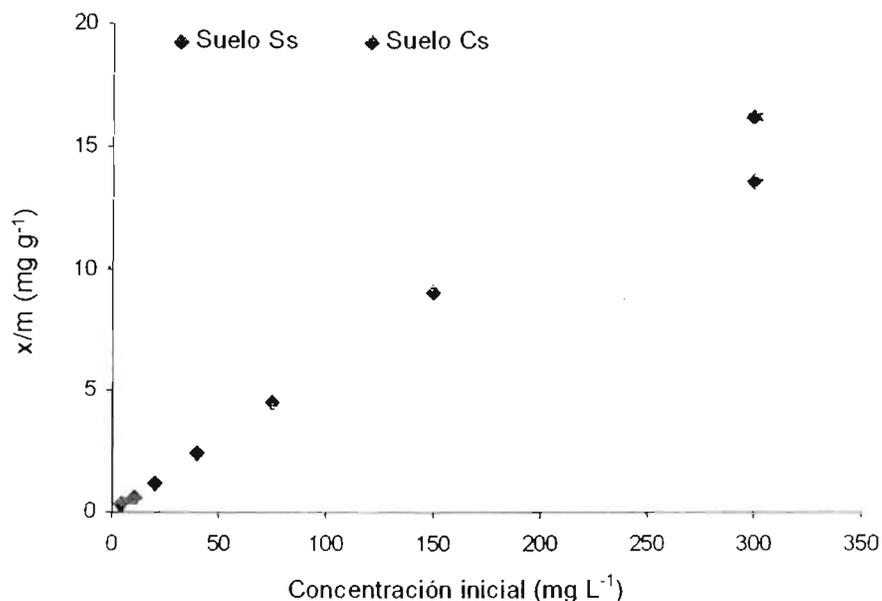
### 9.3.2.2.1. Competencia con Cu

Bajo el sistema en competencia Cu-Pb, la sorción de Pb fue menor para S; mientras que para los biosólidos y mezclas de suelo, la sorción fue la misma y de manera lineal respecto a la concentración inicial ( $R^2 = 1$ ) (Fig. 43, Anexo 6).



**Figura 43.** Sorción de Pb bajo sistema metálico competitivo de Pb-Cu respecto a la concentración inicial en suelo, lodo residual, composta, suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.

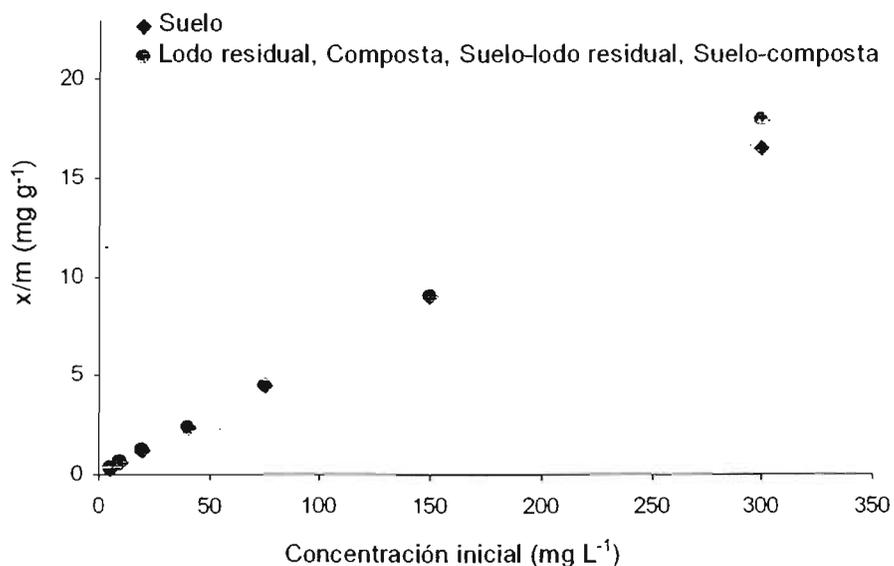
La sorción de Pb en Lr, CLr, S-Lr y S-CLr no se modificó por la adición de Cu, de manera que su sorción en el sistema Ss y Cs fue la misma (Anexo 6). Al adicionar al suelo concentraciones altas tanto de Pb ( $>150 \text{ mg L}^{-1}$ ) como de Cu ( $> 50 \text{ mg L}^{-1}$ ), la sorción de Pb en S fue mayor en el sistema Cs que Ss (Fig. 44).



**Figura 44.** Sorción de Pb en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Pb-Cu.

#### 9.3.2.2.2. Competencia con Zn

En un intervalo de concentración inicial de 5 – 150 mg L<sup>-1</sup> de Zn y Pb, la sorción de Pb en todas las muestras fue similar; sin embargo, por arriba de los 150 mg L<sup>-1</sup> la capacidad de sorción de S disminuyó (Fig. 45).



**Figura 45.** Sorción de Pb en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual, y suelo-composta bajo sistema metálico competitivo de Pb-Zn.

Comparando el sistema Ss y Cs se observó que la sorción de Pb en S fue menor en Ss (Fig. 46). Tanto los biosólidos como mezclas de suelo presentaron el mismo comportamiento en ambos sistemas (Anexo 6).

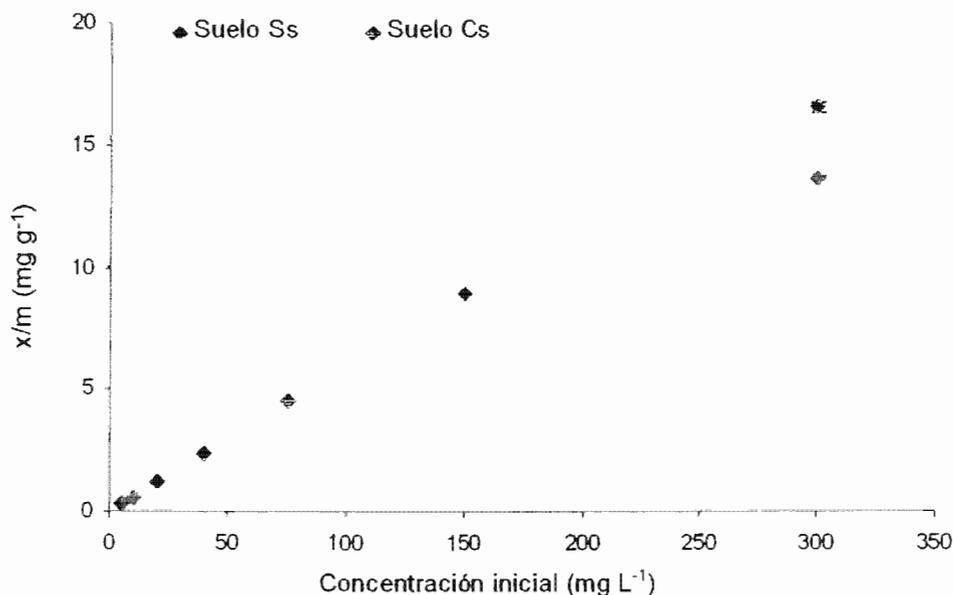
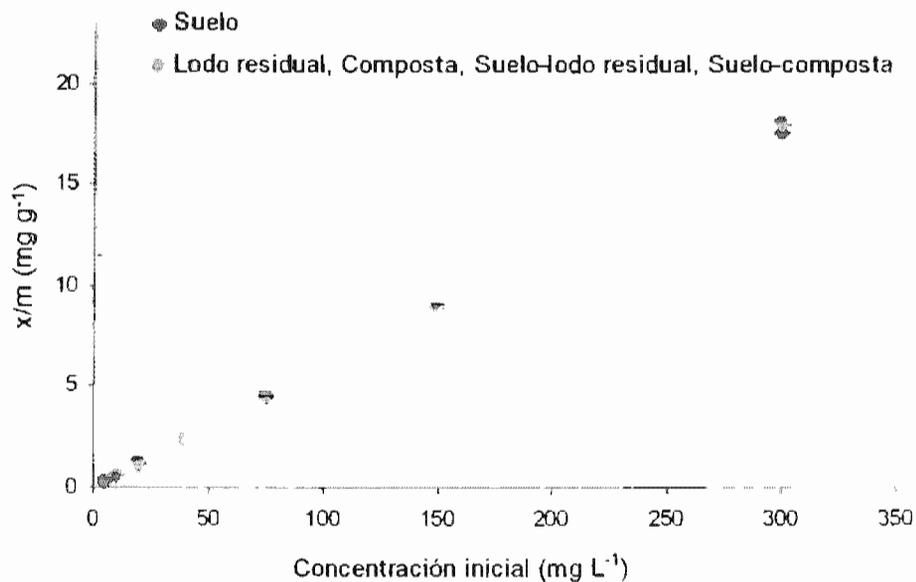


Figura 46. Sorción de Pb en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Pb-Zn.

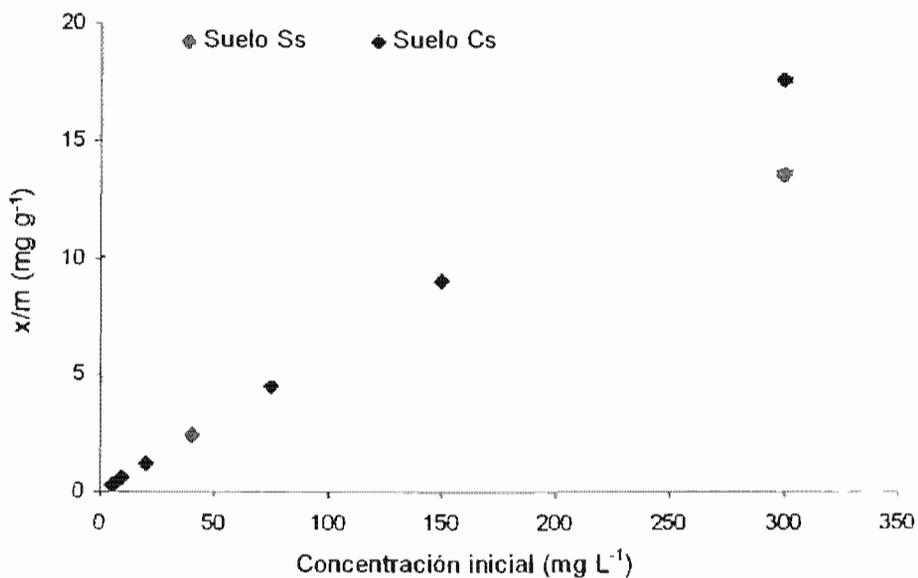
### 9.3.2.2.3. Competencia con Cd

La sorción de Pb en el sistema Pb-Cd fue la misma para todas las muestras, presentándose un comportamiento lineal respecto a la concentración inicial ( $R^2 = 1$ ) (Fig. 47).

La concentración de Pb sorbida en S se favoreció por la presencia de Cd (Fig. 48); mientras que en Lr, CLr, S-Lr y S-CLr no se presentó una sorción diferente por la presencia o ausencia de Cd.



**Figura 47.** Sorción de Pb en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual, y suelo-composta bajo sistema metálico competitivo de Pb-Cd.



**Figura 48.** Sorción de Pb en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Pb-Cd.

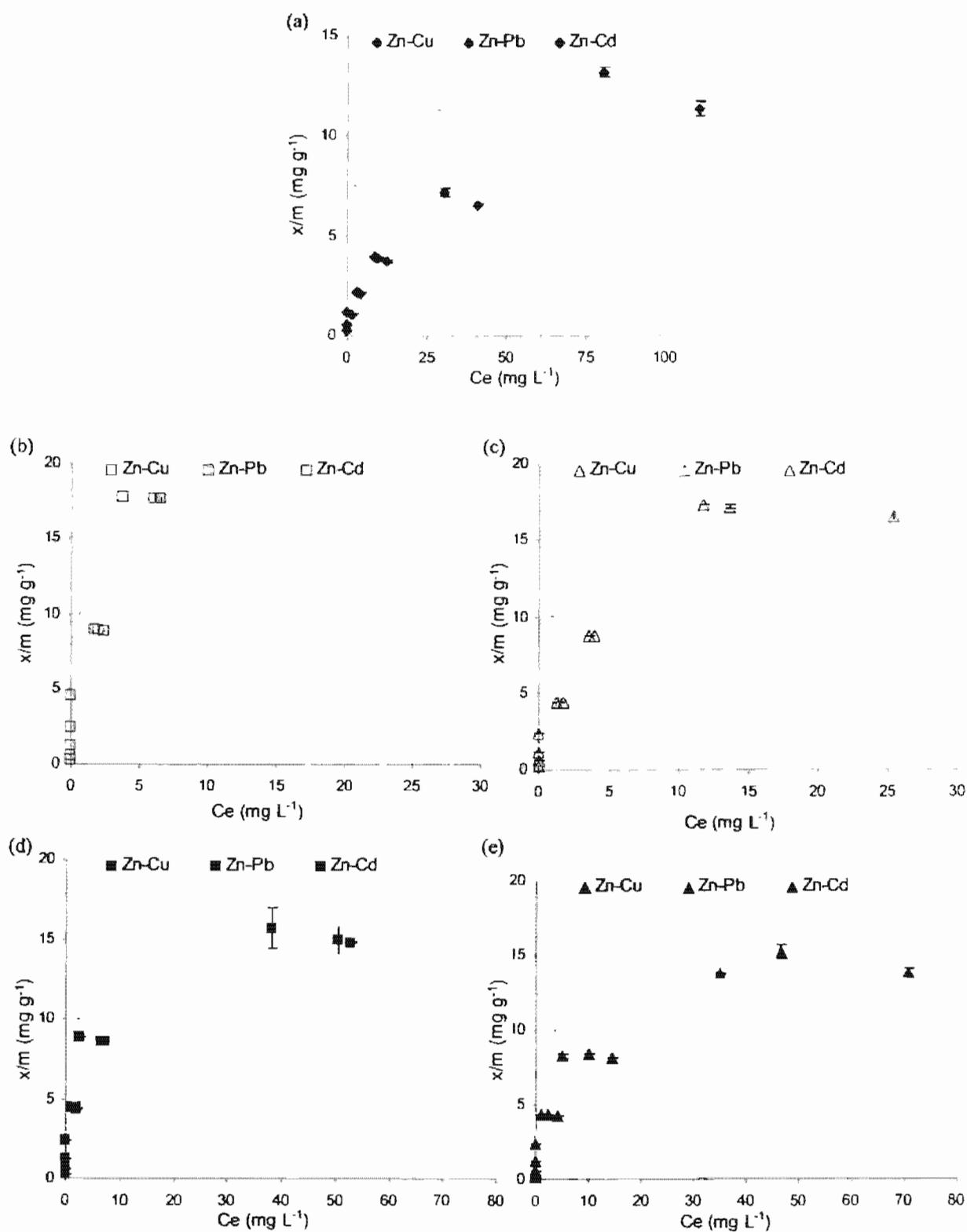
### 9.3.2.3. Sorción de Zn en sistema competitivo

La sorción de Zn en los sistemas en competencia con Cu, Pb y Zn fue diferente según el metal presente y la muestra. Para el caso de S, la menor capacidad de sorción se presentó en el sistema Zn-Pb, mientras que en el Zn-Cu y Zn-Cd fue la misma (Fig. 49a); en cuanto a Lr el comportamiento fue el mismo en los tres sistemas (Fig. 49b); en CLr se observó ligeramente menor sorción en presencia de Cu (Fig. 49c); por el contrario, en S-Lr y S-CLr fue ligeramente mayor en competencia con Cd (Fig. 49d y 49e).

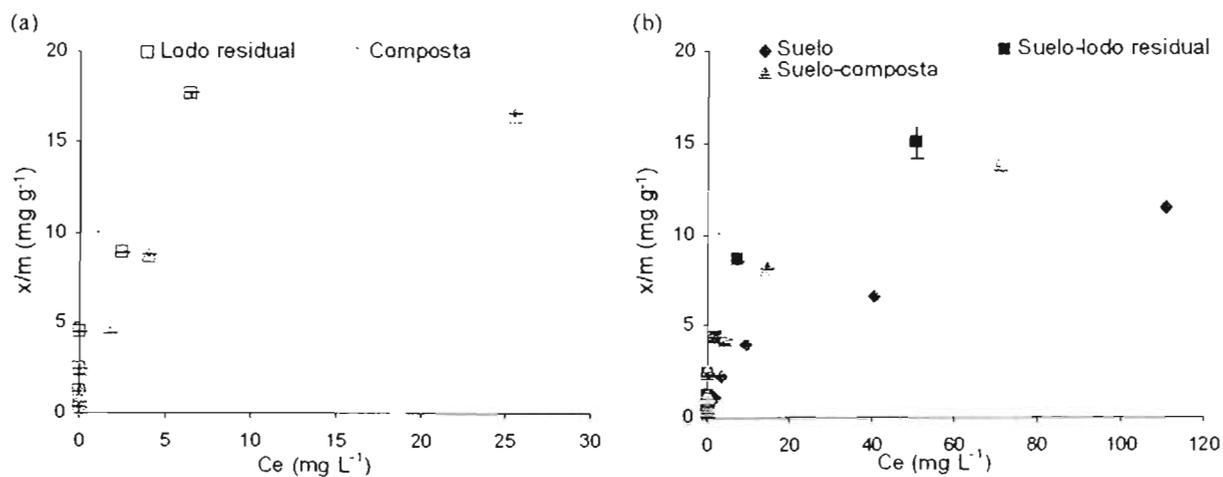
#### 9.3.2.3.1. Competencia con Cu

Comprando los tipos de biosólidos, así como las mezclas de suelo, se observó que el proceso de composteo disminuyó la capacidad de sorción de Zn; de manera que, S-Lr y Lr presentaron mayor concentración de Zn sorbido que S-CLr y CLr respectivamente (Fig. 50 a y 50b); estas diferencias se presentaron por arriba de los 75 mg L<sup>-1</sup> de Zn y 13 mg L<sup>-1</sup> de Cu. El suelo presentó la menor capacidad de sorción de Zn (Fig. 50b).

Comparando los sistemas evaluados (Cs vs Ss), se observó que la sorción de Zn en las muestras fue mayor en Cs que en Ss; de manera que, la presencia de Cu no interfirió en la sorción del metal en los diferentes sustratos. Cuando se agregaron bajas concentraciones de Cu y Zn en el sistema Cs (Cu < 25 mg L<sup>-1</sup>; Zn < 75 mg L<sup>-1</sup>), la concentración de Zn sorbido fue la misma que en el sistema Ss, sin embargo al aumentar la concentración de ambos metales, se favoreció la sorción de Zn bajo condiciones de competencia con Cu (Fig. 51).



**Figura 49.** Sorción de Zn bajo sistemas de sorción metálica competitiva; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.

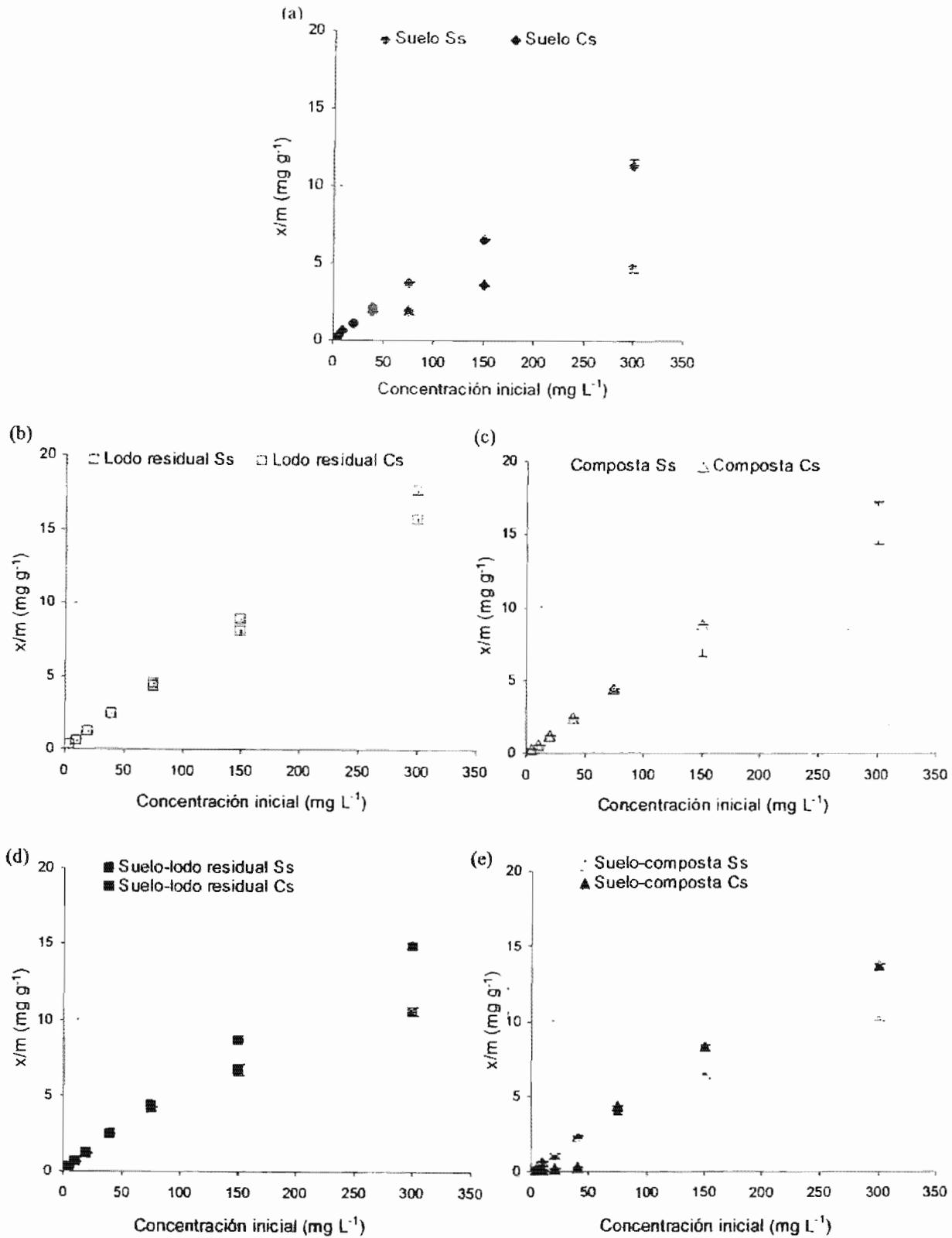


**Figura 50.** Sorción de Zn bajo sistema metálico competitivo de Zn-Cu; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.

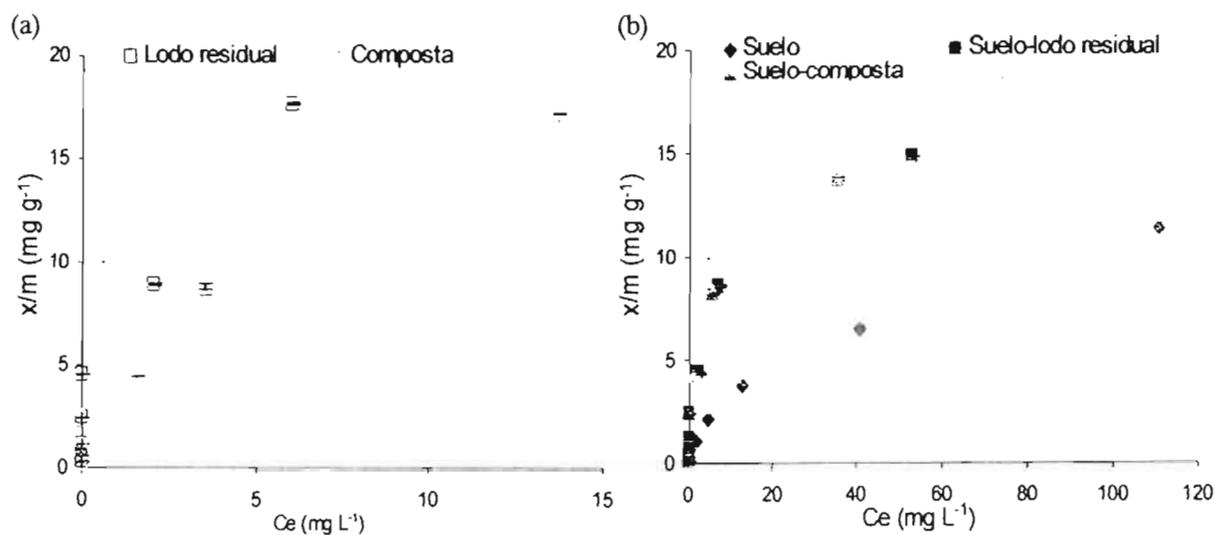
#### 9.3.2.3.2. Competencia con Pb

Al igual que en el sistema Zn-Cu, la sorción de Zn en el sistema Zn-Pb, fue mayor en S-Lr y S-CLr; en Lr y CLr esta diferencia no fue tan marcada; asimismo la menor capacidad de sorción se presentó en S (Fig. 52).

Con lo que respecta a la concentración de Zn sorbida en Cs y Ss, se observó que todas las muestras presentaron mayor capacidad de sorción en Cs, siendo más marcado para S (Fig. 53).



**Figura 51.** Sorción de Zn en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Zn-Cu; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.

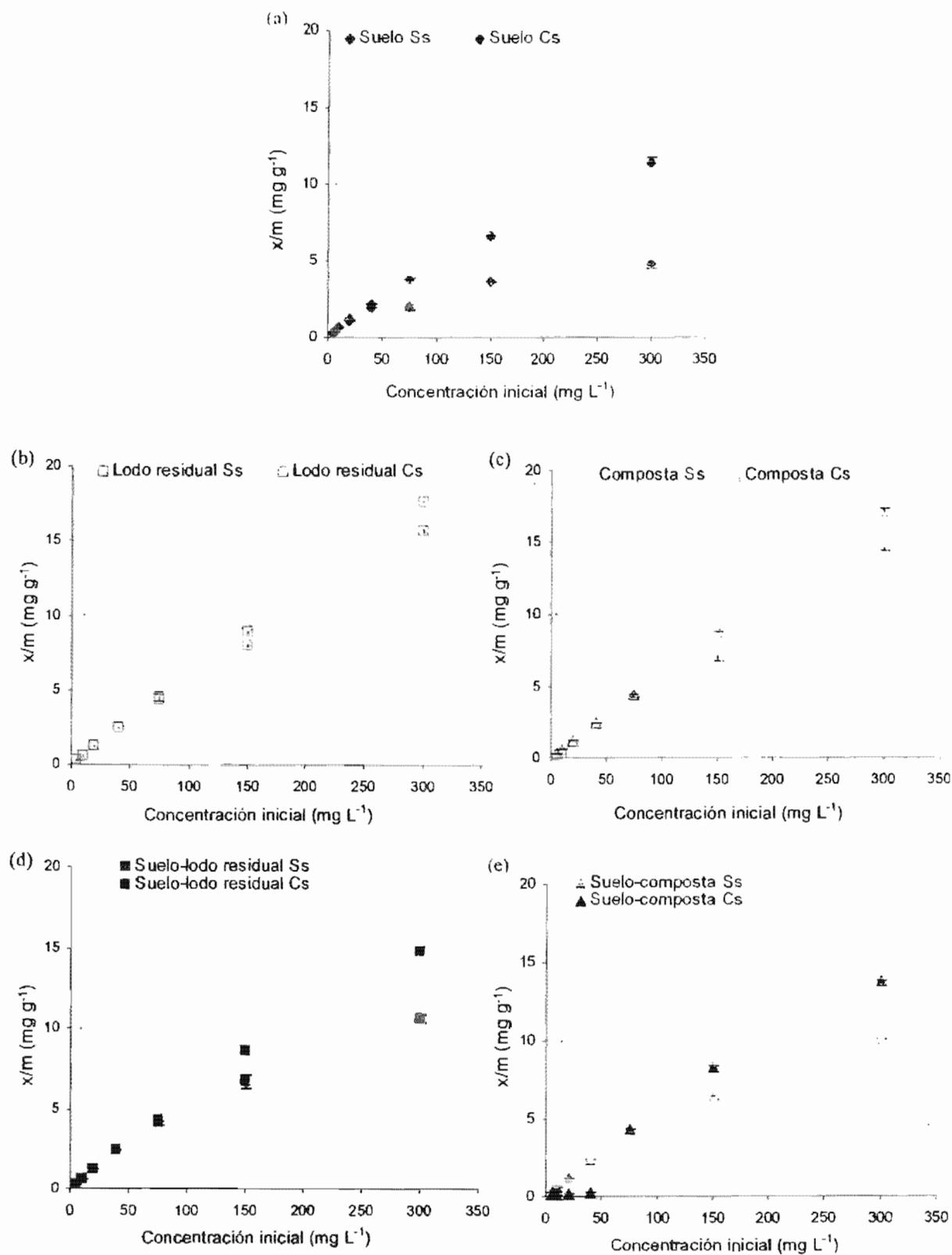


**Figura 52.** Sorción de Zn bajo sistema metálico competitivo de Zn-Pb; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta.

### 9.3.2.3.3. Competencia con Cd

Al igual que en Zn-Cu y Zn-Pb, la sorción de Zn en el sistema Zn-Cd fue en el orden  $Lr \cong CLr > S-Lr \cong S-CLr > S$ ; la diferencia respecto a los otros sistemas Cs radicó en que en éste, la sorción de Zn fue más parecida entre las mezclas de suelos (Fig. 54).

El suelo presentó mayor sorción de Zn en el sistema Cs respecto a Ss en el intervalo de 75 – 300 mg L<sup>-1</sup> de Zn y 6 – 12 mg L<sup>-1</sup> de Cd (Fig. 55a). Con lo que respecta a los biosólidos, la diferencia en sorción entre Ss y Cs fue menor respecto a S-Lr y S-CLr (Figs. 55b, c, d, e).



**Figura 53.** Sorción de Zn en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Zn-Pb; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.

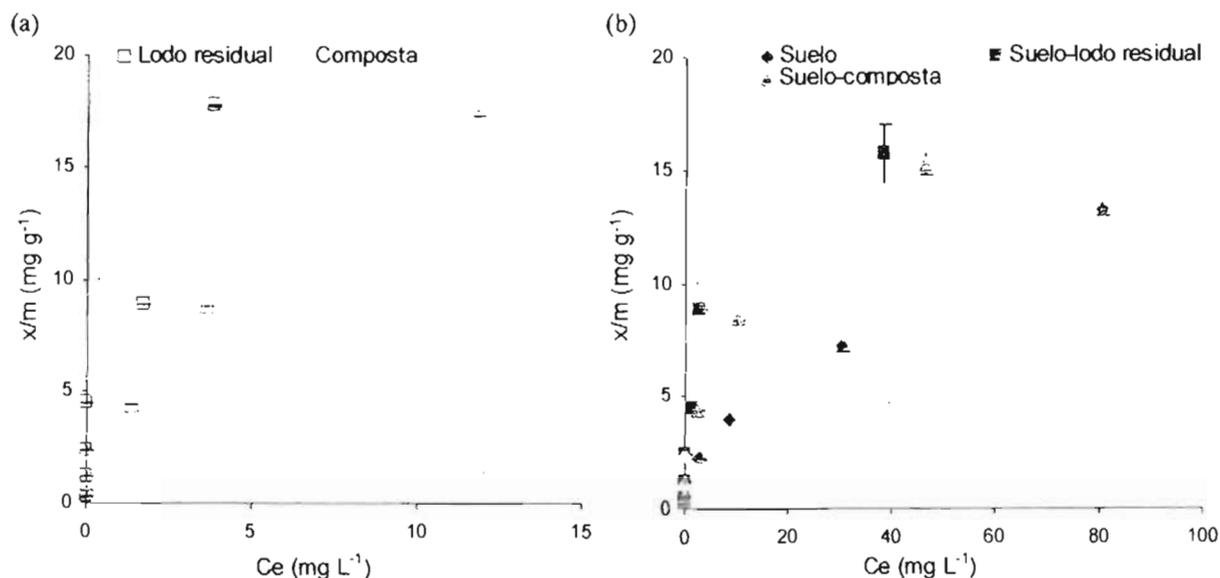
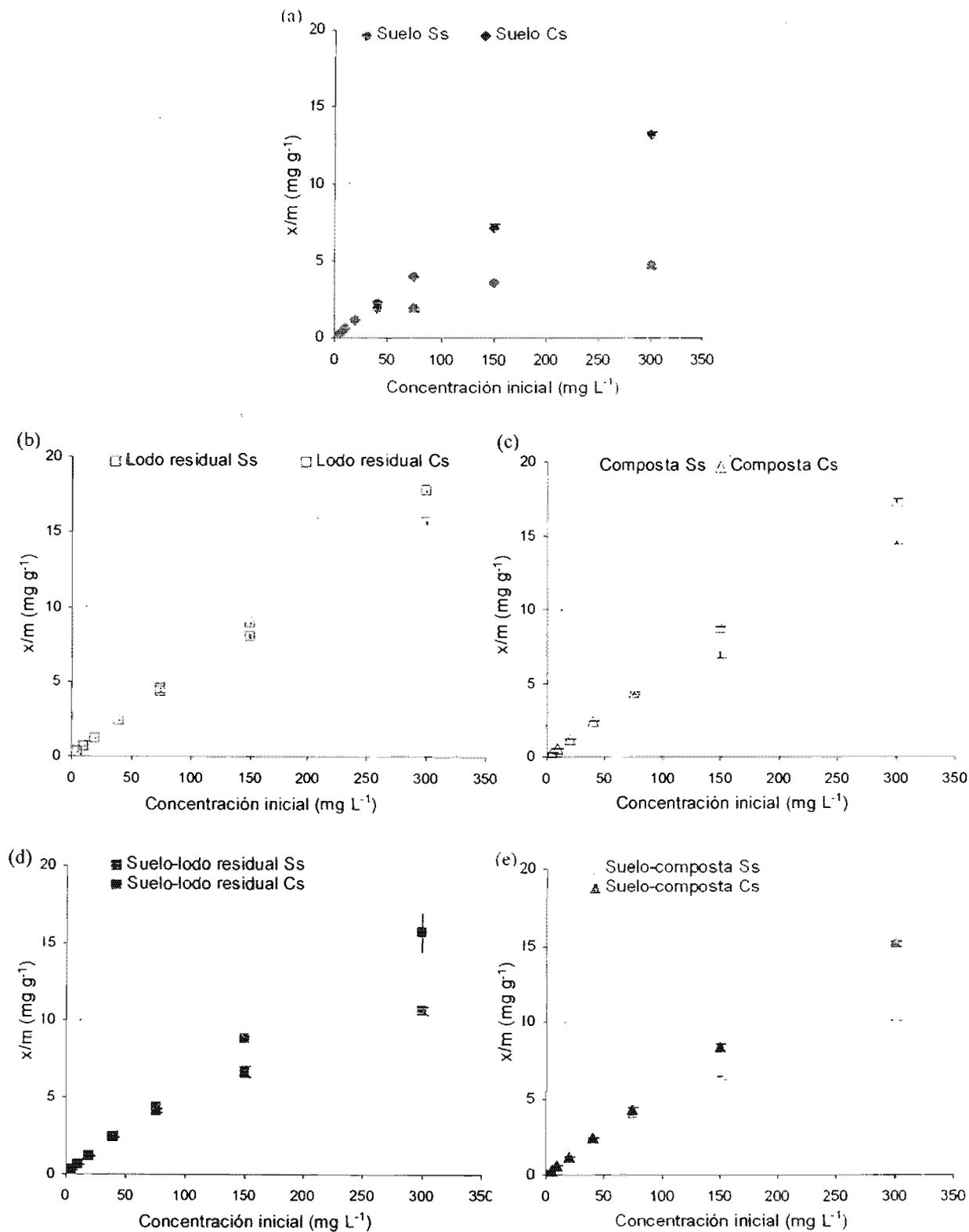


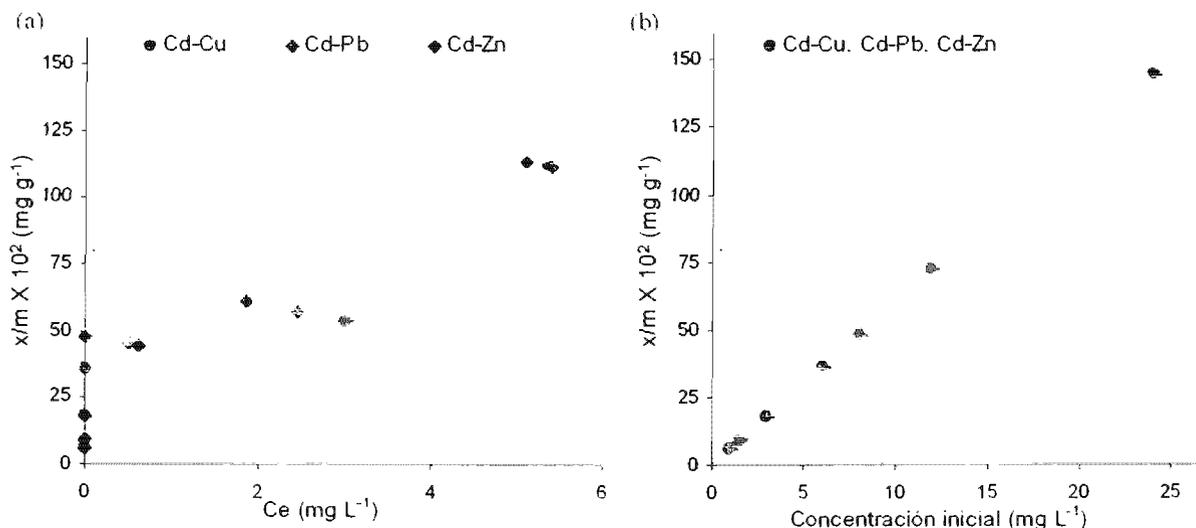
Figura 54. Sorción de Zn bajo sistema metálico competitivo de Zn-Cd; (a) lodo residual y composta, (b) suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta .

#### 9.3.2.4. Sorción de Cd en sistema competitivo

El comportamiento de sorción de Cd fue diferente en S respecto a los biosólidos y mezclas de suelo a una concentración  $> 6 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd; de manera que la concentración sorbida no fue la misma que la inicial por lo que se cuantificó Cd en la solución en equilibrio, el comportamiento de esto fue lineal bajo la ecuación  $y = 14.83x + 32.35$  ( $R^2 = 0.99$ ). En contraste Lr, CLr, S-Lr y S-CLr tuvieron linealidad en todo el intervalo de concentración inicial ( $0.5 - 12 \text{ mg L}^{-1}$ ) ( $R^2 = 1$ ) no importando el metal en competencia (Fig. 56, Anexo 8).



**Figura 55.** Sorción de Zn en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Zn-Cd; (a) suelo, (b) lodo residual, (c) composta, (d) suelo-lodo residual, (e) suelo-composta.



**Figura 56.** Sorción de Cd bajo sistemas de sorción metálica competitiva; (a) suelo, (b) lodo residual, suelo-lodo residual, suelo-composta.

#### 9.3.2.4.1. Competencia con Cu, Pb y Zn

Las muestras Lr, CLr, S-Lr y S-CLr presentaron un comportamiento lineal de sorción de Cd en todos los Cs (Cd-Cu, Cd-Pb y Cd-Zn) respecto a la concentración inicial ( $R^2 = 1$ ); mientras que S presentó menor concentración metálica sorbida (Anexo 8).

El suelo presentó una sorción bajo un modelo lineal bajo las siguientes ecuaciones:

$$\text{Cd-Cu: } y = 4.50x + 4.31 \quad (R^2 = 0.991)$$

$$\text{Cd-Pb: } y = 4.55x + 5.24 \quad (R^2 = 0.990)$$

$$\text{Cd-Zn: } y = 4.59x + 4.16 \quad (R^2 = 0.994)$$

Todas las muestras presentaron un comportamiento de sorción de Cd diferente en función de la presencia o ausencia de Cu, Pb o Zn, de manera que la sorción de éste fue mayor en Cs respecto a Ss (Fig. 57).

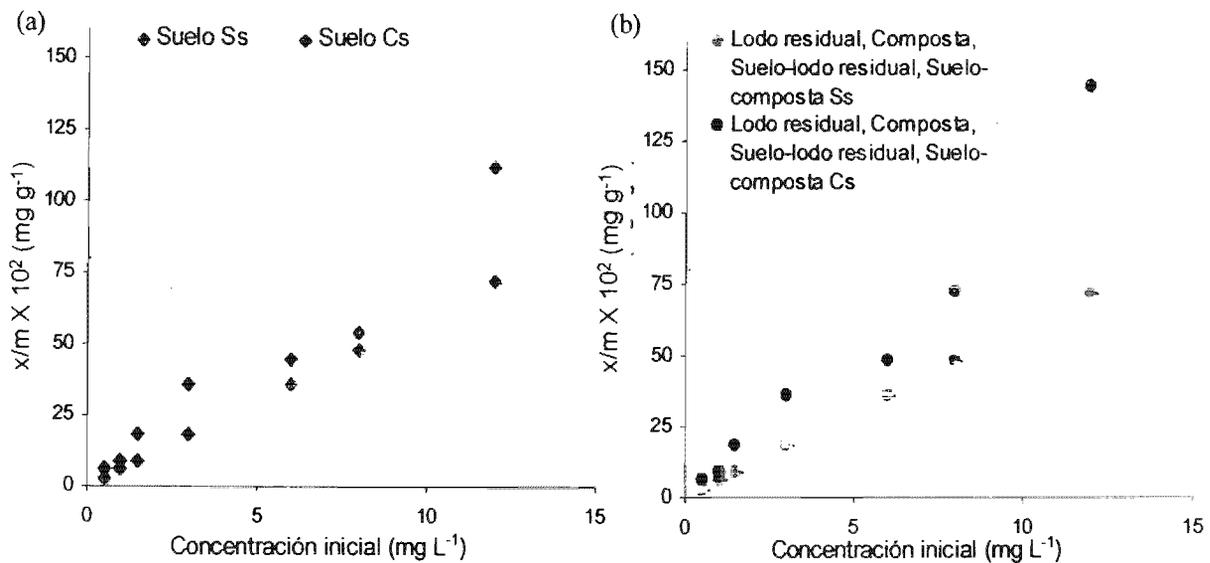


Figura 57. Sorción de Cd en suelo bajo un sistema de sorción metálica simple (Ss) y competitiva (Cs) Cd-Cu, Cd-Pb, Cd-Zn.

### 9.3.2.5. Discusión

De manera general, la sorción de Cu en Cs no fue modificada por la presencia de Cd, Pb o Zn, por lo que la afinidad de sorción del Cu respecto a los metales en competencia fue mayor. La preferencia de sorción de Cu sobre la de las otras especies metálicas ha sido reportada por varios autores (Gao et al., 1997, Kaschl et al., 2002).

Al comparar la concentración de Cu sorbida en los diferentes sistemas en competencia con Cd, Pb o Zn, se observó que el orden de sorción en S fue Cu-Cd > Cu-Zn > Cu-Pb. El proceso de composteo no modificó el comportamiento descrito anteriormente, de manera que en CLr no hubo diferencias en la cantidad de Cu sorbido en los diferentes Cs; asimismo, al ser acondicionado el suelo con los residuos orgánicos, el patrón de sorción se mantuvo; es decir, la sorción de Cu fue la misma no importando la especie metálica en competencia. El Cu es principalmente sorbido en sitios de alta afinidad específica de la materia orgánica y óxidos de Fe y Mn en presencia de grandes cantidades de Ca y/o otros iones metálicos ligados electrostáticamente (Zhu y Alva, 1993, Atanassova y Okazaki, 1997).

La complejación de los metales por ligandos orgánicos es uno de los mecanismos que controla la disponibilidad y movilidad de los metales; por lo que la MO puede ser un factor importante en la sorción de los metales (Gao et al., 1997; Calace et al., 2001).

Aproximadamente 91% del Cu es complejado, principalmente, en formas aniónicas y en grupos de bajo peso molecular como, pequeños péptidos y aminoácidos (Vulkan et al., 2002). Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular son productos naturales de los exudados de las raíces, secreciones microbianas y residuos en descomposición de plantas y animales (Gao et al., 2003). El intervalo de valores del peso molecular para los complejos de Cu sugiere que los ligandos orgánicos complejados con el ión metálico podrían contener entre 4 y 30 átomos de carbono, asumiendo un  $\text{Cu}^{2+}$  por complejo; si hay más de un ión en el complejo, los ligandos serán más pequeños. La composición de los complejos de Cu no se caracteriza por un ión central rodeado por ligandos, sino de una cadena corta de carbono orgánico en la cual los cationes se unen a los grupos funcionales (por ejemplo, grupos carboxílicos o amino) (Vulkan et al., 2002).

La estabilidad de los complejos órgano metálicos varía entre metales y entre ligandos orgánicos para el mismo metal. El cobre forma complejos 1:1 relativamente fuertes ( $\log K = 3.9$ ) con grupos funcionales ácidos de los ácidos fúlvicos. La complejación del Cu por grupos carboxilados de ácidos húmicos da lugar a la formación de un complejo unidentado (por ejemplo un enlace simple M-O) (Gao et al., 1997).

La complejación de Cd con ligandos orgánicos es mucho más débil ( $\log K = 3.04$ ) que la del Cu (Gao et al., 1997), a pesar de formar complejos de esfera interna (Gray et al., 1998). El Cu es retenido más fuerte por las sustancias húmicas que el Cd, por lo tanto, al adicionar Cu a un suelo enriquecido con Cd este es capaz de reemplazarlo de los sitios de unión de la materia orgánica (Petruzelli et al., 1978; Soon, 1981). El Cu puede interactuar formando complejos estables con sustancias orgánicas de alto y bajo peso molecular; mientras que, el Cd sólo puede interactuar con compuestos orgánicos de alto peso molecular (Calace et al., 2001). Se ha reportado que las sustancias húmicas de la composta presentan una capacidad similar para complejar Cd mientras que, para el Cu es significativamente más alta (Kaschl et al., 2002). Por lo tanto, las propiedades químicas del Cu y Cd pueden contribuir a su diferente sorción; el primero está involucrado en las reacciones de quelación con sustancias húmicas con constantes de estabilidad relativamente altas; mientras que, el segundo se encuentra menos presente en estas reacciones (Petruzelli et al., 1978).

El efecto del Cu, Pb y Zn en la menor sorción de Cd en S respecto a los biosólidos y mezclas de suelo puede deberse a su menor contenido de MO, N y pH. Al incrementar la concentración de  $H^+$  y  $Al^{3+}$  en solución, la competencia entre estos iones y el Cd por los sitios de sorción, junto con la disminución de las cargas negativas de las mismas superficies, pueden ser los factores que contribuyen a este fenómeno; además, el bajo pH tiene el efecto de incrementar la fracción de grupos funcionales que está asociada con protones o  $Al^{3+}$  en la materia orgánica, reduciendo por tanto la capacidad de sorber  $Cd^{2+}$  (Ramachandran y D'Souza, 1999); asimismo el pH más bajo del suelo reduce la concentración de ácidos hidrofóbicos en las capas húmicas (fracción de la MO más importante para ligar Cd) y por lo tanto la retención de estos ácidos en el suelo (Guggenberger et al., 1994). Así, el aumento del pH da como resultado un incremento significativo en la sorción de Cd (Gray et al., 1998). Otra explicación es que al adicionar mayor concentración de Cu, Pb y Zn que Cd, los sitios complejantes de los sustratos deberían de estar preferentemente ocupados por estos metales en lugar de Cd (Soon, 1981).

A pesar de que el Cd no forma complejos organometálicos fuertes, la MO parece tener un papel importante en la retención y especiación del metal. Se han hecho experimentos en los cuales después de haber extraído la materia orgánica del suelo se observó una reducción en la sorción de Cd; asimismo, al quitar la MOS de suelos acondicionados con lodos residuales y sin acondicionar, resultó un aumento en la concentración de Cd sorbido; sin embargo, en medio ácido y en presencia de MOS se observó mayor sorción de Cd (Lamy et al., 1993).

Se tienen reportes que indican que la fracción HoA de la MOS es la más importante en la retención de Cd residual; otros autores han puntualizado la importancia de los grupos carboxilo y fenólicos de las sustancias húmicas para ligar a este metal (Lamy et al., 1993; Kaschl et al., 2002). Asimismo, se ha reportado que la fracción HiB de la MOS presenta una constante de estabilidad alta para ligar Cd a una relación Cd:ligando baja ( $pK_{int} = 8.11$ ); por lo tanto, las moléculas que contienen grupos-N de la fracción HiB podrían explicar su alta fuerza para ligar Cd. Esta explicación parte de la evidencia de que los grupos que contienen N de la MO interactúan fuertemente con los metales traza y que el Cd se liga preferentemente a grupos donadores blandos tales como el N y S (Kaschl et al., 2002); esto se debe a que el Cd se comporta como un ácido blando, por lo que prefiere bases blandas tales como ligandos que contengan grupos sulfuros (Pardo, 1997). Por lo tanto

la adición de MO al suelo a través de residuos orgánicos, presenta un efecto importante en la especiación del Cd; de manera que, puede ser ligado por la MO insoluble, tales como largas moléculas de AH y huminas, y en consecuencia incrementar la capacidad del suelos para sorberlo y prevenir su lavado (Kaschl et al., 2002).

El comportamiento de sorción de Cd fue diferente en S; de manera que mostró un ligero cambio de mayor sorción en presencia de Pb, y menor con Cu y Zn, presentando entre estos una sorción similar; en cambio las muestras Lr, CLr, S-Lr y S-CLr, las cuales presentan un mayor número de sitios activos de sorción respecto a S, presentaron igual comportamiento de sorción de Cd no importando el metal en competencia. Las interacciones entre el Cd y otros metales son muy complejas y en los estudios que se han hecho se obtienen resultados contradictorios; sin embargo, la generalidad reporta un efecto inhibitorio del Zn y Cu en la sorción de Cd (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Por otro lado, la sorción de Cd en las arcillas es complicada por la presencia de especies de iones metálicos en la solución que pueden ser adsorbidas con diferente selectividad (Cavallaro y McBride, 1978); por ejemplo, se ha reportado que el Cu desplaza al Cd específicamente adsorbido en la goetita, y posiblemente de otros óxidos de hierro, además del Cd complejoado en la MO (Soon, 1981). La aparente preferencia de la superficie de las arcillas por las especies hidroxil-Cu es selectivamente dependiente del pH; aunque se ha sugerido que la especie  $\text{CuOH}^+$  es el hidroxilo sorbido, se ha observado que el  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$  son las especies más significativas (Cavallaro y McBride, 1978).

Los resultados mostraron que la sorción de Pb fue mayor que la de Zn bajo la misma concentración de la solución metálica añadida, esto puede deberse a la presencia de MO, ya que el Pb forma fuertes complejos con ésta y puede competir con otros metales por los sitios de adsorción (Strawn y Sparks, 2000).

Dos o más tipos de grupos funcionales orgánicos pueden participar en las reacciones de sorción competitiva, esto son los grupos COOH y grupos OH catecol/fenólicos, los cuales están involucrados en las reacciones de intercambio de los ligandos con la superficie (Grafe et al., 2001). Por lo tanto es probable que la MO sea el factor principal para explicar las diferencias de sorción de Pb y Zn. La MO presenta gran área superficial y tiene grupos funcionales que actúan como bases de Lewis (p. e.,

grupos carboxilo y fenólicos) con los cuales los metales pueden formar enlaces químicos (Strawn y Sparks, 2000).

La sorción de Pb no se modificó por la presencia de Cu, Zn o Cd en los biosólidos y S-CLr, pero sí se favoreció en S en el sistema Pb-Cd y en S-Lr bajo Pb-Cu y Pb-Zn. De hecho se ha reportado que el Pb es el ión que preferentemente se retiene cuando hay una mezcla con otros cationes divalentes tales como el Zn y Cu (Urasa y Macha, 1999).

El comportamiento anteriormente descrito puede deberse a que Lr, CLr, S-Lr y S-CLr presentaron un alto porcentaje de MO y mayor contenido de MOS (201.9 mg, 67 mg, 116.2 mg, 21.3 mg, respectivamente). Se ha reportado que el Pb forma fuertes complejos con la MOS por lo que compite con otros metales por los sitios de sorción, así, su sorción incrementa al aumentar el contenido de la MOS y del carbono orgánico (Basta y Tabatabai, 1992; Strawn y Sparks, 2000). Otro factor que pudo influir en la mayor sorción de Pb en S-Lr y S-CLr respecto a S es el pH; dado que S presentó un pH por debajo de la neutralidad ( $\text{pH} = 5.97$ ), los AF forman complejos polidentados que pueden competir con los metales pesados por los sitios de superficie (Grafe et al., 2001).

Comparando los sistemas evaluados (Cs vs Ss), se observó que la tendencia de sorción de Zn en las muestras fue mayor en Cs que en Ss; de manera que, la presencia de Cu, Pb o Cd no favoreció la sorción del metal en los diferentes sustratos; esto también fue reportado por otros autores (Krishnasamy y Krishnamoorthy, 1991; Zhu y Alva, 1993). Para que la sorción de Zn se vea marcadamente reducida la superficie de sorción debe estar cubierta por valores de  $\text{Cu} > 200 \text{ mg kg}^{-1}$  (Atanassova, 1999), siendo en este trabajo a concentración máxima añadida de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Para el caso del sistema Cu-Zn, es de esperarse que el Zn sorbido se encuentre específicamente menos adsorbido y más intercambiable que el Cu (Krishnasamy y Krishnamoorthy, 1991; Zhu y Alva, 1993). La actividad de Zn en el suelo está controlada por el equilibrio de una serie de reacciones de competencia, tales como reacciones de superficie de intercambio, unión específica, penetración laminar, precipitación así como de la unión y estabilidad de los complejos de Zn y por la competencia con diversos cationes bivalentes (Krishnasamy y Krishnamoorthy, 1991). El Zn, se encuentra principalmente adsorbido tanto en intercambiadores catiónicos como

aniónicos, por lo que se considera como una especie anfotérica en el sentido de que puede intercambiarse tanto como catión en los intercambiadores catiónicos así como, ligarse a grupos hidroxilo (u otros donadores de electrones) presentes en la superficie de los intercambiadores aniónicos (Vulkan et al., 2002).

La mayor afinidad de sorción de unos metales respecto a otros, puede estar relacionada también con algunas de sus propiedades. Las secuencias de afinidad de los metales predichas, basadas en su potencial iónico, constante de hidrólisis y blandeza se muestran en la Tabla 22.

**Tabla 22.** Secuencia de afinidad de los metales divalentes en base a diversas propiedades del metal.

Propiedad del metal	Secuencia de afinidad metálica
Radio iónico (nm) <sup>a</sup>	Zn (0.072) > Cu (0.074) > Cd (0.096) > Pb (0.127)
Potencial iónico <sup>b</sup>	Cu (5.48) > Zn (5.33) > Cd (4.21) > Pb (3.39)
Primera constante de hidrólisis <sup>c</sup>	Pb (7.8) > Cu (8.0) > Zn (9.0) > Cd (10.1)
Blandeza <sup>d</sup>	Pb (3.58) > Cd (3.04) > Cu (2.89) > Zn (2.34)

<sup>a</sup> Valores de radio iónico en el paréntesis obtenidos de Sposito (1989).

<sup>b</sup> Valores de potencial iónico en el paréntesis, obtenidos de Huheey (1981).

<sup>c</sup> Valores de constante de hidrólisis en el paréntesis, obtenido de Baes y Mesmer (1976).

<sup>d</sup> Valores de blandeza en el paréntesis, obtenidos de Misono et al. (1967).

Para la adsorción electrostática de los metales con igual carga ( $Z$ ) en los materiales de intercambio, la afinidad de los metales debería estar inversamente relacionada con el radio iónico de deshidratación ( $r$ ); por lo tanto, la secuencia de afinidad metálica debería ser proporcional al potencial iónico ( $Z^2/r$ ) (Basta y Tabatabai, 1992). Si la adsorción de los metales en las arcilla fuera completamente electrostática, los iones con potenciales iónicos más altos ( $Z^2/r$ ) deberían ser adsorbidos más fuertemente (Saha et al., 2002).

El potencial iónico predice la afinidad del Cu y Cd observada para el suelo (acondicionado y sin acondicionar) del presente estudio. Misono et al. (1967) propuso el parámetro de blandeza (softness), que numéricamente expresa la tendencia de los metales a formar enlaces covalentes. La afinidad de sorción del Cu mostró que el parámetro de blandeza no predice la afinidad metálica observada en el presente estudio; la literatura menciona que, hay discrepancias en la aplicación del concepto de blandeza, particularmente en relación con los cationes de los metales traza, sugiriendo que los

enlaces de los metales no pueden ser explicados solamente por una contribución covalente, por lo que los modelos predictivos de las secuencias de afinidad deben incorporar tanto las propiedades en las que participan los electrones como las electrostáticas (Saha et al., 2002). Diferentes secuencias de afinidad pueden ser propuestas, por la influencia de diversos factores, incluyendo tipo de adsorbato y las condiciones experimentales. La concordancia encontrada entre la secuencia de afinidad obtenida en este estudio y la constante de hidrólisis del Cu y Cd sugiere que la sorción de  $\text{CuOH}^+$  podría explicar la alta afinidad de este metal por el suelo.

La mayor afinidad de sorción del Pb respecto al Cu, se explica por algunas propiedades del metal, tales como la primera constante de hidrólisis y la blandeza. Se ha sugerido que la teoría de los ácidos-bases duros y blandos (HSAB) de Pearson (1968), podría ser usada para describir la selectividad catiónica en el sistema suelo, debido a que el agua es una base dura y los sitios de intercambio iónico son bases más blandas que el agua, entonces los metales más blandos deberían reemplazar a los metales más duros de los sitios de intercambio iónico. La fuerza de esta reacción estaría en función de la afinidad de los metales más duros que se encuentran en los sitios de intercambio por el agua (base dura) (<sup>2</sup>Basta y Tabatabai, 1992). La correlación positiva entre la constante de intensidad de sorción de Pb y la CIC (Tabla 18) encontrada en este trabajo, confirma lo expuesto anteriormente. Por lo tanto, el modelo HSAB predice la secuencia de afinidad obtenida para Pb y Cu.

La secuencia de afinidad metálica observada ( $\text{Pb} > \text{Cu}$ ) de las muestras, con la predicha por el potencial iónico muestra que la unión de los metales al suelo, no es predominantemente de naturaleza electrostática (Coulómbica) (<sup>2</sup>Basta y Tabatabai, 1992; Saha et al., 2002).

Las reacciones entre los iones metálicos y el agua para formar productos de hidrólisis (p. e.,  $\text{MOH}^+$ ) son comunes en la mayoría de los metales. Tanto la blandeza como la acidez de Lewis para estabilizar los complejos metálicos, son los responsables de las secuencias de afinidad que están basadas en la primera constante de hidrólisis; es decir, la formación de complejos  $\text{MOH}^+$ . La secuencia de afinidad metálica derivada de las constantes de hidrólisis está basada en el supuesto de que la adsorción metálica es dependiente de la adsorción de los productos de la hidrólisis metálica ( $\text{MOH}^+$ ), estos

complejos son adsorbidos más fuertemente que los cationes metálicos divalentes libres, debido a que son termodinámicamente más estables y más fácilmente de adsorber (<sup>2</sup>Basta y Tabatabai, 1992).

De acuerdo con Pearson (1968), los metales con electrones libres en los orbitales externos, principalmente orbitales-d, presentan alta polarización y se comportan como ácidos blandos (p. e., Zn y Pb); la estabilidad de los complejos ácido-base blandos proviene de enlaces covalentes donadores-*pi* entre los orbitales-d ocupados de los metales y los orbitales vacíos de los ligandos. Muchos metales de transición son ácidos blandos con seis o más electrones d, con la configuración  $d^{10}$ , tienden a ser extremadamente blandos. Debido a que los enlaces donadores-*pi* están directamente relacionados con el grado de “blandeza” de los metales, la blandeza de los metales puede ser usada como una medida del grado de enlace covalente de los metales que se encuentran sorbidos por el suelo (<sup>2</sup>Basta y Tabatabai, 1992). El parámetro de blandeza descrito por Misono et al. (1967) expresa la tendencia del metal para formar enlaces donadores-*pi*.

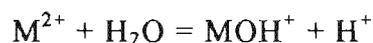
La secuencia metálica de Pb y Zn observada en este trabajo está en concordancia con la basada en la hidrólisis del metal y con la predicha por el modelo HSAB; <sup>2</sup>Basta y Tabatabai (1992) y Saha et al. (2002) también reportaron este comportamiento.

De acuerdo con la secuencia de afinidad encontrada y en la constante de hidrólisis para Pb, se sugiere que la sorción de  $PbOH^+$  explica la alta afinidad de este metal por el suelo; estos resultados están de acuerdo con los reportados por <sup>2</sup>Basta y Tabatabai (1992), quienes indicaron que la adsorción de Pb y Cu es mucho mayor que la de Zn y Cd. Si la adsorción metálica en las arcillas fuera completamente electrostática, los iones con los potenciales iónicos más altos ( $Z^2/r$ ) deberían ser adsorbidos más fuertemente (Saha et al., 2002). Al igual que la secuencia de afinidad encontrada para Pb y Cu, la poca concordancia de la secuencia de afinidad metálica observada en el sistema Pb-Zn ( $Pb > Zn$ ) de las muestras, con la predicha por el potencial iónico, muestra que la unión de los metales por los sorbatos, no es predominantemente de naturaleza electrostática (<sup>2</sup>Basta y Tabatabai, 1992; Saha et al., 2002).

Al comparar la concentración de Zn sorbida entre los diferentes sustratos y los diferentes sistemas Cs, se observó que la sorción de Zn fue menor en presencia de Cu

para el caso de CLr. Algunas investigaciones han reportado interacciones antagónicas de manera que se presenta una competencia inhibitoria ente estos dos metales (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Al igual que en los casos anteriores de competencia, la sorción de Zn en todas las muestras estudiadas se favoreció en presencia de Cd siendo más notable este comportamiento en S. De manera general, bajo un sistema en competencia, el Zn presentaría mayor afinidad de sorción debido a su menor radio iónico, mayor potencial iónico y primer constante de hidrólisis; sin embargo el Cd por ser más blando que el Zn presenta mayor afinidad por los sitios de intercambio. Por otro lado, es bien sabido que el pH es importante en la afinidad de sorción de estos metales (Sukreeyapongse et al., 2002); de manera que la sorción de Cd es más alta que la de Zn a valores de pH bajos; mientras que la sorción de Zn excede a la del Cd a valores de pH más altos (Saha et al., 2002); siendo uno de los mecanismos responsables la precipitación (Harter, 1983).

Se ha demostrado que el comportamiento del Cu, Pb, Zn y Cd en el suelo está gobernado por la adsorción específica, la cual está principalmente relacionada con la hidrólisis del ión metálico. Al disminuir los valores de pK de la reacción de hidrólisis



y a valores de pK iguales con aumento del tamaño iónico, la sorción de los metales incrementa en el orden  $Cd < Zn \ll Cu < Pb$  (Atanassova, 1999); por lo que la afinidad de sorción encontrada solamente se explica con la predicha por la primera constante de hidrólisis. La hidrólisis del metal promueve su sorción en las capas silicatadas de las arcilla; asimismo, esta hidrólisis permite la precipitación o nucleación; es decir la fijación, tanto en arcillas como óxidos y compuestos orgánicos (Cavallaro y McBride, 1984).

#### 9.3.2.6. Conclusiones

La composta no mostró cambios en la concentración de Cu y Pb sorbida en un sistema simple comparado con el de competencia; para el caso del Cd y Zn, ésta se favoreció en presencia de otra especie metálica. Con lo que respecta al lodo residual, el incremento de sorción bajo el sistema competitivo se presentó en el Cu, Zn y Cd.

Con lo que respecta al Pb y Cu, las diferencias de sorción se mostraron en el suelo sin acondicionar de manera que, la concentración de Pb sorbida aumentó; mientras que la de Cu incremento en el sistema Cu-Cd y Cu-Zn, permaneciendo sin cambios en el Cu-Pb. Todo ello comparado con el sistema simple.

La sorción metálica en el suelo fue mayor en los sistemas que involucraban la competencia con Cd, siguiéndole la de Zn y por último la de Pb.

En cuanto a los biosólidos, la sorción de Cu y Cd fue la misma no importando el metal en competencia. En presencia de Cd la sorción de Pb fue menor para S-Lr, manteniéndose igual para S-CLr, mientras que la sorción de Zn fue mayor para ambos biosólidos.

## 9.4. FRACCIONAMIENTO QUÍMICO

La determinación de la concentración total de los metales en el suelo y biosólidos no provee de información completa sobre el estado ambiental; ya que sólo permite conocer de manera general, acerca del índice de contaminación y no sobre la biodisponibilidad, movilidad y reactividad de los metales en los suelos, por lo que es necesario llevar a cabo estudios de fraccionamiento químico (Ahnstrom y Parker, 1999; Kabala y Singh, 2001; Shiowatana et al., 2001; Shrivastava y Banerjee, 2004).

### 9.4.1. Cobre

En la generalidad, la fracción fácilmente móvil (F3) y soluble (F1) fueron las menos importantes, en la distribución de Cu; encontrándose > 41% asociado a F3 y < 1.3% a F1 (Fig. 58).

La distribución de Cu en las diferentes fracciones del suelo y mezclas de suelo fue diferente en función de la concentración metálica adicionada. Al adicionar una concentración baja ( $24 \text{ mg L}^{-1}$ ) el orden de distribución fue: fácilmente móvil (F3) > residual (F6) > reducible (F4) > oxidable (F5) (Fig. 58a); sin embargo con una concentración alta ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) esta secuencia cambió según el sustrato. Para el caso de S la fracción intercambiable (F2) es la segunda más importante en la asociación del Cu, mientras que para S-Lr y S-CLr es la F4. Asimismo la F1 aparece al adicionar la concentración alta de Cu, aunque la asociación de éste representa menos del 1.3% (Fig. 58 b).

El porcentaje de disponibilidad de Cu (F1+F2) fue más bajo en las mezclas de suelo respecto al suelo, no importando la concentración metálica adicionada, cubriendo un intervalo de 0 a 8.3% para S-Lr, 0 – 9.5% para S-CLr y 8.8 – 12.7% para S.

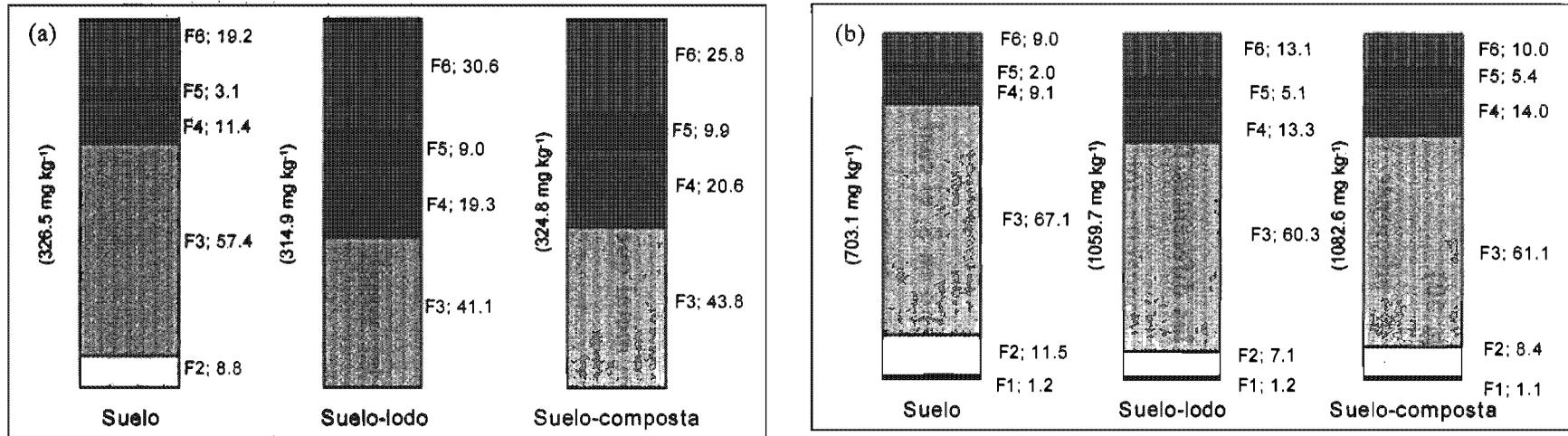
#### 9.4.2. Plomo

En un contexto general, el orden de asociación del Pb en las diferentes fracciones del suelo y mezclas de suelo fue:  $F3 > F4 > F2 > F5 > F1$  (Fig. 61). El orden anteriormente descrito presentó modificaciones en S según la concentración añadida, de manera que cuando se adicionó una concentración baja de Pb ( $73 \text{ mg L}^{-1}$ ), la secuencia fue:  $F3 > F2 \gg F4 > F1 > F5$  (Fig. 59a).

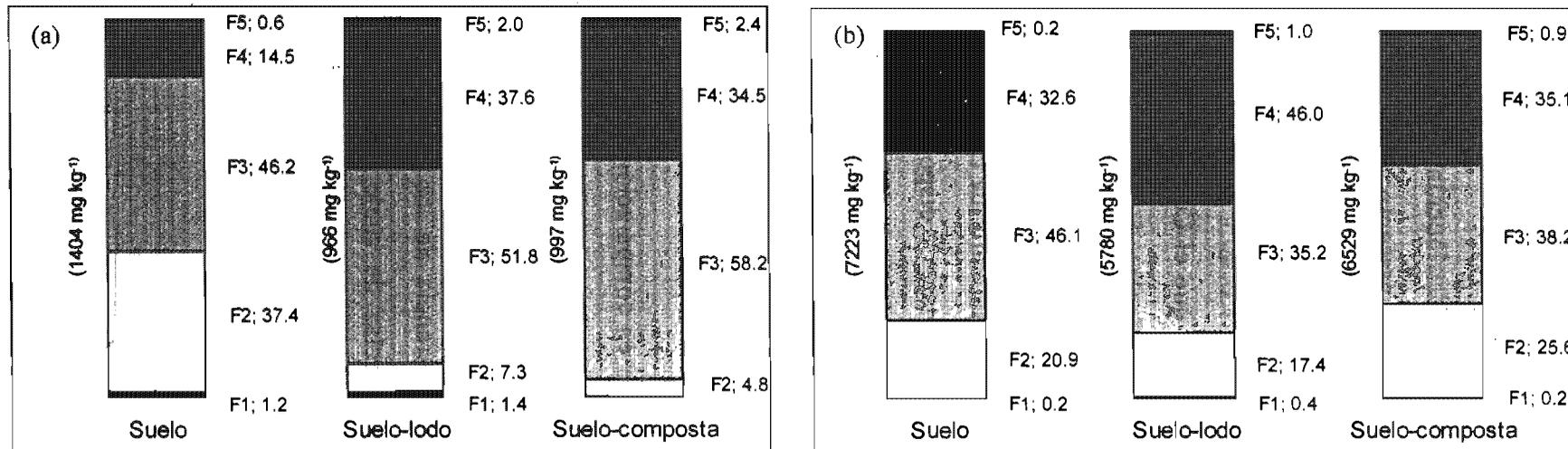
Asimismo, tanto para el caso de S como S-Lr y S-CLr el porcentaje de Pb asociado a cada fracción estuvo en función de la concentración añadida. Para el caso de S al adicionar una concentración baja de Pb se presentó mayor porcentaje de éste asociado a F1, F2 y F5; en S-Lr a F1, F3 y F5 y en S-CLr en F3 y F5 mientras que, a concentración alta ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) la F4 incrementó para S, la F2 y F4 para S-Lr y la F1 y F2 para S-CLr (Fig. 59a y 59b).

La disponibilidad de Pb ( $F1 + F2$ ) en S presentó un intervalo de 38.6 a 21.1% para S; 17.8 -8.7% para S-Lr y 25.8 – 4.8% para S-CLr. Estos porcentajes estuvieron en función de la concentración metálica adicionada.

A baja concentración la disponibilidad del Pb en el suelo disminuyó en 77.5% al acondicionarlo con lodo residual, y en 87.6% con composta (Fig. 59a); mientras que a alta ésta disminuyó en 17.6% en S-Lr y aumentó 22.3% en S-CLr (Fig. 59b).



**Figura 58.** Porcentaje de Cu en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta; (a) concentración baja (24 mg L<sup>-1</sup>), (b) concentración alta (100 mg L<sup>-1</sup>).



**Figura 59.** Porcentaje de Pb en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta; (a) concentración baja (73 mg L<sup>-1</sup>), (b) concentración alta (300 mg L<sup>-1</sup>).

### 9.4.3. Zinc

Las fracciones F2 y F3 fueron las más importantes en la asociación del Zn, mientras que la distribución en F1 y F5 fue la más baja (Fig. 60).

El suelo presentó 70% de Zn intercambiable al adicionar una baja concentración del metal ( $73 \text{ mg L}^{-1}$ ) y 81% a alta concentración ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ); sin embargo al acondicionarlo con los biosólidos este porcentaje disminuyó a 31-35% (Fig. 60a) y 52% (Fig. 60b) respectivamente.

Al igual que el Cu y Pb, la distribución del Zn en las diferentes fracciones del suelo y mezclas de suelo, estuvo en función de la concentración metálica adicionada (Fig. 60b). Al aplicar un nivel alto de Zn el porcentaje asociado a F2 fue mayor, siguiéndole el sorbido en F3; mientras que, al aplicar una concentración baja el comportamiento fue contrario (Fig. 60a).

El porcentaje de disponibilidad de Zn (F1 + F2) fue alto en S, el cual estuvo en un intervalo de 74.9 a 83 %, siguiéndole S-CLr con 35.8 – 52.6% y por último S-Lr con 31.8 – 52.6%.

### 9.4.4. Cadmio

El Cd en comparación con el Cu, Pb y Zn, fue el metal que se encontró en mayor porcentaje asociado a F2 (63 - 89%); siendo el suelo el que presentó el porcentaje de disponibilidad (F1 + F2) más alto (92%), siguiéndole S-Lr (63%) y por último S-CLr (74%) (Fig. 61).

A diferencia de los otros metales, la concentración de Cd adicionada al suelo y mezclas de suelo no afectó la distribución del metal, de manera que solamente se presentó en tres fracciones:  $F2 > F3 > F4$  (Fig. 61a y 61b).

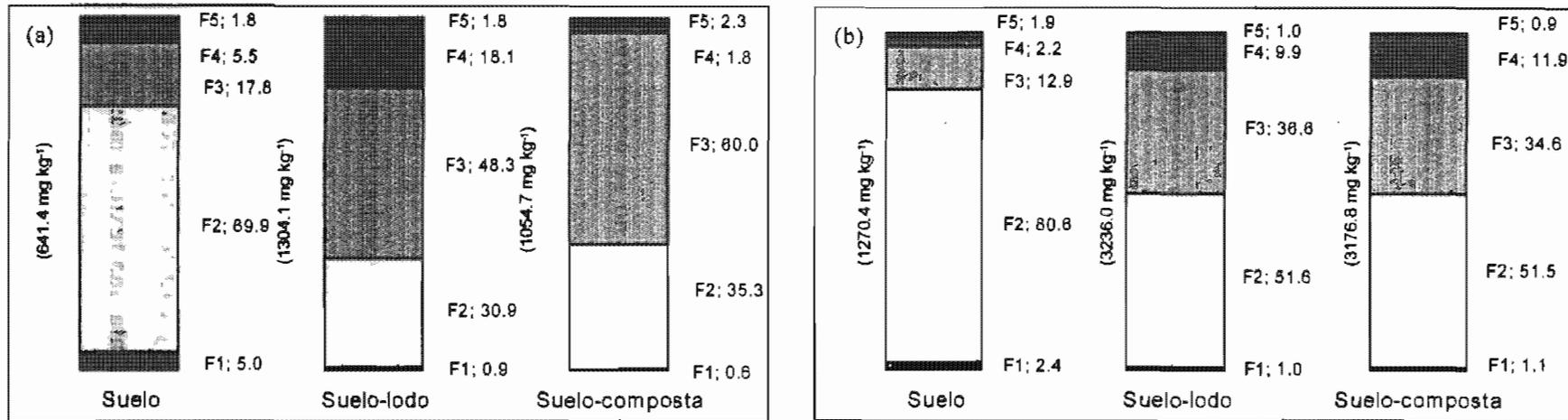


Figura 60. Porcentaje de Zn en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta; (a) concentración baja (73 mg L<sup>-1</sup>), (b) concentración alta (300 mg L<sup>-1</sup>).

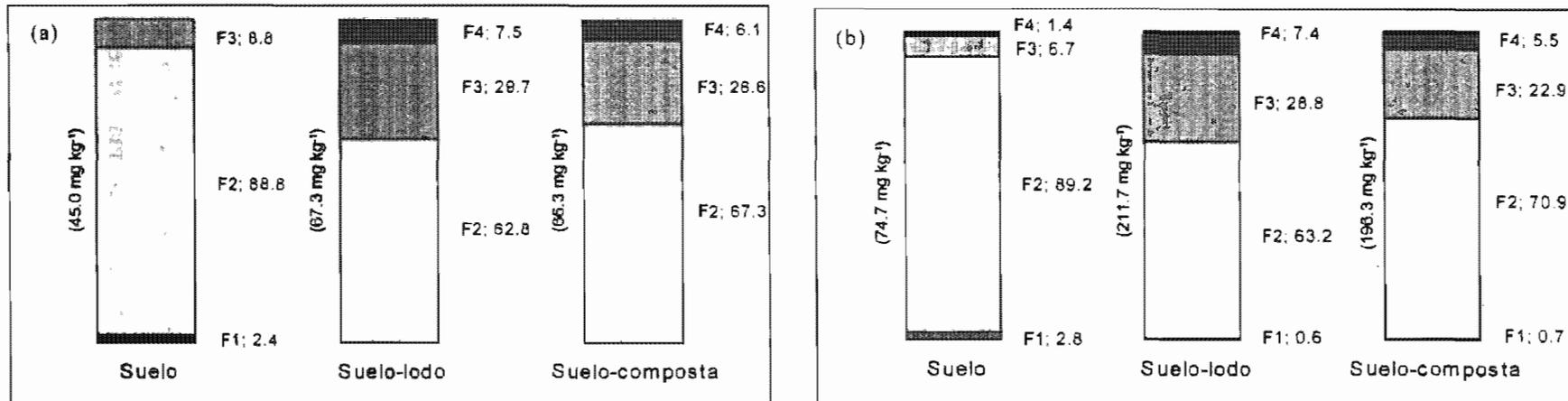


Figura 61. Porcentaje de Cd en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta; (a) concentración baja (6 mg L<sup>-1</sup>), (b) concentración alta (24 mg L<sup>-1</sup>).

#### 9.4.5. Discusión

La toxicidad del Cu depende de su disponibilidad, la cual está estrechamente correlacionada con su distribución en las diferentes formas químicas (Alva et al., 2000); es decir, en las diferentes fracciones del suelo.

Los procesos que controlan la sorción del Cu en los diferentes constituyentes del suelo, están relacionados con los fenómenos de adsorción, oclusión y precipitación, quelación y complejación orgánica; así como fijación microbiana. La quelación y complejación son los procesos principales que gobiernan el comportamiento del Cu en el suelo; por lo que la capacidad de los constituyentes orgánicos del suelo para ligar Cu es bien reconocida (Cavallaro y McBride, 1978; Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Sin embargo, hay que considerar que la distribución del metal en las diferentes formas químicas está en función del pH, potencial redox, CIC, MÓ, textura, contenido de óxidos y arcillas (Alva et al., 2000).

Como ya se mencionó, la materia orgánica tiene un papel importante en la sorción de Cu, en particular, las sustancias húmicas son fundamentales para su retención (Flores et al., 1997; Zemberyová et al., 1998); sin embargo, en el presente estudio se obtuvo una correlación negativa entre el porcentaje de materia orgánica y el coeficiente de sorción de Cu ( $r = -0.9977$ ;  $p < 0.05$ ) y no se encontraron cantidades substanciales de Cu en la fracción de la materia orgánica (F5); lo que indica baja formación de complejos orgánicos y baja disponibilidad potencial hacia el ambiente (Zafraurre et al., 1998; Illera et al., 2000). La baja asociación del Cu a la MO se atribuye a la degradación biológica de los compuestos orgánicos; por lo que el Cu en la fracción orgánica tiende a disminuir debido probablemente, a la menor disponibilidad de los sitios de unión (Cavallaro y McBride, 1984, Chen et al., 1996).

A pesar de la baja asociación de Cu a F5, se observó una asociación mayor en S-Lr y S-CLr respecto a S. Debido a su origen, el Lr y CLr le confieren al suelo acondicionado elementos más gruesos. Cuando se presenta una textura más gruesa, el Cu se asocia principalmente a la materia orgánica; mientras que, en presencia de

una textura más fina el Cu se asocia a las fracciones arcillosas (Shuman, 1985). Otro factor que pudo influir en este comportamiento es el pH más bajo encontrado en S, el cual causa una disminución de los complejos órgano-Cu. Esta disminución es más marcada para los ácidos hidrofóbicos que para los hidrofílicos, por lo que bajo estas condiciones, la importancia de los ácidos hidrofílicos para ligar Cu es mucho mayor que la de los ácidos hidrofóbicos (Guggenberger et al., 1994).

Cantidades significativas de Cu estuvieron asociadas la fracción fácilmente móvil (F3), fracción susceptible a la lluvia ácida, disminución del pH, y/o aumento de la fuerza iónica (Chen et al., 1996; Zemberyová et al., 1998; Zafíaurre et al., 1998), este comportamiento ha sido reportado por otros autores (Alva et al., 2000). La asociación de Cu en F3 es de especial cuidado en S, debido a que presenta un pH por debajo de la neutralidad; es por ello que se debe considerar el encalado del suelo para subir el pH a 6.5 o 7.0 y así disminuir la posible toxicidad del Cu; otra opción es incrementar la aplicación de Ca (como  $\text{CaSO}_4$ ) sin incrementar el pH; ya que al aumentar la disponibilidad de Ca, independientemente del pH del suelo, se tiene un efecto de disminuir la toxicidad de Cu (Zhu y Alva, 1993). El comportamiento de desorción del Cu de las fracciones más hábiles, como la F3, está determinado principalmente por los ligandos orgánicos en solución (Gao et al., 2003).

Asimismo, el Cu se asoció a formas más resistentes (F6), principalmente al adicionar una concentración baja del metal ( $24 \text{ mg L}^{-1}$ ). El metal asociado a F6 probablemente corresponde a láminas minerales o bien a su sorción en los bordes de las arcillas. Otra forma resistente a la cual se asoció el Cu fue a la F4, presentándose una mayor distribución en esta fracción cuando el suelo fue acondicionado con biosólidos; esto es consistente con la hipótesis de que hay un incremento de óxidos de Fe en el suelo que es acondicionado con residuos incrementándose por lo tanto, nuevas superficies de adsorción (Illera et al., 2000). Este comportamiento ha sido extensamente reportado (Shuman, 1979; Gibson y Farmer, 1986; Baruah et al., 1996; Pérez-Cid et al., 1996; Ma y Rao, 1997; Alva et al., 2000).

Se ha mencionado que más del 75% del total del metal está asociado a las láminas de los minerales primarios, óxidos de Fe-Mn, MO y sulfuros (Miller et al., 1986; Atanassova y Okasaki, 1997); por lo que la formación de complejos órgano-Cu no es necesariamente alta en todos los casos y está en función de la calidad y cantidad de la MO (Shuman, 1985; Kabata-Pendias y Pendias, 1992). El hecho de que el Cu se asocie con ligandos inorgánicos quiere decir que la especies de bajo peso molecular contribuyen significativamente; siendo, para algunos suelos, el ligando inorgánico dominante el sulfato (Vulkan et al., 2002).

El porcentaje de Cu asociado a F6, refleja la tendencia del metal a no estar disponible en el suelo; estos resultados también fueron encontrados por Ma y Rao (1997). A la fracción residual se le conoce como la “fase inerte” debido a que los metales asociados a esta fracción no pueden ser movilizados (Zafiaurre et al., 1998); por lo que su incorporación a las partículas minerales puede dar lugar a una inmovilización irreversible. Durante el proceso de adsorción, los metales empiezan a inmovilizarse posiblemente por difusión hacia sitios específicos de alta energía en los micro poros de los minerales (Soon, 1981).

Muchos autores reportaron que la MOS de los lodos residuales o abonos de origen animal tienen la capacidad de movilizar el Cu sorbido en el suelo o lodo (Dunnivant, et al., 1992; Zhou y Wong, 2001; Al-Wabel et al., 2002); sin embargo, esto no se presentó en este trabajo, resultados similares fueron reportados por Sims y Kline, 1991); ya que al adicionar tanto la concentración alta ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) como baja ( $24 \text{ mg L}^{-1}$ ) de Cu, la cantidad del metal en forma intercambiable (F2) fue baja, sugiriendo niveles de Cu disponible extremadamente bajos. La biodisponibilidad de las formas solubles del metal depende tanto del peso molecular como de la cantidad de los complejos de Cu presentes (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Con la adición de lodo residual y composta al suelo, la sorción en F2 disminuyó. Por otro lado se observó que el patrón de distribución del metal en las diferentes fracciones del suelo, cambió en función de la concentración metálica añadida; por ejemplo, con la aplicación de altos niveles de Cu ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), el porcentaje de Cu asociado a F3 fue más alto; mientras que en F5 y F6 fue más bajo, esto en comparación con el sorbido cuando se aplicó un nivel bajo de Cu.

El porcentaje de Pb encontrado en las diferentes fracciones del suelo y mezclas de suelo estuvo en función de la concentración añadida. Al adicionar una concentración alta de Pb ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) la asociación en F5 y F3 disminuyó; mientras que, la de F4 aumentó respecto a las encontradas al añadir una concentración baja ( $73 \text{ mg L}^{-1}$ ); estos resultados están en concordancia con algunos reportes, los cuales indican que el Pb está asociado principalmente a las arcillas minerales, óxidos de Mn, hidróxidos de Fe y Al y materia orgánica (Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Strawn y Sparks, 2000; Shrivastava y Banerjee, 2004), por lo que la sorción inorgánica y la precipitación pueden ser factores importantes para controlar la solubilidad del Pb en estos sustratos (Illera et al., 2000). También se ha reportado una alta concentración de Pb ligado a la fracción soluble ácida (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

Al aplicar una concentración alta de Pb al suelo y mezclas de suelo, se observó que la adición de lodo residual al suelo disminuyó la disponibilidad del Pb (F1+F2), respecto a S-CLr y aumentó el porcentaje asociado a F4, esta tendencia es común en suelos contaminados con este metal (Kabala y Singh, 2001). El comportamiento anteriormente descrito no se observó al aplicar una concentración baja de Pb; de manera que, tanto S-Lr como S-CLr presentaron un menor porcentaje de Pb soluble e intercambiable respecto a S. De manera general, el Pb, después del Cu, fue el metal que se encontró menos intercambiable; la baja intercambiabilidad del Pb también ha sido reportada por varios autores (Sims y Kline, 1991; Zafiaurre et al., 1998).

Dado que se encontró un porcentaje relativamente alto de Pb asociado a las fracciones menos disponibles, es de esperarse que su desorción sea mucho más lenta que el proceso de sorción (principalmente en el suelo acondicionado con los biosólidos) debido a la presencia de la materia orgánica soluble y/o formación de complejos multinucleares de Pb con carbonatos, fosfatos y sulfatos presentes en el suelo (Leita y De Nobili, 1991; Strawn y Sparks, 2000).

Diversos investigadores han reportado que el Pb y Cu se encuentran principalmente en la fracción orgánica; asimismo, se ha sugerido que los metales presentes en los lodos residuales están asociados a su MO (Alloway, 1990; Kabata-

Pendias y Pendias, 1992; Illera et al., 2000); sin embargo, al igual que Lim et al. (2002), esto no fue observado en el presente trabajo, debido a que en el proceso de incubación de las mezclas de suelo, para incorporar la MO del lodo residual o composta al suelo, se produjo el proceso de mineralización de ésta; por lo que los metales fueron liberados a formas más disponibles (Illera et al., 2000).

Los altos porcentajes de Pb asociado con F4 sugieren que la sorción inorgánica y la precipitación fueron de los factores más importantes en controlar la solubilidad de Pb en S-Lr y S-CLr; sin embargo, las concentraciones asociadas a esta fracción pueden ser liberadas bajo condiciones reductoras, cuando los óxidos de Fe-Mn forman compuestos sulfurosos (Chen et al., 1996; Zafraurre et al., 1998). Los oxi-hidróxidos son altamente selectivos para sorber los metales pesados, de manera que se tiene el orden  $Pb \gg Cu > Zn > Cd$  (Saha et al., 2002), el orden anteriormente descrito fue encontrado en el presente trabajo.

La asociación del Pb a F5 fue mayor en el suelo acondicionado con lodos residuales o composta, lo cual está en concordancia con la literatura (Illera et al., 2000).

La asociación de Zn hacia formas más móviles fue alta; este comportamiento ha sido reportado por otros autores (Scokart et al., 1983). La desorción del Zn hacia la solución del suelo está controlada por la energía con la cual éste es adsorbido a las superficies coloidales del suelo; esto a su vez depende de las características del suelo, particularmente pH, CIC, naturaleza y contenido de arcillas, óxidos de Fe, Al y Mn (Mandal et al., 2000).

Como ya se mencionó, la F3 y F2 fueron las fracciones más importantes a las cuales se asoció el Zn; por lo que estaría dominando la especie soluble  $Z^{2+}$  en los sitios de intercambio de las arcillas y materia orgánica, lo cual se debe, al pH menor a 7.7 de las muestras (Mbila et al., 2001). La tercera fracción más importante fue la F4. Se ha reportado que esta fracción también es importante en la química del Zn en los suelos; de manera que grandes cantidades de Zn pueden ser sorbidas en esta fracción (Pérez-Cid, 1996; Mbila et al., 2001); estos óxidos pueden ocluir el Zn precipitado o bien adsorberlo fuertemente (Shuman, 1979). Entre las fracciones no residuales, la fracción de óxidos de Fe-Mn contiene

mayores concentraciones de Zn debido a las altas constantes de estabilidad de los óxidos de Zn (Ma y Rao, 1997). La suma de las formas soluble, intercambiable y fácilmente móvil se encuentra en el intervalo de 80.1% a 95.9% lo que indica una alta disponibilidad del metal para las plantas.

Asimismo, cuando se aplicó un nivel bajo de Zn, se observaron algunas diferencias en la distribución del metal en S-Lr y S-CLr, sugiriendo una diferencia cualitativa en las formas de ligar el metal en los biosólidos aplicados.

El pH del suelo es un factor importante que afecta la movilidad y biodisponibilidad del Zn (Scokart et al., 1983; Illera et al., 2000), esta es una de las razones por las cuales el Zn presentó un aumento en las fracciones más fácilmente extractables (F1+F2) en S respecto a S-Lr y S-CLr.

Existen dos mecanismos diferentes en la sorción de Zn: uno en medio ácido, que se relaciona con la capacidad de intercambio catiónico y otro en medio alcalino, el cual implica la quimisorción y es fuertemente influido por los ligandos orgánicos. La sorción de  $Zn^{2+}$  puede reducirse a valores de pH <7 por competencia catiónica, dando como resultado su fácil movilización en suelos ligeramente ácidos (caso de la muestra S); a valores de pH más altos y con el incremento de compuestos orgánicos (caso de S-Lr y S-CLr), es menor la disponibilidad del metal (Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Chen et al., 1996).

Es bien conocido que la materia orgánica del suelo es capaz de ligar formas estables de Zn, por lo que su acumulación en la fracción orgánica es comúnmente observada en suelos minerales; pero, las constantes de estabilidad del Zn-materia orgánica en el suelo son relativamente bajas. Se ha reportado que la adición de lodos residuales al suelo modifica el patrón de distribución del metal, incrementando significativamente dos especies de Zn: la fácilmente soluble (F1) y la intercambiable (F2) (Kabata-Pendias y Pendias, 1992); sin embargo, en el presente trabajo tanto S-Lr como S-CLr presentaron menor disponibilidad de Zn que S, por lo que la adición de los biosólidos favoreció la distribución del metal hacia fracciones menos disponibles, tales como F3, F4 y F6. El aumento de los niveles de Zn en las diferentes fracciones de un suelo acondicionado con lodos

residuales, a excepción de la fracción intercambiable, ha sido reportado en la literatura (Walter y Cuevas, 1999).

La solubilidad y disponibilidad de Zn está correlacionada negativamente con el Ca presente en el suelo (Kabata-Pendias y Pendias, 1992) por lo que, además del pH, otro factor que pudo influir en el menor porcentaje de Zn fácilmente soluble e intercambiable en S-Lr es la mayor concentración de Ca respecto a S. El Zn fue el metal que se presentó en mayor porcentaje asociado a F1 respecto al Cu, Pb y Cd; sin embargo, aunque los niveles fueron bajos; esto se explica por la teoría HSAB de Pearson (1968); el agua es considerada como más dura que los sitios intercambiables y el Zn al ser un ácido más duro que el Cu, Pb y Cd, se asociaría predominante a ésta.

Se ha reportado que el Cd proveniente de materiales orgánicos composteados se asocia principalmente con la materia orgánica, incluyendo ligandos de alto peso molecular (Kaschl et al., 2002), sin embargo, en el presente trabajo, el Cd en el suelo y mezclas de suelo, se encontró principalmente en tres fracciones: intercambiable (F2), fácilmente móvil (F3) y reducible (F4), siendo la F2 la más importante, por lo que se encuentra directamente disponible para las plantas (Scokart et al., 1983; Shrivastava y Banerjee, 2004) a través de las raíces por procesos de difusión o flujo de masa (Leita y De Nobili, 1991). Estos resultados han sido también reportados por otros autores (Gibson y Farmer, 1986; Ma y Rao, 1997; Illera et al., 2000; Li et al., 2001; Walter et al., 2002).

A pesar de que S-Lr y S-CLr presentan un pH cercano a la neutralidad, el porcentaje de Cd intercambiable fue alto (>60%); esto puede ser atribuido a la formación de complejos órgano-metálicos después de la ionización de grupos ácidos débiles (Leita y De Nobili, 1991; Pardo, 1997) y/o por un alto contenido de carbono orgánico soluble adicionado a través de los biosólidos (Dunnivant et al., 1992). En el caso de S, el alto porcentaje de Cd asociado a F2 se debió principalmente al pH; ya que a pH menor a 7 la fracción intercambiable es la más significativa (Lim et al., 2001).

Para que el Cd se encuentre distribuido en todas las fracciones la concentración de éste debe de presentarse por arriba de los 50 mg kg<sup>-1</sup> (Ma y Rao

1997). El contenido total de Cd en el suelo es la característica más importante que afecta la solubilización del metal (Tichý et al., 1997); sin embargo, bajo las concentraciones empleadas en el este trabajo, no se presentaron cambios en la contenido de Cd en la F2.

Debido a que la composta presentó una fracción HoA mayor que Lr, era de esperarse que la asociación de Cd en las fracciones más solubles y fácilmente móviles fuera mayor en S-CLr que S-Lr; ya que al aplicar la composta al suelo los ligandos presentan un papel importante en mantener a los metales traza en solución o móviles dentro del suelo, como resultado se encuentran más fácilmente disponibles para los microorganismos y plantas (Kaschl et al., 2002). Sin embargo, lo anterior queda compensado debido a que CLr presentó mayor concentración de moléculas de alto peso molecular, tal como se discutió en la sección 9.2, así, estas moléculas presentan mayor capacidad para formar complejos y ligar Cd que las moléculas de bajo peso molecular (Kaschl et al., 2002); es por ello que las diferencias entre S-Lr y S-CLr, respecto al porcentaje de Cd asociado a las fracciones más disponibles no es muy grande. La complejación del Cd en los ácidos hidrofílicos e hidrofóbicos de la MO es muy baja (Guggenberger et al., 1994); sin embargo, a pesar de que el Cd no forma complejos órgano metálicos fuertes, parece ser que la materia orgánica presenta un papel importante en la especiación del metal en el suelo (Lamy et al., 1993; Lim et al., 2001); por lo que al extraer la MO del suelo, se reduce la sorción de Cd (Lamy et al. 1993). Asimismo, se ha reportado que la disponibilidad del Cd en suelos acondicionados con biosólidos puede ser controlada con la adición de arcilla fosfatada en lugar de materia orgánica (Li et al., 2001).

Debido a que en los ensayos de sorción se obtuvo una completa sorción de Cd las mezclas de suelo (Sección 9.3.1 y 9.3.2), es necesario considerar para fines prácticos y futuros los procesos de desorción. La desorción del Cd de la F3 y posiblemente F4, está principalmente relacionada con el tipo y concentración de electrolito; por ejemplo, el KCl tiene mayor efecto en movilizar al Cd que el  $\text{KNO}_3$  a la misma concentración, lo cual está correlacionado con la mayor capacidad de formar complejos del  $\text{Cl}^-$  en solución en comparación con la del  $\text{NO}_3^-$  (Gao et al.,

2003). Se ha reportado que la distribución de los metales en las fracciones de biosólidos y lodos residuales municipales es similar (Illera et al., 2000); este comportamiento fue encontrado en el presente trabajo; de manera que, al igual que Cu, Pb y Zn, la distribución de Cd en las diferentes fracciones del suelo acondicionado fue similar con lodo residual y composta, siendo la similitud más marcada al aplicar una baja concentración metálica.

Se ha dicho que el acondicionamiento de los suelos con lodos residuales incrementa la concentración de Cd intercambiable (Kabata-Pendias y Pendias, 1992); sin embargo los resultados encontrados en este trabajo indican que la adición de lodo residual y composta al suelo, favoreció la sorción del metal a F3 y F4, disminuyendo su asociación a F1 y F2. Este comportamiento también ha sido descrito por otros autores, los cuales mencionan que la aplicación de biosólidos al suelo puede redistribuir al Cd hacia la F3, la cual presenta una alta capacidad para adsorberlo (Li et al., 2001). La mayor cantidad de MOS presentada tanto en S-Lr (116.2 mg) y S-CLr (21.3 mg) respecto a S (7.5 mg), pudo favorecer la sorción de Cd hacia formas menos intercambiables debido a que cuando la fracción orgánica soluble del lodo es mezclada con el suelo, el Cd se distribuye entre las fases sólida y líquida a través de la formación de complejos Cd-MOS que pudieron interactuar con los constituyentes de la fase sólida del suelo, formando un complejo ternario Cd-MOS-suelo estable (Lamy et al., 1993), el cual se favorece a pHs cercanos a la neutralidad.

Debido al pH más bajo de S la movilidad del metal incrementó. Este comportamiento de mayor movilidad al aumentar la acidez del suelo ha sido reportado en la literatura (Guggenberger et al., 1994; Li et al., 2001).

Pudiera pensarse que la intercambiabilidad del Cd en el suelo acondicionado pudiera aumentar en función el tiempo; sin embargo, estudios donde la materia orgánica de suelos acondicionados con biosólidos alcanzado el nivel equivalente al del suelo control, han mostrado que los cambios en la química y fitodisponibilidad de los metales no se alteran por la descomposición de la MO añadida entonces, cuando el carbono orgánico añadido por los biosólidos ha desaparecido, el suelo que recibió a los biosólidos presentará una alta capacidad de

retener el Cd que se encuentre en solución; por lo tanto, la fracción inorgánica contribuye significativamente a la adsorción del metal, y la adición de biosólidos incrementa la contribución de dicha fracción, ya que estos añaden fases de adsorción inorgánicas o incrementan las características de adsorción de la fase inorgánica presente en el suelo; estas fases probablemente incluyen a los óxidos de Fe, Mn, y Al, silicatos, carbonatos o fosfatos (Li et al., 2001).

Cuando el Cd es añadido al suelo en forma de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , este es adsorbido por los constituyentes del suelo o bien precipitado, probablemente, como  $\text{CdCO}_3$  y  $\text{Cd}(\text{PO}_4)_2$ ; asimismo, cuando la actividad del Cd en solución es baja el Cd se adsorbe como  $\text{CdCO}_3$  probablemente a través de quimiosorción (Soon, 1981). Asimismo, la actividad del Cd está fuertemente afectada por el pH; en suelos ácidos, la materia orgánica y los sesquióxidos controlarían en gran medida su solubilidad; mientras que, en suelos alcalinos, la precipitación de compuestos de Cd mantendría el equilibrio (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Debido a que el pH de S-Lr y S-CLr se encontró por arriba de 7.5, la movilidad del Cd sorbido en el suelo disminuye; por lo que la solubilidad de  $\text{CdCO}_3$ , (y posiblemente de  $\text{Cd}(\text{PO}_4)_2$ ), controlarían la movilidad del metal en el suelo; de igual forma el pH más bajo de S favoreció las formas más móviles de Cd (F1+F2). Al aumentar el pH hacia valores más alcalinos, las especies iónicas hidroxyl monovalentes ( $\text{CdOH}^+$ ) pueden presentarse, las cuales no ocupan fácilmente los sitios de intercambio iónico (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

A diferencia del Cu, Pb y Zn, el porcentaje de Cd intercambiable aumentó de 0.5 a 3.6% al incrementar la concentración de Cd añadida (de 6 a 24  $\text{mg L}^{-1}$ ). Al aumentar la adición de Cd, la relación Cd-intercambiable: Cd-complejado aumenta, sugiriendo que al aumentar la sorción, los sitios de intercambio presentan un papel más importante en la sorción del metal que los sitios complejantes (Soon, 1981).

Kabata-Pendias y Pendias (1992), reportaron que los suelos acondicionados con lodos residuales presentan mayor contenido de Cd intercambiable debido a su mayor CIC sin embargo, en el presente estudio este comportamiento no se presentó, ya que el S-Lr fue el que presentó la CIC más alta y el menor porcentaje de Cd asociado a la F2.

#### 9.4.6. Conclusiones

Los resultados en el presente trabajo indican que los metales analizados presentaron una dominancia en las fracciones más móviles; sin embargo, la adición de lodo residual o composta al suelo incrementó la sorción de los metales hacia formas más resistentes; sugiriendo que la biodisponibilidad de los metales añadidos al suelo, a través de los biosólidos y como contaminantes, no incrementa bajo las condiciones de este estudio, pero pueden ser modificadas por las condiciones de pH.

No se puede considerar solamente al carácter de blandeza para explicar la afinidad de los metales, sino que es necesario considerar un conjunto de propiedades del metal; la teoría HSAB explicaría la mayor sorción de Cd en F2 respecto a Cu y Zn; mientras que el menor radio iónico del Cd estaría explicando dicha afinidad respecto al Pb.

Por último, se determinó que la concentración de Cu, Pb, Zn es un factor importante para la distribución del metal; pero este comportamiento no es claro para el Cd.

## 10. DISCUSIÓN GENERAL

El proceso de sorción y retención metálica por la fase sólida del suelo está controlada por diferentes mecanismos: adsorción en la superficie activa del mineral y constituyentes húmicos (intercambio iónico, adsorción específica); difusión en la estructura primaria y secundaria de los minerales; y precipitación (Morera et al., 2001). Esta capacidad del suelo para ligar metales está en función del pH de la solución, potencial redox, tipo y cantidad de suelo, presencia de aniones inorgánicos complejantes y ligandos orgánicos, competencia de cationes inorgánicos, de la matriz inorgánica y orgánica del suelo, así como de la concentración misma de los metales pesados (Dudley et al., 1991; Guggenberger et al., 1994; Atanassova y Okasaki, 1997; Morera et al., 2001; Adhikari y Singh, 2003).

La formación de la materia orgánica del suelo es un proceso reversible. La adición de desechos orgánicos, ha sido propuesta como un método para mantener los niveles de materia orgánica en suelos agrícolas (Boyle y Paul, 1989). Existen dos vertientes sobre el efecto de los biosólidos en la sorción metálica, uno es que la materia orgánica (MO) derivada de los biosólidos contribuye a la adsorción metálica (Walter et al., 2002) a través de procesos de quimisorción involucrando ligandos orgánicos tales como hidroxilos, carboxilos y la sustitución de grupos funcionales aromáticos encontrados en la materia orgánica indígena (Urasa y Macha, 1999); sin embargo, la lenta descomposición de la MO podría liberar a los metales hacia formas más solubles; este razonamiento contrasta con la hipótesis “protectora” del lodo, la cual menciona que los metales ligados a través de los lodos residuales se mantienen con el tiempo en formas químicas de baja disponibilidad, ya que las superficies que adsorbieron metales permanecen ocluidas (Walter et al., 2002).

La adición de lodo residual y composta, afectó tanto el contenido como la composición de la materia orgánica soluble (MOS) y ácidos húmicos (AH). Estos cambios son llevados cabo a través de procesos de biodegradación, tales como disminución del tamaño dando lugar a mayor superficie específica y cambios en la

composición bioquímica hacia más hemicelulosa y lignina; estos cambios pudieron permitir un aumento en la sorción de los metales por parte de las partículas orgánicas (Illera et al., 2000; Balabane y van Oort, 2002). Este resultado podría reflejarse en la acumulación de metales en los AH del suelo, la cual es una fracción reactiva a los metales y estable (Senesi et al., 1989; Lamy et al., 1993). Asimismo, el suelo responde a la adición de nitrógeno a través del lodo residual o composta, con un incremento en la mineralización de la MO indígena del suelo, esto hecho resulta en un cambio tanto cuantitativo como cualitativo de ésta (Illera et al., 2000). Por lo tanto, la naturaleza de los grupos funcionales que forman los componentes de la MO contribuyen en los mecanismos de sorción, disponibilidad y transporte de los metales (Calace et al., 2001). Esto quedó demostrado al encontrar correlaciones significativas entre las constantes de las isothermas de sorción y algunos grupos funcionales de la MOS y AH, lo que explica la formación de complejos órgano metálicos, para el caso del Cu, y Zn. La complejación del Cd con la MOS es baja en comparación con el Cu, y su comportamiento está más determinado por el pH. Sin embargo, a diferencia del Cu, el Cd presenta mayor afinidad para ligarse a los ácidos hidrofóbicos (Guggenberger et al., 1994).

Los altos contenidos de MOS y los valores de pH cercanos a la neutralidad en el suelo acondicionado favorecieron la efectividad de éste para competir con la superficie sólida para la adsorción de los metales en el suelo formando así complejos metálicos estables con los ligandos orgánicos (Antoniadis y Alloway, 2002). A valores altos de pH, la mayor sorción resulta de la disociación de los grupos funcionales en la fase orgánica debido a la menor competencia de los  $H^+$ ; por lo tanto, la sorción metálica es resultado de una combinación de complejos metálicos tanto con la MOS en la fase soluble y la MO en la fase sólida; así como, de la competencia entre los iones metálicos (Gao et al., 1997).

De manera general, las curvas de sorción de Cu, Cd y Pb fueron similares, lo que indica que los cationes metálicos se encuentran ligados con una fuerza casi igual (Sukreeyapongse et al., 2002). El acondicionamiento del suelo con lodo residual o composta mejoró la capacidad de sorción de Cu, Pb, Zn y Cd; por lo tanto, y a diferencia de lo que se reporta en la mayoría de la literatura, la adición de lodos residuales o composta dio lugar a una mayor retención de los metales. Este efecto puede

llegarse a presentar si el suelo presenta baja capacidad de amortiguamiento; asimismo, puede disminuir los efectos dañinos por la acidificación del suelo al disminuir la movilización de los metales (Csillag et al., 1998).

Era de esperarse que el acondicionamiento del suelo con lodo residual o composta incrementara la capacidad de intercambio catiónico (CIC) debido al aporte de MO, y que a su vez esto aumentara la sorción metálica; de hecho se ha reportado una fuerte correlación negativa entre la CIC y la solubilidad metálica o disponibilidad hacia las plantas (Harter, 1983; McBride et al., 1997). Sin embargo hay que considerar que la complejación metálica y el intercambio catiónico pueden ocurrir en diferentes sitios de la MO, y que la cantidad de ambos sitios aumenta en proporción al contenido de materia orgánica del suelo (McBride et al., 1997). Por lo tanto, la movilidad y desorción de los metales es mucho más alta en suelos que no han sido tratados con materia orgánica (Mandal et al., 2000).

Es bien conocido que los materiales orgánicos proveen gran número de sitios capaces de ligar metales, por lo que el proceso de sorción domina en los suelos. La sorción metálica por materiales orgánicos, como AH, incrementa al aumentar el pH (McLaren et al., 1998; Gao et al., 2003). La sorción de los iones metálicos que se encuentran en solución se lleva a cabo mediante una continua reacción lenta; por lo que se sugiere que la biodisponibilidad de los metales añadidos al suelo como elementos traza de los fertilizantes a o a través de contaminantes, puede decrecer con el tiempo (McLaren et al., 1998).

Al igual que la MO, el pH, también presentó un papel importante en la mayor retención metálica del suelo acondicionado ( $\text{pH} > 7$ ); así, la MO controla la solubilidad y biodisponibilidad de los metales pesados en un intervalo limitado por el pH (McBride et al., 1997). Por lo tanto, parece probable que la MO pueda ser usada como el factor principal para explicar las diferencias en la retención de los metales; siendo ésta una fuente importante para la retención pH-dependiente (Harter, 1983). Teniendo un mayor efecto en la sorción de Cu y Zn (Cavallaro y McBride, 1984).

Las isotermas de sorción presentan en su región inicial; es decir, a baja concentración metálica, un comportamiento lineal, siendo esto reportado comúnmente (Adhikari y Singh, 2003). Esta pendiente puede ser definida como el coeficiente de

distribución  $K_D$ , el cual usualmente se emplea para caracterizar la movilidad de los metales; valores bajos de  $K_D$  indican que la mayor parte del metal o metales presentes en el sistema, permanecen en solución y pueden ser transportados y absorbidos por las plantas; por otro lado, valores altos de  $K_D$  reflejan una gran afinidad de los componentes sólidos del suelo por los metales (Morera et al., 2001).

Bajo el sistema de competencia simple (monometálico), el suelo sin acondicionar presentó la menor capacidad de sorción metálica debido a su menor contenido de materia orgánica, nitrógeno, fracción hidrofóbica ácida y bajo pH, ya que a menor pH se incrementa la competencia de los iones  $H^+$  con los metales (Cavallaro y McBride, 1978; Adhikari y Singh, 2003). Este comportamiento de menor capacidad de sorción por parte del suelo sin acondicionar también se presentó bajo todos los sistemas de competencia bimetálica, ya que el efecto inhibitorio de los cationes en la sorción de Cd, Cu, Pb o Zn es mayor a menores pHs.

La afinidad de sorción de los metales en la superficie de la fase sólida es muy diferente entre metales, lo cual se refleja en la máxima sorción y competencia entre iones (Gao et al., 1997). En el sistema Cs (competencia bimetálica), la sorción de Cu y Pb no fue modificada significativamente por la adición de Cd y Zn (además del Cu para el caso del Pb), excepto en el suelo (muestra con menor pH y porcentaje de MO), en la que la concentración de Pb sorbida fue mayor. La presencia de Cu, Pb y Cd incrementó la sorción de Zn y Cd en todas las muestras; asimismo, la presencia de Cu, Zn y Cd aumentó la sorción de Pb en el suelo sin acondicionar.

El comportamiento de sorción de los metales bajo competencia bimetálica fue explicado en base a algunas propiedades del metal como, potencial iónico (Cu y Cd), primera constante de hidrólisis (Cu y Pb), blandeza (Pb), principalmente. El comportamiento de sorción metálica que no es explicado por los valores de electronegatividad, puede ser explicado con base en otras propiedades químicas, como el valor momento magnético, clasificación cinética, energía de estabilización el campo de cristalización y la cinética de sustitución. La clasificación cinética de complejos octaédricos de diversos iones metálicos, por ejemplo  $d^9$ ,  $Cu^{2+}$  y  $d^{10}$ ,  $Zn^{2+}$  son considerados como más hábiles, mientras que, los  $d^5$ ,  $Mn^{2+}$  y  $d^6$ , Fe (bajo spin) son considerados como relativamente inertes; asimismo la energía de estabilización del

campo de cristalino presenta valores más bajos para el Zn y Cu; así entonces la sorción de Zn es más fuerte en presencia de Fe que en presencia de Mn y Cu (Krishnasamy y Krishnamoorthy, 1991). El Cd y Pb son al igual que el Zn,  $d^{10}$  (Huheey, 1981).

De acuerdo con la especie metálica y las condiciones ambientales como, pH y la concentración del ligando, es la distribución de los metales en las diferentes fracciones del suelo. La estabilidad de los complejos metálicos está, como ya se mencionó, fuertemente influenciada por el pH de la solución, debido a las reacciones de los ligandos con los protones y de los cationes metálicos con grupos hidroxilo. La solubilidad del metal generalmente incrementa al disminuir el pH, a excepción de los metales presentes como oxianiones o especies anfotéricas. Las propiedades de la solución del suelo pueden cambiar con el tiempo después de la aplicación de lodos residuales; por lo que la solubilidad de los metales también es dependiente del tiempo (Vulkan et al., 2002). Cuando el pH es alto, los metales se hidrolizan y se presentan como  $MOH^+$  en la solución, y estas formas son más fácilmente sorbidas por algunos óxidos (Gao et al., 2003).

Hay evidencias de que la adición de MO al suelo a través de lodos residuales y composta favorece la disponibilidad de los metales pesados (Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Illera et al., 2000; Walter et al., 2002). Sin embargo, a pesar de se incrementó la concentración de MOS del suelo a través de la adición de los lodos residuales y composta, su transferencia a la fracción soluble e intercambiable fue baja, por lo que la disponibilidad de los metales no incrementó respecto al suelo sin acondicionar. La adición de lodos residuales al suelo libera ligandos potenciales de manera continua durante un periodo largo. Dichos ligandos son capaces de asociarse a grandes cantidades de metales (Vulkan et al., 2002). Recientemente se ha demostrado que el acondicionamiento de suelos contaminados a través de ácidos orgánicos, reduce la biodisponibilidad de los metales (Gao et al., 2003); esto puede explicarse por diversas razones, una de las cuales menciona que si la concentración de los ligandos orgánicos es baja, el proceso de sorción metálica no es inhibido (Gao et al., 2003), o bien si los ligandos orgánicos son adsorbidos en la superficie del suelo la sorción metálica se lleva a cabo por la complejación del metal al ligando-adsorbido-superficie (Illera et al., 2000). Además es importante considerar otros factores como son el pH y la condición

electrolítica (Gao et al., 2003). Recientemente se ha reportado que la MO asociada a los biosólidos es responsable de la disminución, que se ha observado, en la fitodisponibilidad de los metales, y conforme el material orgánico se descompone, esto puede deberse a la formación de complejos órgano-metálicos estables aún a pHs ácidos o bien a la disminución de la movilidad del carbono orgánico (importante como ligando para los metales), en las capas húmicas a pH ácido. Esta disminución se atribuye principalmente a que se reduce la disponibilidad de los ácidos hidrofóbicos menos polares, los cuales son más susceptibles a la contracción regulada por los H<sup>+</sup> y a la precipitación que los ácidos hidrofílicos más polares (Guggenberger et al., 1994). Por otro lado, la complejación y la adsorción específica órgano-metálica tanto de la fase soluble como sólida pudieron ser un mecanismo importante para disminuir la movilidad y disponibilidad de los metales cuando los biosólidos fueron aplicados al suelo, siendo probablemente los óxidos amorfos los más importantes debido a que presentan una mayor superficie específica que los óxidos cristalinos, y por lo tanto ofrecen una gran posibilidad para la adsorción de los cationes metálicos en la superficie (Illera et al., 2000).

Para conocer el factor de movilidad (MF) de los metales, se calculó el índice relativo de movilidad del metal a través de la siguiente ecuación:

$$MF = [(F1+F2+F3) / (F1+F2+F3+F4+5+F6)] * 100 \quad (10.1)$$

Considerando que algunas formas metálicas extraídas (F3) son relativamente menos móviles (ligadas más fuertemente a los componentes del suelo que aquellas extraídas en F1 y F2), el índice descrito en la ecuación 10.1 describe la movilidad potencial.

La movilidad potencial fue muy alta para todas las muestras y todos los metales en estudio; siendo el suelo el que mostró el factor de movilidad más alto; por lo que el acondicionamiento con los residuos orgánicos disminuyó la movilidad potencial de los metales. Asimismo, el suelo acondicionado con composta mostró valores más altos que el acondicionado con lodo residual (Tabla 24). La mayor disponibilidad de los metales en el suelo pudo deberse a su menor pH y contenido de materia orgánica (Elliot y Linn, 1987).

El cadmio y zinc son muy móviles (Tabla 23), y pueden moverse con la materia orgánica (Skocart et al., 1983); mientras que el Cu y Pb tienden a quedarse en formas menos intercambiables (Tabla 23). El incremento de la movilidad en la secuencia Cu < Pb < Zn < Cd está de acuerdo con los datos obtenidos en la literatura por la adición de lodos residuales o sales metálicas en forma de nitratos (Skocart et al., 1983; Tack y Verloo, 1993; Atanassova y Okasaki, 1997; Csillag et al., 1998; Breslin, 1999).

**Tabla 23.** Factor de movilidad de metales pesados en suelo y suelo acondicionado con lodo residual o composta bajo una concentración alta y baja de metal añadido.

	Cu		Pb		Zn		Cd	
	100	24	300	73	300	73	24	6
	mg L <sup>-1</sup>							
S	80	66	67	85	96	93	99	100
S-Lr	69	41	53	60	89	80	93	93
S-CLr	71	44	64	63	87	96	94	94

S, suelo; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta.

La mayoría de los metales fueron extraídos de las fracciones más móviles, soluble, intercambiable y/o fácilmente móvil, comprendiendo un intervalo entre el 41.1% y 100%; siendo la suma total de los metales asociados a las fracciones menos móviles (reducible, oxidable y residual) mayor al 1.4 % y menor al 58.9%. Por lo tanto, el número de sitios activos responsables de la retención de las fracciones más móviles debe ser mayor que el número de sitios de alta energía in las fracciones más resistentes (Morera et al., 2001).

Hay tres principales procesos que controlan la disponibilidad de los metales en el suelo: i. remoción de los metales de la solución del suelo por su sorción en las partículas del suelo, ii. liberación de los metales de las partículas del suelo hacia la solución del suelo (desorción), y iii. precipitación-disolución de los metales como fase independiente en la matriz del suelo. En suelos contaminados la desorción es un proceso importante que controla la biodisponibilidad de los contaminantes y estas reacciones son más lentas que las de sorción; esto se debe probablemente a que el sorbato presenta una transformación de un estado a otro; por ejemplo, una conversión de una especie adsorbida a una superficie precipitada; además de las reacciones de desorción requieren de una gran energía de activación (Strawn y Sparks, 2000).

La partición química tiende a ser diferente según el tipo y concentración del metal (Shrivastava y Banerjee, 2004). Los datos obtenidos en el fraccionamiento químico en este trabajo mostró el siguiente patrón de distribución:

Cu ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ): ácida soluble > reducible > residual > intercambiable > oxidable > soluble

Cu ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ): ácida soluble > reducible > residual > intercambiable > oxidable > soluble

Cu ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ): ácida soluble > residual > reducible > oxidable > intercambiable

Pb ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ): ácida soluble > reducible > intercambiable > oxidable > soluble

Pb ( $73 \text{ mg L}^{-1}$ ): ácida soluble > reducible > intercambiable > oxidable

Zn ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ): intercambiable > ácida soluble > reducible > soluble > oxidable

Zn ( $73 \text{ mg L}^{-1}$ ): ácida soluble = intercambiable > reducible > oxidable > soluble

Cd ( $24 \text{ mg L}^{-1}$ ): intercambiable > ácida soluble > reducible > soluble

Cd ( $6 \text{ mg L}^{-1}$ ): intercambiable > ácida soluble > reducible > soluble

Se ha dicho que los óxidos tienen mayor influencia en la sorción de Zn que la del Cu (Cavallaro y McBride, 1984); sin embargo, en el presente trabajo el comportamiento fue lo contrario.

Debido a que el suelo y mezclas de suelo presentaron una alta capacidad de sorción de Cd (de manera que la concentración añadida fue la sorbida), es necesario monitorear las subsiguientes aplicaciones de residuos orgánicos; ya que se puede presentar una desorción del Cd en función del tipo y concentración de ácidos orgánicos adicionados (por ejemplo altas concentraciones citrato ( $\geq 2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) o tartrato ( $\geq 15 \text{ mmol L}^{-1}$ )), y por lo tanto causar toxicidad en las plantas y animales. Cuando la concentración de los ligandos orgánicos es baja, el comportamiento de desorción de los metales puede ser predominantemente determinado por el ión  $\text{K}^+$  favoreciendo la desorción de los metales por intercambio iónico (Gao et al., 2003), lo que podría suceder con el suelo y mezclas de suelo estudiadas en el presente trabajo, debido a las correlaciones negativas entre la concentración del  $\text{K}^+$  y los parámetros de sorción de Pb y Zn.

El porcentaje de metales asociado a las diferentes fracciones varía. Esta variabilidad es resultado de las propiedades del metal y a la competencia entre los sitios de adsorción y la capacidad complejante del suelo y mezclas de suelo, tal y como se reporta en la literatura (Chen et al., 1996). Asimismo, la distribución de los metales en

solución está en función de la concentración de los mismos; así como, de la competencia catiónica (incluyendo protones, lo que se refleja con el pH) y los ligandos potenciales (Vulkan et al., 2002).

## 11. CONCLUSIONES

La sorción de los metales se lleva a cabo en sitios de adsorción específicos; por lo que la movilidad y biodisponibilidad de éstos fue menor en el suelo acondicionado con lodo residual o composta que en el suelo sin acondicionar. Esta mayor capacidad de sorción y la baja disponibilidad metálica se observó a través de empleo de las técnicas de sorción en equilibrio y fraccionamiento químico; sin embargo, en este tipo de estudios es necesario considerar dos aspectos: i. es poco probable que la concentración total de los elementos se muevan hacia la solución porque hay ciertas formas del elemento las cuales nunca se encontrarán disponibles y ii. es probable que los elementos sean liberados a una tasa decreciente con el tiempo o como pequeños “pulsos” de concentración por efecto del agua.

La materia orgánica de los lodos residuales o composta de lodos residuales introdujo al suelo nuevos sitios de unión para los metales, por lo que incrementó la capacidad de sorción del suelo. La formación de complejos órgano metálicos es el mecanismo complejante principal en la adsorción de los cationes metálicos. Asimismo, los valores más altos de pH en el suelo acondicionado y la presencia de sustancias orgánicas tanto de alto como bajo peso molecular (adicionadas a través de los biosólidos), influyeron en la capacidad de sorción del suelo. Por lo tanto, se sugiere que la adición de lodo residual o composta incrementó la capacidad de sorción metálica por efecto del aumento del pH y por la creación de nuevos sitios de sorción debido a la presencia de ciertos grupos funcionales.

El análisis de las isotermas de sorción fue una técnica útil para estudiar la retención de los metales en el suelo; asimismo, proporcionó información acerca de la capacidad de retención del suelo con y sin acondicionamiento de materia orgánica y la fuerza con la cual el sorbato fue retenido en el sustrato.

El acondicionamiento del suelo con lodos residuales y composta, además de incrementar los niveles de Cu, Cd, Pb y Zn, modificó la distribución de los metales en las diferentes fracciones del suelo, principalmente hacia formas más resistentes.

## 12. REFERENCIAS

- Adhikari, T., Singh, M.V., 2003. Sorption characteristics of lead and cadmium in some soils of India. *Geoderma* 114, 81-92.
- Agbenin, J.O., Atin, A.M., 2003. Copper sorption characteristics and activity in a savanna acid soil from Nigeria. *Water, Air, and Soil Pollution* 150, 43-58.
- Agronomy No. 9, 1986. Methods of soil analysis. Madison Wisconsin, USA.
- Ahnstrom, Z.S., Parker, D.R., 1999. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. *Soil Science Society of America Journal* 63, 1650-1658.
- Ajwa, H.A., Tabatabai, M.A., 1997. Metal-induced sulfate adsorption by soils: III. Application of Langmuir equations. *Soil Science* 162, 169-180.
- Alloway, B.J., 1990. Heavy metals in soils. New York: J. Wiley and sons.
- Almendros, G., Dorado, J., 1999. Structural factors related to the biodegradability of laboratory-modified humic acid preparations. *European Journal of Soil Science* 50, 227-236.
- Almendros, G., Gozález-Vila, F.-J., Martín, F., 1990. FIRE-induced transformation of soil organic matter from an oak forest. An experimental approach to the effects of fire on humic substances. *Soil Science* 149, 158-168.
- Almendros, G., Sanz, J., 1992. A structural study of alkaly polymers in soil after perborate degradation of humin. *Geoderma* 53, 79-95.
- Almendros, G., Dorado, J., 1999. Molecular characteristics related to the biodegradability of humic acid preparations. *European Journal of Soil Science* 50, 227-236.
- Alva, A., Huang, B., Paramasiva, S., 2000. Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity. *Soil Science Society of America Journal* 64, 955-962.
- Al-Wabel, M.A., Heil, D.M., Wstfall, D.G., Barbarick, K.A., 2002. Solution chemistry influence on metal mobility in biosolids-amended soils. *Journal of Environmental Quality* 31, 1157-1165.
- Amacher, C.M., Kotuby-Amacher, J., Selim, H.M., Iskandar, I.K., 1986. Retention and release of metals by soils evaluation of several models. *Geoderma* 38, 131-154.
- Antoniadis, V., Alloway, B.J., 2002. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution* 117, 515-521.
- Appel, C., Ma, L., 2002. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. *Journal of Environmental Quality* 31, 581-592.
- Arroyo, J., Molina, M., 1990. Programa Nacional de Reutilización del agua. Memorias del 11° Congreso de Hidráulica. Tomo I. Asociación Mexicana de Hidráulica. Querétaro, Querétaro.
- Arshad, M.A., Schnitzer, M., Angers, D.A., Ripmeester, J.A., 1990. Effects of till vs no-till on the quality of soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry* 22, 595-599.
- Attanassova, I., 1995. Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentrations by soil and clay samples from Bulgaria. *Environmental Pollution* 87, 17-21.
- Attanassova, I., 1999. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. *Water, Air, and Soil Pollution* 113, 115-125.
- Attanassova, I., Okasaki, M., 1997. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions. *Water, Air, and Soil Pollution* 98, 213-228.
- Baes, C.F., Messmer, r.E., 1976. The hydrolysis of cations. Jhon Wiley and Sons, Inc., New York.
- Balabane, M., Van Oort, F., 2002. Metal enrichment of particulate organic matter in arable soils with low metal contamination. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 1513-1516.
- Barceló, Q.I.D., 2000. Movilidad de Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en sedimentos de la presa J. A. Alzate. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería – Ciencias del Agua. Facultad de Ingeniería, U.A.E.Méx. México.
- Bartha, R., 1980. Pesticides residues in humus. *ASM News* 46, 356-360.

En contraste de lo que se reporta en la literatura, la adición de materia orgánica soluble al suelo, a través del lodo residual o composta, no favoreció la formación de complejos metálicos solubles. Por lo tanto, se sugiere que la materia orgánica aplicada a través de los biosólidos presenta un papel importante en la sorción, movilidad y distribución de los metales. Asimismo, y debido a las diferencias en la calidad de la materia orgánica de los biosólidos aplicados, la especiación química de los metales pesados en el suelo difiere en cierto grado según el biosólido adicionado.

Con lo que respecta a la disponibilidad de los metales, se observó que el porcentaje de Cd y Zn en la fase líquida e intercambiable fue mayor que el Pb y Cu, los cuales son menos móviles.

La concentración de Pb y Cu en solución es afectada en menor grado por el pH, siendo la materia orgánica el factor más importante, caso contrario se presentó con el Zn y Cd.

- Baruah, N.K., Kotoky, P., Bhattacharyya K.G., Borah, G.C., 1996. Metal speciation in Jhanji river sediments. *The Science of the Total Environment* 193, 1-12.
- <sup>1</sup>Basta, N.T., Tabatabai, M.A., 1992. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: I. Single - metal adsorption. *Soil Science* 153, 108-114.
- <sup>2</sup>Basta, N.T., Tabatabai, M.A., 1992. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: III. Competitive adsorption. *Soil Science* 153, 331-337.
- Barry, G.A., Chudek, P.J., Best, E.K., Moody, P.W., 1995. Estimating sludge application rates to land based on heavy metal and phosphorus sorption characteristics of soil. *Water Research* 29, 2031-2034.
- Baziramakenga, R., Simard, R.R., 1998., Low molecular weight aliphatic acid contents of composted manure. *Journal of Environmental Quality* 27, 557-561.
- Beeby, A., 1991. Toxic metal uptake and essential metal regulation in terrestrial invertebrates: A review. *In: Newman, J. (Ed.). Metal ecotoxicology. McIntosh.*
- Bell, F.P., James, R.B., Chaney, L.R., 1991. Heavy metal extractability in long term sewage sludge and metal salt-amended soils. *Journal of Environmental Quality* 20, 481-486.
- Belzile, N., Lecomte, P., Tessier, A., 1989. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions. *Environment Science and Technology* 23, 1015-1020.
- Ben-Hur, M., Letey, J., Farmer, W.J., Williams, C.F., Nelson, S D., 2003. Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal* 67, 1140-1146.
- Bernal, M.P., Navarro, A.F., Sánchez-Monedero, M.A., Roig, A., Cegarra, J., 1998. Influence of sewage sludge compost stability and maturity on carbon and nitrogen mineralization in soil. *Soil Biology and Biochemistry* 30, 305-313.
- Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A., 1993. *Química del suelo. Limusa. México.*
- Bourg, A.C.M., Loch, J.P.G., 1994. Mobilization of heavy metals affected by pH en redox conditios. *In Salomons, W., Stigliani, W.A.M. (Eds.). Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments. Springer Verlag. Berlin.*
- Boyle, M., Paul, E.A., 1989. Carbon and nitrogen mineralization kinetics in soil previously amended with sewage sludge. *Soil Science Society of America Journal* 53, 99-103.
- Bremner J.M., 1996. Nitrogen-Total. *In: Sparks DL. (Ed.), Methods of soil análisis. Part 3 chemical methods. SSSA Book Ser. 5. SSSA, Madison, WI, pp. 1103-1108.*
- Breslin, V.T., 1999. Retention of meals in agricultural soils after amending with MSW-biosolids compost. *Water, Air, and Soil Pollution* 109, 163-178.
- Bresson, L.M., Koch, C., Y.L., Barriuso, E., Lecomte, V., 2001. Soil surface structure stabilization by municipal waste compost application. *Soil Science Society of America Journal* 65, 1804-1811.
- Brofas, G., Michopoulos, P., Alifragis, D., 2000. Sewage sludge as an amendment for calcareous bauxite mine spoils reclamation. *Journal of Environmental Quality* 29, 811-816.
- Calace, N., Liberatori, A., Petronio, B.M., Pietroletti, M., 2001. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environmental Pollution* 113, 331-339.
- Calvet, R., Bourgeois, S., Msaky, J.J., 1990. Some experiments of extraction of heavy metals presents in soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 39: 31-45.
- Calvo, A.R., 1997. El conocimiento del suelo como principio básico de la gestión de suelos contaminados. *Revista de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo. Edición especial 50 aniversario ponencias.*
- Castellanos, J.Z., Uvalle, B.J.X., Aguilar, S.A., 2000. *Manual de interpretación de análisis de suelos. Chapingo, México.*
- Cavallaro, N., McBride, M.B., 1978. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal* 42, 550-55.
- Cavallaro, N., McBride, M.B., 1984. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissolutions *Soil Science Society of America Journal* 48, 1050-1054.
- Cetenal, 1976. *Carta Edafológica. Esc. 1:50,000. México, 1976, Hoja Toluca E14 A 38.*

- Cetnal, 1976. Carta Topográfica. Esc. 1:50,000. México, 1976, Hoja Toluca E14 A 38.
- Cetnal, 1976. Carta Uso del suelo. Esc. 1:50,000. México, 1976, Hoja Toluca E14 A 38.
- Cetnal, 1977. Carta Uso potencial de suelo. Esc. 1:50,000. México, 1976, Hoja Toluca E14 A 38.
- Cetnal, 1980. Carta Geológica. Esc. 1:50,000. México, 1976, Hoja Toluca E14 A 38.
- C.N.A. (Comisión Nacional del Agua, 1997. Inventario Nacional de Plantas de Tratamiento. Boletín. Subgerencia de Administración de Agua. México.
- Chander, K., Brookes, P.C., 1991. Effects of heavy metals from past applications of sewage sludge on microbial biomass and organic matter accumulation in a sandy loam and silty loam U.K. soil. *Soil Biology Biochemistry* 23, 927-932.
- Chang, A.C., Page A.L., Warneke, J.E., Grgurevic, E., 1994. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. *Journal of Environmental Quality* 13, 33-38.
- Chang, A.C., Page, A.L., Bingham, F.T., 1981. Reutilization of municipal wastewater sludges – metals and nitrate. *Journal of Environmental Quality* 13, 237-244.
- Chapman, H.D., 1965. Diagnostic criteria for plants and soils: In Black, C.A. (Ed.), *Diagnostic Criteria for Plants and Soils*. American Society of Agronomy No. 9: Riverside, California. pp 902-904.
- Chefetz, B., Hatcher, G.P., Hadar, Y., Chen, Y., 1998. Characterization of dissolved organic matter extracted from composted municipal solid waste. *Soil Science Society of America Journal* 62, 326-332.
- Chefetz, B., Tarchitzky, J., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G., Chen, Y., 2002. Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil. *Soil Science Society of America Journal* 66, 129-141.
- Chen, W., Tan, S.K., Tay, J.H., 1996. Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, Air and Soil Pollution* 92, 273-287.
- Chen, Y., Senesi, N., Schnitzer, M., 1977. Information provided on humic substances by  $E_4/E_6$  ratios. *Soil Science Society of America Journal* 41, 352-358.
- Clapp, C.E., Hayes, M.H.B., 1999. Characterization of humic substances isolated from clay – and silt sized fractions of a corn residues – amended agricultural soil. *Soil Science* 164, 899-913.
- Clevenger, T.E., 1990. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water Air and Soil Pollution* 50, 241-254.
- Coker, C.S., Walde, L.R., Shea, T.G., Brinker, M.J., 1991. Dewatering waste water sludge for incineration. *Water Environment and Technology* 16, 63-68.
- Compton, J.E., Boone, R.D., 2002. Soil nitrogen transformations and the role of light fraction organic matter in forest soils. *Soil Biology and Biochemistry* 34, 933-943.
- Collins, Y.E., Stotzky, G., 1989. Factors affecting the toxicity of heavy metals to microbes. In Beveridge, J.T., Doyle, J.R., (Eds.). *Metals ions and bacteria*. Jhon Wiley and Sons, New York, pp. 31-90.
- Cottenie, A., Camerlynck, R., Verloo, M., Dhaese, A., 1979. Fractionation and determination of trace elements in plants, soils and sediments. *Pure and Applied Chemistry* 52, 45-53.
- Csillag, J., Lukács, A., Bujtás, K., Németh, T., 1998. Release of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn to the soil solution as a consequence of soil contamination and acidification. *Advances in GeoEcology* 31, 673-680.
- Davies, B.E., 1990. Lead. In: Alloway B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*. Jhon Wiley & Sons, New York, pp. 177-194.
- Davis, J.A., Leckie, J.O., 1978. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environment Science and Technology* 2, 1309-1315.
- Day, D.A., Thompson, K.R., Teker, C. T., 1983. Effects of dried sewage sludge on barley genotypes. *Journal of Environmental Quality* 12, 213-215.
- De Temmerman, L., Vanongeval, L., Boon, W., Hoenig, M., Geypens, M., 2003. Heavy metal content of arable soils in northern Belgium. *Water, Air, and Soil Pollution* 148, 61-76.
- Ding, G., Novak, J.M., Amarasiwardena, D., Hunt, P.G., Xing, B., 2002. Soil organic matter characteristics as affected by tillage management. *Soil Science Society of America Journal* 66, 421-429.

- Dirección General de Protección y Ordenación Ecológica, 1979. Clasificación del Río Lerma hasta el Lago de Chapala. México.
- Duchaufour, P., 1984. Edafología: Génesis y clasificación. España: Masson, S.A. 493pp.
- Duchaufour, O., Jacquin, F., 1975. Comparación des processus d'humification dans les principaux types d'humus forestiers. Bulletin AFES 1, 29-36.
- Dudley, L.M., McNeal, B.L., Baham, J.E., Coray, C.S., Cheng, H.H., 1987. Characterization of soluble organic compounds and complexation of copper, nickel, and zinc in extracts of sludge amended soils. *Journal of Environmental Quality* 16, 341-348.
- Dudley, L.M., McLean, J.E., Furst, T.H., Jurinak, J.J., 1991. Sorption of cadmium and copper from an acid mine waste extract by two calcareous soils: column studies. *Soil Science* 151, 121-135.
- Dunnivant, F.M., Jardine, P.M., Taylor, D.L., McCarthy, J.F., 1992. Cotransport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer material. *Environment, Science and Technology* 26, 360-368.
- Elliot, H.A., Liberati, M.R., Huang, C.P., 1986. Competitive adsorption of heavy metals by soils. *Journal of Environmental Quality* 15, 214-219.
- Elliott, H.A., Linn, J.H., 1987. Calcium magnesium acetate on heavy metal mobility in soils. *Journal of Environmental Quality* 16, 222-226.
- Emmerich, E.W., Lund, J.L., Page, L.A., Chang, C.A., 1982. Solid phase of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality* 11, 178-181.
- Etchevers, B., Espinoza, W., Riquelme, E., 1971. Manual de fertilidad y fertilizantes. (2ª ed.). Universidad de Concepción Chile.
- Epstein, E., Parr, F., 1977. Utilization of composted municipal wastes. Proc National Conference on Composting of Municipal Residues and Sludges Information transfer, Inc., Rockville, MD, US.
- Fair, G.M., Geyer, J.C., Okun, D.A., 1968. Abastecimiento de agua y remoción de aguas residuales. México: Limusa.
- Fassbender, W.H., 1984. Química de suelos: con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Costa Rica.
- Fengel, D., Wegner, G., 1984. Wood (chemistry, ultrastructure, reactions). Walter de Gruyter. Berlin.
- Fitzpatrick, A.E., 1985. *Suelos: su formación, clasificación y distribución*. CECSA. México.
- Flaig, W., 1966. Effects of micro-organism in the transformation of lignin to humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1523-1535.
- Fletcher, P., Beckett, P.H.T., 1987. The chemistry of heavy metals in digested sewage sludge-I. Copper(II) complexation with soluble organic matter. *Water Research* 21, 1153-1161.
- Flores, L., Blas, G., Hernández, G., Alcalá, R., 1997. Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soils irrigated with wastewater from Mexico city. *Water, Air, and Soil Pollution* 98, 105-117.
- Francis, A.J., 1999. Bioremediation of radionuclide and toxic metal contaminated soils and wastes. In Adriano, D.C., Bollag, J.M., Frankenberger, W.T., Sims, R.C. (Eds.). *Bioremediation of contaminated soils*. Agronomy No. 37. Madison, Wisconsin, USA, pp. 239-272.
- Gao, S., Walker, W.J., Dahlgren, R.A., Bold, J., 1997. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. *Water, Air, and Soil Pollution* 93, 331-345.
- Gao, Y., He, J., Ling, W., Hu, H., Liu, F., 2003. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. *Environment International* 29, 613-618.
- Gerritse, R.G., Van Driel, W., 1984. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils. *Journal of Environmental Quality* 13, 197-204.
- Gibs, R.L., 1973. Mechanism of trace metal transport in river. *Science* 180, 71-73.
- Gibson, M.J., Farmer, J.G., 1986. Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environmental Pollution Ser B* 11, 117-135.
- Giusquiani, L.P., Gigliotti, G., Businelli, D., 1992. Mobility of heavy metals in urban waste-amended soils. *Journal of Environmental Quality* 21, 330-335.
- Glasstone, S., 1961. *Tratado de Química - Física*. (4ª ed.). Aguilar. México.

- Golueke, G., 1977. Biological reclamation of solid wastes. Rodale Press, Meaux, PA, US.
- Gómez, T.H.M. Mhulia, M.E., 1987. Evaluación biológica de la calidad de agua residual e industrial y de los lodos activados usando como indicador frijol y haba. Tesis de Licenciatura. U.A.E.Méx.
- Grafe, M., Eick, M.J., Grossl, P.R., 2001. Adsorption of arsenate (V) and arsenite (III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Soil Science Society of America Journal* 65, 1680-1687.
- Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C., Condon, L.M., 1998. Sorption and desorption of cadmium from some New Zealand soils: effect of pH and contact. *Australian Journal of Soil Research* 36, 19-216.
- Guadalix, M.E., Pardo, M.T., 1995. Zinc sorption by acid tropical soils as affected by cultivation. *European Journal of Soil Science* 46, 317-322.
- Guggenberger, G., Glaser, B., Zech, W., 1994. Heavy metal binding by hydrophobic and hydrophilic dissolved organic carbon fractions in a Spodosol A and B horizon. *Water, Air and Soil Pollution* 72, 111-127.
- Gupta, S.K. Chen, K.V., 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical of near shore sediments. *Environmental Lett* 10, 128-158.
- Harter, R.D., 1983. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel. *Soil Science Society of America Journal* 47, 47-51.
- Hayes, M.H.B., McCarthy, P., Malcom, R.L., 1986. Structure of humic substances. The emergences of forms. In Hayes, M. H. B., McCarthy, P., Malcom, R. L., y Swift, R. S. (Eds.). NATO ASI Series B: Physics. 215: 245-305.
- Heckman, R., Angle, S., Chaney, L., 1987. Residual effects of sewage on soybean: II Accumulation of soil and symbiotically fixed nitrogen. *Journal of Environmental Quality* 6, 118-123.
- Hilleboe, H.E., 1974. Manual de tratamiento de aguas negras. Departamento de Sanidad de Nueva York. México: Limusa.
- Hlavay, J., Polyak, K., 1998. Chemical speciation of elements in sediments samples collected at Lake Balaton. *Microchemical Journal* 58, 281-290.
- Hodgson, J.M., 1987. Muestreo y descripción de suelos. Reverté. España. 229 pp.
- Holm, E.P., Christensen, H.T., Tjell, C.J., McGrath, P.S., 1995. Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions. *Journal of Environmental Quality* 24, 183-190.
- Holmgren, G.G.S., Meyer, M.H., Chaney, R.L.O., Daniel, R.B., 1993. Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of United States of America. *Journal of Environmental Quality* 22, 335-348.
- Hue, N.V., Silva J.A., Arifin, R., 1988. Sewage sludge-soil interactions as measured by plant and soil chemical composition. *Journal of Environmental Quality* 17, 384-390.
- Huang, X., Lee, L.S., 2001. Effects of dissolved organic matter from animal waste effluent on chlorpyrifos sorption by soils. *Journal of Environmental Quality* 30, 1258-1265.
- Huheey, J.E., 1981. Química inorgánica. Harla. México.
- Illera, V., Walter, I., Souza, P., Cala, V., 2000. Short-term effects of biosolid and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. *The Science of the Total Environment* 255, 29-44.
- Jaakko, P., 1970. Fertilizer from sewage. *Environmental Pollution Management* 169-172.
- Jackson, L.M., 1982. Análisis Químicos de Suelos. Omega, España, 662 pp.
- Jang, A., Choi, Y.S., Sim, I.S., 1998. Batch and column tests for the development of an immobilization technology for toxic heavy metals in contaminated soils of closed mines. *Water, Science and Technology* 37, 81-88.
- Jokela, E.J., Smith, W.H., Colbert, S.R., 1990. Growth and elemental content of splash pine 16 years after treatment with Garbage composted with sewage sludge. *Journal of Environmental Quality* 19, 146-150.

- Kabala, C., Singh, B.R., 2001. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality* 30, 485-492.
- Kabata-Pendias, A., Adriano, C.D., 1995. Trace metals. In: Rechcigl, E.J. (Ed.). *Soils amendments and environmental quality*. Lewis Publishers. Boca Raton. CRC Press. London. pp. 139-167.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1992. *Trace elements in soils and plants*, (2<sup>a</sup> ed.). Boca ratón. CRC Press. London.
- Kaschl, A., Römheld, V., Chen, Y., 2002. Cadmium binding by fractions of dissolved organic matter and humic substances from municipal solid waste compost. *Journal of Environmental Quality* 31, 1885-1892.
- Keller, C., Védý, C., 1994. Distribution of copper and cadmium fractions in two forest soils. *Journal of Environmental Quality* 23, 987-999.
- Kerstner, M., Förstner, U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology* 18, 121-130.
- Kiekens, L., 1990. Zinc. In: Alloway B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*. John Wiley & Sons, New York. pp. 261-279.
- Kitagishi, K., Yamane, I., 1981. *Heavy metals pollution in soils of Japan*. Sci. Soc. Press. Tokio, Japan.
- Kononova, M. M., 1966. *Soil organic matter*. Pergamon Press, Oxford, pp. 400-404.
- Kononova, M. M., 1982. *Materia orgánica del suelo: Su naturaleza, propiedades y métodos de investigación*. Barcelona: Oikos-Tau.
- Korboulewsky, N., Dupouyet, S., Bonin, G., 2002. Environmental risks of applying sewage sludge compost to vineyards: carbon, heavy metals, nitrogen, and phosphorus accumulation. *Journal of Environmental Quality* 31, 1522-1527.
- Krishnasamy, R., Krishnamoorthy, K.K., 1991. Cationic interferences on zinc adsorption. *Australian Journal of Soil Research* 29, 527-531.
- Labia, J., Polyak, K., 1998. Chemical speciation of elements in sediments samples collected at Lake Balaton. *Microchemical Journal* 58, 281-290.
- Lagerwerff, J.V., Biersdorff, G.T., 1972. Interaction of zinc with uptake and translocation of cadmium in radish. In: Hemphill, D.D. (Ed.). *Trace substances environmental health*. University of Missouri. Columbia.
- Lake, D.L., Kirk, W.W., Lester, J.N., 1984. Fractionation, characterization, and speciation of heavy metals in sewage sludge and sludge-amended soils: A review. *Journal of Environmental Quality* 13, 175-183.
- Lamy, I., Bourgeois, S., Bermond, A., 1993. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal. *Journal of Environmental Quality* 22, 731-737.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. *Journal of America Chemistry Society* 40, 1361-1403.
- Leckie, J.O., Davis, J.A., 1979. *Copper in the environment. Part I: Ecological Cycling*. John Wiley. New York.
- Leita, L., De Nobili, M., 1991. Water-soluble fractions of heavy metals during composting of municipal solid waste. *Journal of Environmental Quality* 20, 73-78.
- Li, Z., Ryan, J.A., Chen, J.L., A-Abed, S.R., 2001. Adsorption of cadmium on biosolids-amended soils. *Journal of Environmental Quality* 30, 903-911.
- Lim, T.T., Tay, J.H., Teh, C.I., 2002. Contamination time effect on lead and cadmium fractionation in a tropical coastal clay. *Journal of Environmental Quality* 31, 806-812.
- Lindsay, W.L., 1979. *Chemical equilibrium in soils*. Wiley Interscience Publ.
- Lindsay, L., Park, J., 1970. *waste composts as chelating agents in plant nutrition. Soil of mangement of Organic Waste Waters. Symposium. Alabama, US*.
- Lugo, F.J., 2002. *Dinámica de metales pesados en el sistema suelo-sedimento – fracción húmica y arcillosa en la cuenca alta y media del río Lerma*. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, UNAM.
- Ma, L.Q., Rao, G.N., 1997. Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel, and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* 26, 259-264.

- Mackowiak, C.L., Grossl, P.R., Bugbee, B.G., 2001. Beneficial effects of humic acid on micronutrient availability to wheat. *Soil Science Society of America Journal* 65, 1744-1750.
- Mandal, B., Hazra, G.C., Mandal, L.N., 2000. Soil management influences on zinc desorption for rice and Maite nutrition. *Soil Science Society of America Journal* 64, 1699-1705.
- Marschner, B., Kalbitz, K., 2003. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma* 113, 211-235.
- Martin, J.P., Haider, K., 1971. Microbial activity in relation to soil humus formation. *Soil Science* 111, 54-63.
- Matthews, P.J., 1983. Agriculture utilization of sewage in the U.K. *Water Science and Technology* 15, 138-149.
- Mbila, M.O., Thompson, M.L., Mbagwu, J.S.C., Laird, D.A., 2001. Distribution and movement of sludge-derived trace metals in selected Nigerian soils. *Journal of Environmental Quality* 30, 1667-1674.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press. New York.
- McBride, M., Sauvé, S., Hendershot, W., 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 48, 337-346.
- McCracken, K.L., McDowell, W.H., Harter, R.D., Evans, C.V., 2002. Dissolved organic carbon retention in soils: comparison of solution and soil measurements. *Soil Science Society of America Journal* 66, 563-568.
- McLaren, R.G., Backes, C.A., Rate, A.W., Swift, R.G., 1998. Cadmium and cobalt desorption kinetics from soil clays: effect of sorption period. *Soil Science Society of America Journal* 62, 332-337.
- McLean, E.O., 1982. Soil pH and lime requirement. In Page, A.L. (Ed.), *Methods of soil analysis part 2. Agronomy 9*. Am. Soc. Agronomy, Inc.: Madison, Wisconsin. pp 199-224.
- Miller, W.P., Martens, D.C., Zelazny, L.W., 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Science Society of America Journal* 50, 598-601.
- Misono, M., Ochiai, E., Saito, Y., Moneda, Y., 1967. A new dual parameter scale for the strength of Lewis acids and bases with the evaluation of their softness. *Journal Inorganic Nuclear Chemistry* 29, 2685-2691.
- Monroy, A., Viniegra, C., 1990. *biotecnología para el aprovechamiento de desperdicios orgánicos*. AGT Editor, México.
- Morera, M.T., Echeverria, J.C., Mazkiarán, C., Garrido, J.J., 2001. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution* 113, 135-144.
- Moreno, D.R., 1978. *Clasificación de pH del suelo, contenido de sales y nutrientes asimilables*. INIA-SARH México.
- Müller-Wegener, U., 1988. Interactions of humic substances with biota. In Frimmel, F. H., Cristman, R. F. (Eds.). *Humic substances and their role in the environment*. Wiley: Chichester.
- Naidu, R., Kookana, R. S., Summer, M. E., Harter, R.D., Tiller, K. G. 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *Journal of Environmental Quality* 26, 602-617.
- Nardi, S., Pizzeghello, D., Reniero, F., Rascio, N., 2000. Chemical and biochemical properties of humic substances isolated from forest soils and plant growth. *Soil Science Society of America Journal* 64, 639-645.
- Norvell, W.A., 1972. Equilibria of metal chelates in soil solution. In: Mortvedt, J.J., Giordano, P.M., Lindsay, W.L. (Eds.). *Micronutrients in agriculture*. Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin.
- Oberhalster, G., 1991. South African practice in land disposal of sludge, including legislation and health aspects. *Water Science and Technology* 15, 151-155.
- Ortiz, H.L., 1994. *Caracterización y manejo de propuesta de los lodos residuales de la planta de tratamiento CIVAC, Estado de Morelos*. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias, UNAM.
- Pardo, M.T., 1997. Influence of electrolyte on cadmium interaction with selected andisols and alfisols. *Soil Science* 162, 733-739.

- Parsa, A., 1970. Solid wastes as zinc fertilizer. Proc. Soil for Management of Organic Wastes and Waste Waters. Symp. Alabama. United States.
- Pearson, R.G., 1968. Hard and soft acids and bases, HSAB, Part II: Underlying theories. *Journal of Chemistry* Ed 45, 643-648.
- Pearson, R.G., 1973. Hard and soft acids and bases. Wiley. New York.
- Pedrag, P., Petar, P., 1994. Alluvial aquifer contamination: exchangeable heavy metals and factors affecting their spatial distribution. *Water, Air and Soil Pollution* 74, 155-167.
- Peña, A.J.C., García, M.I., Carmona, A.A., 1992. La composta, un producto biotecnológico. *Productos naturales: Universidad Autónoma Metropolitana. México.*
- Pérez-Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1996. Analytical assessment of two sequential extraction schemes for metal partitioning in sewage sludges. *Analyst* 121, 1479-1484.
- Petangeli, M.P., majone, M., 1997. Experimental investigation of transport of strongly retained species by soil columns. *Water, Air, and Soil Pollution* 95, 337-351.
- Petruzelli, G., Guidi, G., Lubrano, L., 1978. Organic matter as an influencing factor on copper and cadmium adsorption by soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 9, 263-269.
- Porta, C.J., López-Acevedo, R.M., Roquero, L.C., 1999. *Edafología: Para la agricultura y el medio ambiente* (2ª ed.). Mundi-Prensa Madrid.
- PROY-NOM-004-ECOL-2001. Proyecto de norma oficial mexicana, 18 de febrero de 2002, Diario Oficial de la Federación, México.
- Pullin, B.P., Hammer, A.D., 1991. Aquatic plants improve wastewater treatment. *Water Environment and Technology* 16, 36-40.
- Pulford, I.D., 1986. Mechanisms controlling zinc solubility in soils. *Journal of Soil Science* 37, 427-438.
- Ramachandran, V., D'Souza, T.J., 1999. Adsorption of cadmium by Indian soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 111, 225-234.
- Ramírez, E., Cardoso, L., López, S., 1994. Desarrollo tecnológico para lodos residuales. *Revista Especializada en Tecnología Ambiental* Mayo/Junio, 38.
- Ramonet, A.C., Garrido, H.S., Vilchis, J., García, L.J., Alvarez, L.A., gorostieta, U.E., 1998. Composteo termofílico aeróbico de lodo residual. *Taller Internacional sobre Gestión y Tecnologías de Suministro de Agua Potable y Saneamiento Ambiental (Memorias XII). La Habana, Cuba.*
- Reilly, C., 1980. Metal contamination of food. Applied Science Publishers.
- Rendell, P.S., Batley, G.E., 1980. Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environment, Science and Technology* 14, 314-318.
- Romero, M.M., 2003. Clasificación de suelos de 2º orden de la unidad agrícola educativa campus El Cerrillo, UAEM. Tesis de Licenciatura. Facultad de Geografía, UAEMéx.
- Ross, M.S., 1994. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In Ross, M.S. (Ed.). *Toxic metals in soil-plant systems*. Wiley and Sons. Chichester, UK.
- Ross, S.M., 1996. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Ross, S.M. (Ed.), *Toxic metals I soil-plant systems*. John Wiley & Sons, UK, pp. 63-152.
- Saar, R.A., Weber, H., 1980. Lead (II)-fulvic acid complexes. Conditional stability constants, solubility, and implications for lead (II) mobility. *American Chemical Society* 14, 877-880.
- Sadovnikova, L.K., Resnetnikov, S.L., Ladonin, D.V., 1993. The heavy metals content of activated sludge used as organic fertilizer. *Eurasian Soil Science* 25, 60-70.
- Saba, U.K., Taniguchi, S., Sakurai, K., 2002. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Science Society of America Journal* 66, 117-128.
- Sanders, J.R., McGrath, S.P., 1988. Experimental measurements and computer predictions of copper complex formation by soluble soil organic matter. *Environmental Pollution* 49, 63-76.
- Sato, O., Kumada, H., 1967. The chemical nature of the green fraction of P type humic acid. *Soil Science and Plant Nutrition* 13, 121-122.
- Schnitzer, M., 1978. Humic substances: Chemistry and reactions. In Schnitzer, M., Khan, S.U. (Eds.). *Soil Organic Matter*. Amsterdam: Elsevier.

- Schnitzer, M., 1991. Soil organic matter-the next 75 years. *Soil Science* 151, 41-58.
- Schnitzer, M., Khan, S.U., 1972. *Humic substances in the environment*. New York: Marcel Dekker.
- Schnitzer, M., Khan, S.U., 1978. *Soil organic matter*. Elsevier. Amsterdam.
- Schnitzer, M., Skinner, I., 1968. Alkali versus acid extraction of soil organic matter. *Soil Science* 105, 292-296.
- Schoemaker, H.E., Tuor, U., Muheim, A., Schmidt, H.W.H., Leisola, M.S.A., 1991. White root degradation of lignin and xenobiotics. *In: betts, W.B. (Ed.). Biodegradation natural and ynthetic materials*. Springer-Verlag. London.
- Schwarz, A., Wilcke, W., Stýk, J., Zech, W., 1999. Heavy metal release from soils in batch pHstat experiments. *Soil Science Society of America Journal* 63, 290-296.
- Scokart, P.O., Meeus-Verdinne, K., De Borger, R., 1983. mobility of heavy metals in polluted soils near zinc smelters. *Water, air, and Soil Pollution* 20, 451-463.
- Senesi, N., 1992. Metal humic-substance complexes in the environment. Molecular and mechanistic aspects by multiple spectroscopic approach. *In: Adriano, D.C. (Ed.), Biogeochemistry of trace metals*. Lewis Publishers, Boca Ratón, Florida, pp. 429-496.
- Senesi, N., Miano, T., Martin, J.P., 1987. Elemental funcional infrared and free radical characterization of humic acid-type fangal polymers (melanins). *Biology and Fertility of Soils* 5, 120-125.
- Senesi, N., Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Bradford, G.R., 1989. Cheical properties of metal-humic acid fracions of a sewage sludge-amended aridisol. *Journal of Environmental Quality* 18, 186-194.
- Shiowatana, J., Tantidanai, N., Nookabkaew, S., Nacapricha, D., 2001. A novel continuos-flow sequential extraction procedure for metal speciation in solids. *Journal of Environmental Quality* 30, 1195-1205.
- Shrivastava, S.K., Banerjee, D.K., 2004. Speciation of metals in sewe sludge and sludge-amended soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 152, 219-232.
- Shuman, L.M., 1975. The effect of soil proprieties on zinc adsorption by soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 39, 454-458.
- Shuman, L.M., 1979. Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Science* 127, 10-17.
- Shuman, L.M., 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science* 140, 11-22.
- Shuman, L.M., 1999. Effect of organic waste amendmets on zinc adsorption by two soils. *Soil Science* 164, 197-205.
- Sims, T.J., Kline, S.J., 1991. Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. *Journal of Environmental Quality* 20, 387-395.
- Smernik, R.J., Oliver, I.W., Merrington, G., 2003. Characterization of sewage sludge organic mater using solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Environmental Quality* 32, 1516-1522.
- Solomon, D., Fritzsche, F., Tekalign, M., Lehmann, J., Zech, W., 2002. Soil organic matter composition in the subhumid Ethiopian highlands as influenced by desforestation and agricultural management. *Soil Science Society of America Journal* 66, 68-82.
- Soon, Y.K., 1981. Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge. *Journal of Soil Science* 32, 85-95.
- Sposito, G., 1989. *The chemistry of soils*. United States of America: Oxford University Press. 277pp.
- Stepanov, I.S., 1974. Interpretation of Infrared soil spectra. *Soviet Soil Science* 6, 354-368.
- Stevenson, F.J., 1982. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Jhon Wiley & Sons, New York, 443 pp.
- Strawn, D.G., Sparks, D.L., 2000. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil. *Soil Science Society of America Journal* 64, 144-156.
- Sukreeyapongse, O., Holm, P.E., Strobel, B.W., Panichsakpatana, S., Magid, J., Hansen, H.C.B., 2002. pH-dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludge-amended soils. *Journal of Environmental Quality* 31, 1901-1906.

- Sullivan, D.M., Bary, A.I., Thomas, D.R., Fransen, S.C., Cogger, C.G., 2002. Food waste compost effects on fertilizer nitrogen efficiency, available nitrogen, and tall fescue yield. *Soil Science Society of America Journal* 66, 154-161.
- Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 1993. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 59, 225-238.
- Takamatzu, I., Yoshida, T., 1978. Determination of stability constants of metal-humic complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes. *Soil Science* 125, 377-381.
- Tate, R.L., 1987. *Soil organic matter. Biological and ecological effects.* New York: Wiley. 291 pp.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-851.
- Theng, B.K.J., Scharpenseel, H.W., 1975. The adsorption of <sup>14</sup>C-labelled humic acid by monmorillonite. In: *Proc. Int. Clay Conf. México.* pp 649-651.
- Thorne, E.M., Zamora, A.B., Kennedy, C.A., 1998. Sewage sludge and mycorrhizal effects on sear blue bunch wheat grass in mine spoil. *Journal of Environmental Quality* 27, 1228-1233.
- Tichý, R., Nýdl, V., Kuzel, S., Kolár, L., 1997. Increased cadmium availability to crops on a sewage-sludge amended soil. *Water, Air, and Soil Pollution* 94, 361-372.
- Tinsley, J., Salam, M., 1961. Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science* 33, 141-163.
- Tipping, E., 1981. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 191-196.
- Tisdale, S.L., Nelson, W.L., Beaton, J.D., Havlin, J.H., 1985. *Soil fertility and fertilizers.* (5<sup>a</sup> ed.). New York: McMillan.
- Traina, S.J., Novaj, J., Smeck, N.E., 1990. An ultraviolet absorbente method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *Journal of Environmental Quality* 19, 151-153.
- Udo, E.J., Bohn, H.L., Tucker, T.C., 1970. Zinc adsorption by calcareous soils. *Soil Science Society of America Proceedings* 34, 405-407.
- Urasa, I.T., Macha, S.F., 1999. Investigation into heavy metal uptake by waste water sludges. *Water, Air, and Soil Pollution* 109, 207-218.
- Ure, A.M., Quevauviller, P.H., Muntau, H., Griepink, B., 1992. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51, 135-151.
- Vaca, P.R., 1999. *Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos de la Cuenca Alta y Media del Río Lerma.* Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias, UNAM.
- Vulkan, R., Mingelgrin, U., Ben-Asher, J., Frenkel, H., 2002. Copper and zinc speciation in the solution of a soil-sludge mixture. *Journal of Environmental Quality* 31, 193-203.
- Waksman S.A., Stevens, K.R., 1929. Contribution to the chemical compositions of peats, V. The role of microorganisms in peat formation and decomposition. *Soil Science* 28, 315-340.
- Walkley, A.L., Black, A., 1947. A rapid determination of soil organic matter. *Journal of Agriculture Science* 25, 563-568.
- Walter, I., Cuevas, G., 1999. Chemical fractionation of heavy metals in a soil attended with repeated sewage sludge application. *The Science of the Total Environment* 226, 113-119.
- Walter, I., Martínez, F., Alonso, L., Gracia, J., Cuevas, G., 2002. Extractable soil heavy metals following the cessation of biosolids application to agricultural soil. *Environmental Pollution* 117, 315-321.
- Webster, R., Oliver, M.A., 1991. *Statistical methods in soil land resource survey.* Great Britain: Oxford University Press.
- Wershaw, R.L., 1989. Application of membrane model to the srptive interactions of humic substances. *Environmental Health Perspect* 83, 191-203.
- Wild, A., 1992. *Condiciones de l suelo y desarrollo de las plantas según Russel.* España: Mundi- Prensa. 860 pp.

- Wu, L., Ma, L.Q., 2002. Relationship between compost stability and extractable organic carbon. *Journal of Environmental Quality* 31, 1323-1328.
- Zafiaurre, R., Olivar, A., Chamorro, P., Nerón, C., Callizo, A., 1998. Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses. *Analyst* 123, 255-259.
- Zemberyová, M., Zwaik, A., Farkasovská, I., 1998. Sequential extraction for the speciation of some heavy metals in soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 229, 67-71.
- Zhou, L.X., Wong, J.W.C., 2001. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *Journal of Environmental Quality* 30, 878-883.
- Zhu, B., Alva, A.K., 1993. Differential asorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Science* 155, 61-66.

## 13. ANEXOS

**Anexo 1.** Concentración de Cu inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema metálico simple.

Ci	S		Lr		CLr		S-Lr		S-CLr	
	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m
2	0.0	0.1 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0	0.3	0.1 ± 0.0	0.3	0.1 ± 0.0
4	0.0	0.2 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.0	0.6	0.2 ± 0.0	0.3	0.2 ± 0.0
7	0.0	0.4 ± 0.0	0.0	0.4 ± 0.0	0.0	0.4 ± 0.0	0.9	0.4 ± 0.0	0.5	0.4 ± 0.0
13	0.0	0.8 ± 0.0	0.0	0.8 ± 0.0	0.0	0.8 ± 0.0	1.3	0.7 ± 0.0	0.8	0.7 ± 0.0
25	0.9	1.4 ± 0.0	3.4	1.3 ± 0.0	0.0	1.5 ± 0.0	2.0	1.4 ± 0.0	1.1	1.4 ± 0.0
50	6.0	2.6 ± 0.0	7.1	2.6 ± 0.0	1.5	2.9 ± 0.0	3.2	2.8 ± 0.0	1.8	2.9 ± 0.0
100	20.7	4.8 ± 0.1	16.7	5.0 ± 0.0	2.8	5.8 ± 0.0	5.5	5.7 ± 0.0	3.4	5.8 ± 0.0
125	31.9	5.6 ± 0.2	19.9	6.3 ± 0.0	3.6	7.3 ± 0.0	6.8	7.1 ± 0.0	5.1	7.2 ± 0.1
200	117.2	5.0 ± 0.1	26.1	10.4 ± 0.0	8.2	11.5 ± 0.0	34.3	9.9 ± 0.1	7.1	11.6 ± 0.1
400	297.4	6.2 ± 0.2	57.5	20.6 ± 0.1	62.1	20.3 ± 0.0	76.7	19.4 ± 0.4	68.9	19.9 ± 0.2

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta; Ci, Concentración inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ); Ce, Concentración en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); x/m, concentración sorbida ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Promedio  $\pm$  desviación estándar; n = 2.

**Anexo 2.** Concentración de Pb inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema metálico simple.

Ci	S		Lr		CLr		S-Lr		S-CLr	
	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m
5	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0
10	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0
20	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0
40	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0
75	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0
150	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0
300	74.3	13.5 ± 0.1	0.0	18.0 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0
400	193.4	12.4 ± 0.5	0.0	24.0 ± 0.0	0.0	24.0 ± 0.0	0.0	24.0 ± 0.0	0.0	24.0 ± 0.0
600	323.4	16.6 ± 0.1	0.0	36.0 ± 0.0	0.0	36.0 ± 0.0	0.0	36.0 ± 0.0	41.2	33.5 ± 0.5
1200	916.6	17.0 ± 0.0	0.0	72.0 ± 0.0	0.0	72.0 ± 0.0	82.0	69.5 ± 0.0	446.7	45.2 ± 0.0

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta; Ci, Concentración inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ); Ce, Concentración en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); x/m, concentración sorbida ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Promedio  $\pm$  desviación estándar: n = 2.

**Anexo 3.** Concentración de Zn inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema metálico simple.

Ci	S		Lr		CLr		S-Lr		S-CLr	
	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m
5	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0
10	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0
20	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0
40	8.5	1.9 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0
75	43.4	2.0 ± 0.3	2.8	4.3 ± 0.0	4.5	4.2 ± 0.0	5.9	4.1 ± 0.1	8.2	4.0 ± 0.1
150	89.3	3.6 ± 0.1	16.8	8.0 ± 0.1	34.6	6.9 ± 0.2	38.4	6.7 ± 0.4	43.0	6.4 ± 0.1
300	220.5	4.8 ± 0.3	38.7	15.7 ± 0.1	59.0	14.5 ± 0.1	123.0	10.6 ± 0.3	131.1	10.1 ± 0.2
400	305.5	5.7 ± 0.2	98.0	18.1 ± 0.1	142.0	15.5 ± 0.3	191.0	12.5 ± 0.6	213.5	11.2 ± 0.5
600	502.5	5.9 ± 0.6	237.0	21.8 ± 0.1	318.5	16.9 ± 0.3	336.0	15.8 ± 0.2	405.0	11.7 ± 0.3
1200	1100.0	6.0 ± 0.5	816.0	23.0 ± 0.3	894.0	18.4 ± 0.7	917.5	17.0 ± 0.2	995.5	12.3 ± 0.6

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta; Ci, Concentración inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ); Ce, Concentración en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); x/m, concentración sorbida ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Promedio  $\pm$  desviación estándar; n = 2.

**Anexo 4.** Concentración de Cd inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema metálico simple.

Ci	S		Lr		CLr		S-Lr		S-CLr	
	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m
0.5	0.00	0.03 ± 0.00	0.00	0.03	0.00	0.03 ± 0.00	0.00	0.03 ± 0.00	0.00	0.03 ± 0.00
1	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00
1.5	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00
3	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00
6	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00
8	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00
12	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00
24	10.02	0.84 ± 0.02	0.00	1.44	0.00	1.44 ± 0.00	0.00	1.44 ± 0.00	0.00	1.44 ± 0.00

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta; Ci, Concentración inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ); Ce, Concentración en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); x/m, concentración sorbida ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Promedio  $\pm$  desviación estándar; n = 2.

**Anexo 5.** Concentración de Cu inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema de competencia.

Ci	S		Lr		CLr		S-Lr		S-CLr		
	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	
<b>Cu</b>	<b>Cd</b>										
2	1	0.0	0.12 ± 0.0	0.00	0.12 ± 0.0	0.00	0.12 ± 0.0	0.00	0.12 ± 0.0	0.00	0.12 ± 0.0
4	1.5	0.0	0.24 ± 0.0	0.00	0.24 ± 0.0	0.00	0.24 ± 0.0	0.00	0.24 ± 0.0	0.00	0.24 ± 0.0
7	3	0.0	0.42 ± 0.0	0.00	0.42 ± 0.0	0.00	0.42 ± 0.0	0.52	0.39 ± 0.0	0.00	0.42 ± 0.0
13	6	0.0	0.78 ± 0.0	0.94	0.72 ± 0.0	0.00	0.78 ± 0.0	0.91	0.73 ± 0.0	0.00	0.78 ± 0.0
25	8	0.0	1.50 ± 0.0	1.83	1.39 ± 0.0	0.00	1.50 ± 0.0	1.35	1.42 ± 0.0	0.54	1.47 ± 0.0
50	12	1.3	2.92 ± 0.0	3.87	2.77 ± 0.0	0.72	2.96 ± 0.0	2.29	2.86 ± 0.0	1.00	2.94 ± 0.0
100	24	5.9	5.65 ± 0.0	7.86	5.53 ± 0.0	1.02	5.94 ± 0.0	3.93	5.76 ± 0.0	1.64	5.90 ± 0.0
<b>Cu</b>	<b>Pb</b>										
2	5	0.0	0.1 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0
4	10	0.0	0.2 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.0
7	20	0.0	0.4 ± 0.0	0.4	0.4 ± 0.0	0.0	0.4 ± 0.0	0.5	0.4 ± 0.0	0.0	0.4 ± 0.0
13	40	0.0	0.8 ± 0.0	0.8	0.7 ± 0.0	0.0	0.8 ± 0.0	0.8	0.7 ± 0.0	0.0	0.8 ± 0.0
25	75	0.9	1.4 ± 0.0	1.8	1.4 ± 0.0	0.0	1.5 ± 0.0	1.3	1.4 ± 0.0	0.5	1.5 ± 0.0
50	150	3.3	2.8 ± 0.0	3.5	2.8 ± 0.0	0.6	3.0 ± 0.0	2.0	2.9 ± 0.0	0.8	3.0 ± 0.0
100	300	22.2	4.7 ± 0.1	7.6	5.5 ± 0.0	1.4	5.9 ± 0.0	3.5	5.8 ± 0.0	2.5	5.8 ± 0.0
<b>Cu</b>	<b>Zn</b>										
2	5	0.0	0.1 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0
4	10	0.0	0.2 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.0	0.0	0.2 ± 0.0
7	20	0.0	0.4 ± 0.0	0.0	0.4 ± 0.0	0.0	0.4 ± 0.0	0.4	0.4 ± 0.0	0.0	0.4 ± 0.0
13	40	0.0	0.8 ± 0.0	0.7	0.7 ± 0.0	0.0	0.8 ± 0.0	0.6	0.7 ± 0.0	0.0	0.8 ± 0.0
25	75	0.0	1.5 ± 0.0	1.5	1.4 ± 0.0	0.0	1.5 ± 0.0	1.1	1.4 ± 0.0	0.5	1.5 ± 0.0
50	150	3.6	2.8 ± 0.0	3.4	2.8 ± 0.0	0.8	3.0 ± 0.0	1.9	2.9 ± 0.0	1.1	2.9 ± 0.0
100	300	15.4	5.1 ± 0.1	7.5	5.5 ± 0.0	1.4	5.9 ± 0.0	4.4	5.7 ± 0.0	3.0	5.8 ± 0.0

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta; Ci, Concentración inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ); Ce, Concentración en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); x/m, concentración sorbida ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Promedio  $\pm$  desviación estándar, n = 2.

**Anexo 6.** Concentración de Pb inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema de competencia.

Ci	S		Lr		CLr		S-Lr		S-CLr		
	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	
<b>Pb</b>	<b>Cu</b>										
5	2	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0
10	4	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0
20	7	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0
40	13	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0
75	25	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0
150	50	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0
300	100	30.3	16.2 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0
<b>Pb</b>	<b>Zn</b>										
5	5	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0
10	10	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0
20	20	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0
40	40	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0
75	75	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0
150	150	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0
300	300	25.0	16.5 ± 0.2	0.0	18.0 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0
<b>Pb</b>	<b>Cd</b>										
5	1	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0
10	1.5	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0
20	3	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0
40	6	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0
75	8	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0
150	12	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0	12.1	8.3 ± 0.0	0.0	9.0 ± 0.0
300	24	7.2	17.6 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0	24.8	16.5 ± 0.0	0.0	18.0 ± 0.0

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta; Ci, Concentración inicial (mg L<sup>-1</sup>); Ce, Concentración en equilibrio (mg L<sup>-1</sup>); x/m, concentración sorbida (mg g<sup>-1</sup>). Promedio ± desviación estándar; n = 2.

**Anexo 7.** Concentración de Zn inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema de competencia.

Ci	S		Lr		CLr		S-Lr		S-CLr		
	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	
<b>Zn</b>	<b>Cu</b>										
5	2	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0
10	4	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0
20	7	1.9	1.1 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0
40	13	3.5	2.2 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0
75	25	9.3	3.9 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	1.8	4.4 ± 0.0	2.0	4.4 ± 0.0	4.1	4.3 ± 0.0
150	50	40.6	6.6 ± 0.1	2.4	8.9 ± 0.0	4.0	8.8 ± 0.0	7.2	8.6 ± 0.0	14.3	8.1 ± 0.0
300	100	110.6	11.4 ± 0.4	6.5	17.6 ± 0.1	25.5	16.5 ± 0.1	50.6	15.0 ± 0.9	70.7	13.8 ± 0.3
<b>Zn</b>	<b>Pb</b>										
5	5	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.0 ± 0.0
10	10	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0
20	20	1.7	1.1 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	0.1 ± 0.0
40	40	4.4	2.1 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0
75	75	12.7	3.7 ± 0.1	0.0	4.5 ± 0.0	1.5	4.4 ± 0.0	2.1	4.4 ± 0.0	1.1	4.3 ± 0.0
150	150	40.6	6.6 ± 0.1	2.0	8.9 ± 0.0	3.5	8.8 ± 0.0	6.8	8.6 ± 0.0	5.1	8.3 ± 0.2
300	300	110.6	11.4 ± 0.4	6.0	17.6 ± 0.0	13.7	17.2 ± 0.1	53.0	14.8 ± 0.0	35.0	13.7 ± 0.1
<b>Zn</b>	<b>Cd</b>										
5	1	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0	0.0	0.3 ± 0.0
10	1.5	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0	0.0	0.6 ± 0.0
20	3	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0	0.0	1.2 ± 0.0
40	6	2.9	2.2 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0	0.0	2.4 ± 0.0
75	8	8.5	4.0 ± 0.0	0.0	4.5 ± 0.0	1.3	4.4 ± 0.0	1.4	4.4 ± 0.0	2.3	4.4 ± 0.0
150	12	30.4	7.2 ± 0.2	1.7	8.9 ± 0.0	3.6	8.8 ± 0.0	2.6	8.8 ± 0.0	10.1	8.4 ± 0.0
300	24	80.5	13.2 ± 0.2	3.8	17.8 ± 0.0	11.8	17.3 ± 0.0	38.3	15.7 ± 1.3	46.5	15.2 ± 0.5

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta; Ci, Concentración inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ); Ce, Concentración en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); x/m, concentración sorbida ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Promedio  $\pm$  desviación estándar; n = 2.

**Anexo 8.** Concentración de Cd inicial, en equilibrio y sorbida en suelo, lodo residual, composta, suelo-lodo residual y suelo-composta en un sistema de competencia.

Ci	S		Lr		CLr		S-Lr		S-CLr		
	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	Ce	x/m	
<b>Cd</b>	<b>Cu</b>										
1	2	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00
1.5	4	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00
3	7	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00
6	13	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00
8	25	0.52	0.45 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00
12	50	3.01	0.54 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00
24	100	5.36	1.12 ± 0.01	0.00	1.44 ± 0.00	0.00	1.44 ± 0.00	0.00	1.44 ± 0.00	0.00	1.44 ± 0.00
<b>Cd</b>	<b>Pb</b>										
1	5	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00
1.5	10	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00
3	20	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00
6	40	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00
8	75	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00
12	150	1.86	0.61 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00
24	300	5.42	1.12 ± 0.02	0.00	1.44 ± 0.00	0.00	1.44 ± 0.00	0.00	1.44 ± 0.00	0.00	1.44 ± 0.00
<b>Cd</b>	<b>Zn</b>										
1	5	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00	0.00	0.06 ± 0.00
1.5	10	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00	0.00	0.09 ± 0.00
3	20	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00	0.00	0.18 ± 0.00
6	40	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00	0.00	0.36 ± 0.00
8	75	0.62	0.44 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00	0.00	0.48 ± 0.00
12	150	2.46	0.57 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00	0.00	0.72 ± 0.00
24	300	5.11	1.13 ± 0.05	0.42	1.41 ± 0.00	0.58	1.41 ± 0.00	0.58	1.41 ± 0.00	0.58	1.41 ± 0.00

S, suelo; Lr, lodo residual; CLr, composta; S-Lr, suelo-lodo residual; S-CLr, suelo-composta; Ci, Concentración inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ); Ce, Concentración en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ); x/m, concentración sorbida ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Promedio  $\pm$  desviación estándar; n = 2.

**Anexo 9.** Concentración de Cd, Cu, Pb y Zn en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta, al adicionar una concentración metálica baja.

Metal	Muestra	Fracciones					
		F1	F2	F3	F4	F5	F6
Cd	S	1.10 ± 0.21	39.92 ± 0.05	3.93 ± 0.51	n.c	n.c	n.d
	S-Lr	n.c	42.30 ± 2.38	19.99 ± 0.24	5.03 ± 0.14	n.c	n.d
	S-CLr	n.c	44.62 ± 1.04	17.66 ± 0.44	4.05 ± 0.06	n.c	n.d
Cu	S	n.c	28.86 ± 8.80	187.53 ± 2.72	37.27 ± 0.23	9.87 ± 0.29	62.84 ± 25.74
	S-Lr	n.c	n.c	129.50 ± 0.23	60.88 ± 0.36	28.08 ± 2.47	96.24 ± 10.47
	S-CLr	n.c	n.c	142.29 ± 2.69	66.75 ± 0.81	31.92 ± 0.16	83.64 ± 9.05
Pb	S	16.63 ± 2.73	525.49 ± 34.85	649.32 ± 59.74	204.19 ± 6.19	8.49 ± 0.02	n.c
	S-Lr	13.25 ± 3.03	70.79 ± 8.55	499.96 ± 47.18	363.03 ± 10.89	18.97 ± 3.48	n.c
	S-CLr	n.c	47.83 ± 5.43	580.52 ± 10.41	344.23 ± 20.22	24.21 ± 0.81	n.c
Zn	S	32.16 ± 5.32	448.23 ± 2.95	114.33 ± 30.66	35.12 ± 4.33	11.57 ± 1.65	n.d
	S-Lr	11.17 ± 1.05	403.19 ± 26.36	629.29 ± 110.87	236.54 ± 24.32	23.91 ± 10.09	n.d
	S-CLr	5.98 ± 2.26	372.55 ± 193.46	632.49 ± 97.30	19.60 ± 1.47	24.13 ± 1.22	n.d

Promedio ± desviación estándar; n.c, no cuantificable; n.d, no detectable.

Concentración metálica adicionada: Cd, 6 mg L<sup>-1</sup>; Cu, 24 mg L<sup>-1</sup>; Pb, 73 mg L<sup>-1</sup>; Zn, 73 mg L<sup>-1</sup>.

**Anexo 10.** Concentración de Cd, Cu, Pb y Zn en las diferentes fracciones del suelo, suelo-lodo residual y suelo-composta, al adicionar una concentración metálica alta.

Metal	Muestra	Fracciones					
		F1	F2	F3	F4	F5	F6
Cd	S	2.07 ± 0.45	66.66 ± 14.90	4.97 ± 0.94	1.03 ± 0.03	n.c	n.d
	S-Lr	1.23 ± 0.21	132.72 ± 0.17	61.02 ± 3.10	15.71 ± 0.88	n.c	n.d
	S-CLr	1.34 ± 0.27	139.28 ± 4.41	44.91 ± 1.86	10.81 ± 1.19	n.c	n.d
Cu	S	8.55 ± 1.39	81.13 ± 18.45	471.77 ± 69.58	64.21 ± 4.67	14.03 ± 0.57	63.24 ± 6.22
	S-Lr	12.51 ± 1.12	75.18 ± 13.51	638.62 ± 33.94	140.51 ± 7.50	53.38 ± 7.51	139.34 ± 19.09
	S-CLr	11.57 ± 0.36	90.97 ± 27.02	661.02 ± 33.94	151.91 ± 8.77	58.78 ± 8.55	108.23 ± 18.12
Pb	S	15.57 ± 4.84	1512.13 ± 0.57	3327.08 ± 51.64	2353.53 ± 22.27	14.84 ± 2.49	n.c
	S-Lr	23.11 ± 3.52	1005.97 ± 19.24	2036.28 ± 25.91	2658.73 ± 95.60	55.67 ± 2.31	n.c
	S-CLr	13.17 ± 0.38	1671.33 ± 24.42	2493.48 ± 36.47	2291.13 ± 30.47	59.38 ± 7.20	n.c
Zn	S	30.72 ± 4.41	1023.75 ± 31.68	163.43 ± 19.78	27.86 ± 3.00	24.63 ± 6.63	n.c
	S-Lr	32.14 ± 0.09	1668.55 ± 88.25	1184.49 ± 15.87	319.94 ± 26.87	30.87 ± 2.24	n.d
	S-CLr	33.64 ± 4.89	1636.47 ± 77.73	1098.65 ± 29.50	378.74 ± 50.06	29.25 ± 7.06	n.d

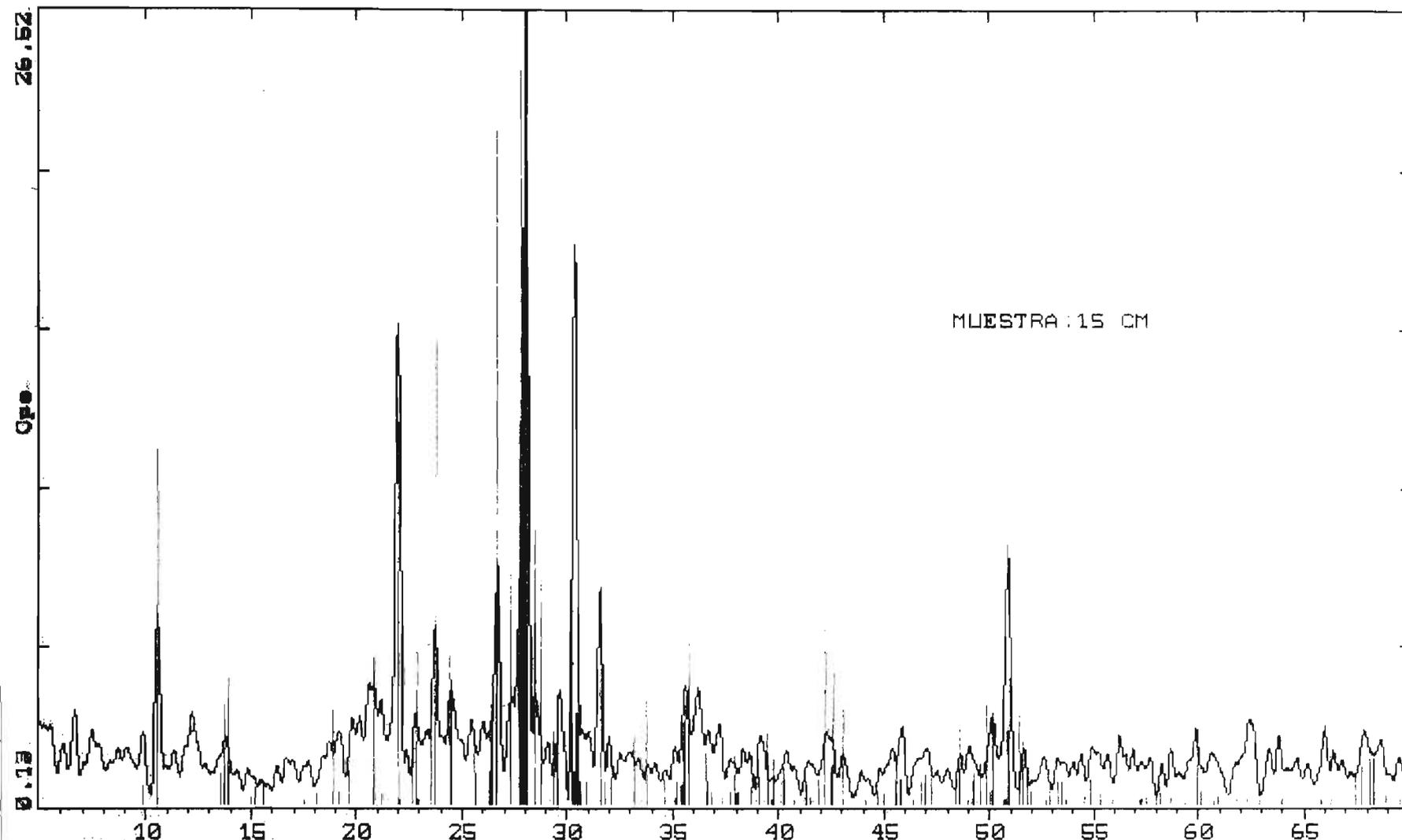
Promedio ± desviación estándar; n.c, no cuantificable; n.d, no detectable.

Concentración metálica adicionada: Cd, 24 mg L<sup>-1</sup>; Cu, 100 mg L<sup>-1</sup>; Pb, 300 mg L<sup>-1</sup>; Zn, 300 mg L<sup>-1</sup>.

**Anexo 11.** Difractogramas de suelo a 0-15 y 15-30 cm de profundidad.

2-Theta - Scale

ININ INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 31-Mar-2003 11:46

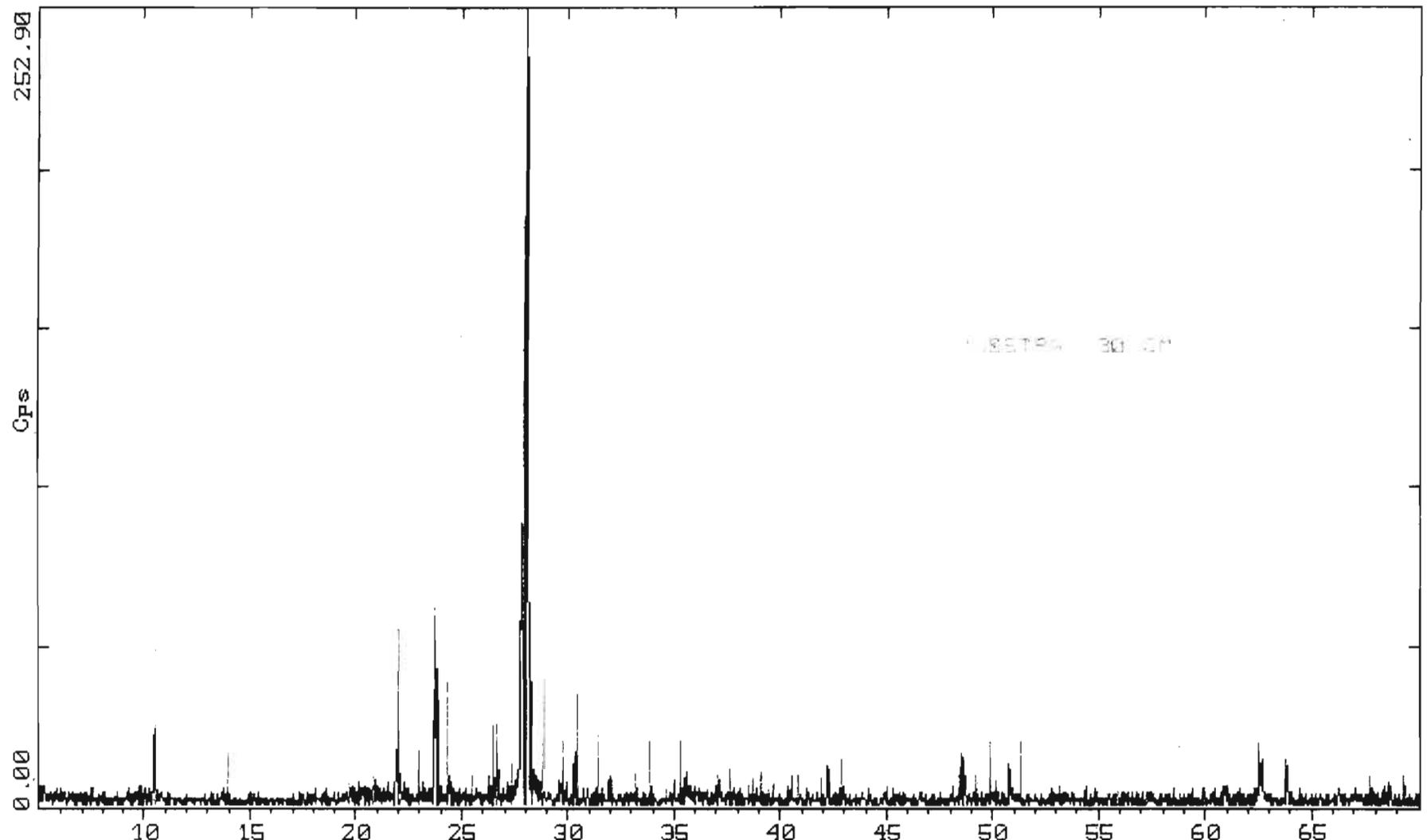


MUESTRA: 15 CM

C:\USERDATA\SERU2002\15CM.RAW C:\USERDATA\SERU2002\15CM (CT: 1.0s, SB:0.030dg, WL: 1.5406Ao)  
33-1161 \* SiO2 Quartz, syn(WL: 1.5406Ao)  
41-1486 \* CaAl2Si2O8 Anorthite, ordered(WL: 1.5406Ao)  
0-0393 \* Na(Al3Al)O8 Albite, disordered(WL: 1.5406Ao)  
0-0481 1 (Ca,Na)2.26(Mg,Fe)Al15-15Si4Al8O22.38H2O Magnesiohollandita (JCPDS 04-0840)

2-Theta - Scale

ININ INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES. 31-Mar-2003 11:52



C:\USERDATA\SERU2002\30CM.RAW C:\USERDATA\SERU2002\30CM (CT: 1.0s, SB:0.030dg, WL: 1.5406Ao)  
41-1480 | (Na,Ca)Al(Si,Al)3O8 Albite, calcian, ordered (WL: 1.5406Ao)  
33-1161 \* SiO2 Quartz, syn (WL: 1.5406Ao)  
20-0481 | Ca Na12.25 Mg Fe,Al15.15 (Si Al)8O22(OH)2 Magnesiohollandite (WL: 1.5406Ao)