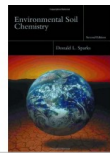
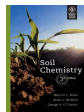


Propiedades del suelo asociadas a procesos de Contaminación

Juan Pablo Fuentes Espoz Ph.D.

►El énfasis inicial de la química del suelo estaba en determinar cómo las reacciones químicas afectaban el crecimiento de las plantas.

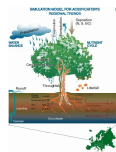
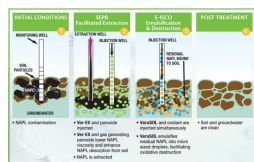
►Hoy en día ese foco se ha expandido notablemente a aspectos de contaminación y medioambiente.



Algunos ejemplos

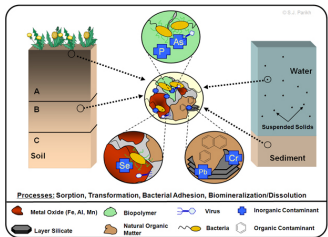
►Contaminación de aguas y suelos

- Contaminación de aguas
- Fuentes de contaminación para Nitratos y fosfatos
- Pesticidas
- Depositación ácida
- Metales traza (Metales Pesados y Elementos Raros de la Tierra)
- Residuos o basuras peligrosas



¿Qué veremos nosotros?

► Analizaremos algunas propiedades químicas básicas que tienen relación con aspectos de contaminación ambiental.

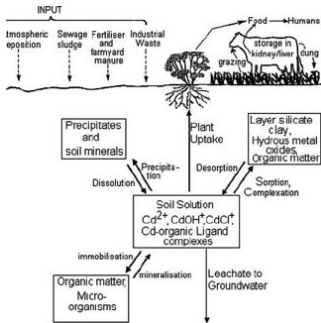


Propiedades generalmente analizadas

- El fenómeno de sorción en los suelos
- Acidez del suelo (ver importancia en base a ejemplo con lluvia ácida)
- Especiación (lo veremos con un ejemplo con Elementos Raros de la Tierra)

La retención y solubilidad de iones y moléculas

► Este tópico ya lo hemos analizado en parte (interacción fases líquidas y sólida del suelo).



La retención y solubilidad de iones y moléculas

- El conocer la solubilidad de los compuestos es importante ya que los contaminantes preferentemente se movilizan con el agua en estado soluble.
- Sin embargo, la solubilidad no es el único proceso que controla la concentración de solutos en el agua, particularmente de elementos traza.

Los minerales (muchos de ellos precipitados o arcillas) y la materia orgánica humificada interactúan con otras moléculas y iones en la superficie.

Se produce una atracción entre el ión o molécula debido a:

- Interacción electrostática (cargas opuestas se atraen).
- Interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas
- Reacciones de enlace específicas en las superficies

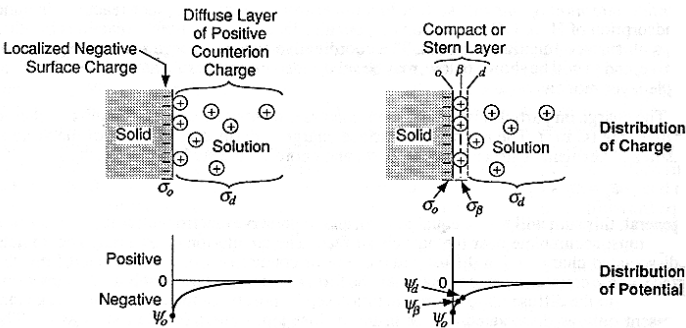
Algunas definiciones introductorias

- Sorción. Remoción de solutos desde la solución por parte de las superficies minerales y orgánicas
- Sorbato: Las especies (iones o moléculas) removidos desde la solución.
- Sorbente: El sólido (mineral u orgánico) en el cual las especies son sorbidas.

Tipos de sorción:

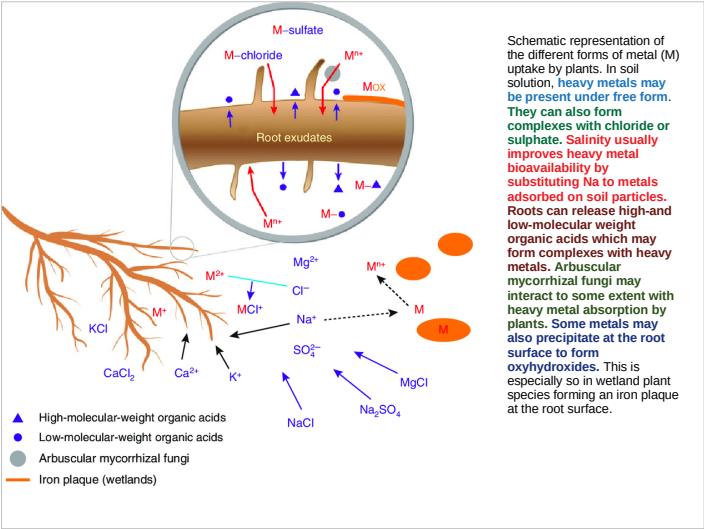
- Adsorción – solutos retenidos en las superficies minerales u orgánicas como especies hidratadas.
- Absorción – el soluto es incorporado a la estructura superficial del mineral.
- Intercambio iónico: cuando un ión es sorbido a la superficie pero intercambiando un lugar con un ión de similar carga que previamente reside en el sorbente

Dos modelos diferentes de interacción mineral- iones en solución. El modelos de **doble capa difusa de Gouy-Chapman** y el **modelo de triple capa de Stern-Grahame**. Este último modelo se aplica a situaciones donde el potencial de superficie es tan fuerte (debido a la alta carga superficial) que, en adición a la capa difusa, se crea una capa compacta de cationes inmediatamente adyacente a la superficie del mineral. Los iones en esta capa compacta son fuertemente retenidos por fuerzas electrostáticas y no están libres de moverse como los iones en la capa difusa.

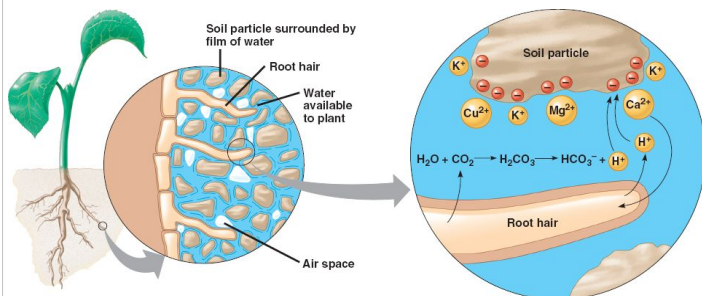
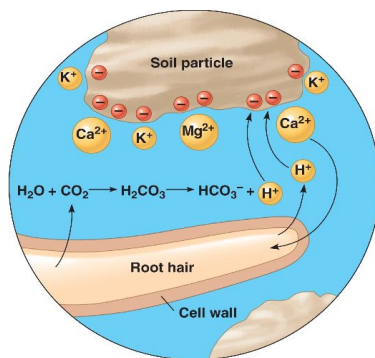


La retención de iones

- Este tópico ya lo hemos analizado en detalle (interacción fases líquidas y sólida del suelo)
- La Capacidad de intercambio Cationes:
 - Corresponde a la suma total de cationes intercambiables que una cantidad determinada de suelo (1 kg en seco) puede adsorber. Se expresa en centimoles de carga por kilogramo de suelo (cmolc/kg)

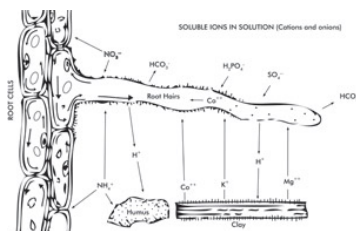


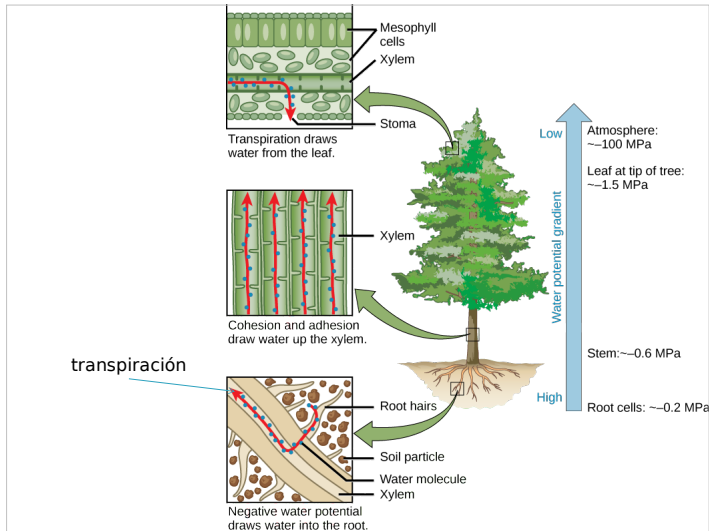
El intercambio iónico en el suelo

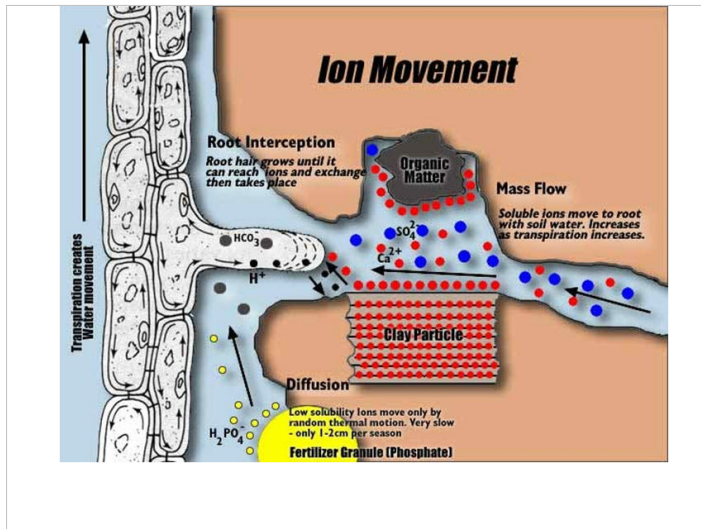


El movimiento de iones en el suelo se da mediante tres procesos:

- *Flujo de masas*
- *Difusión*
- *Intercepción*



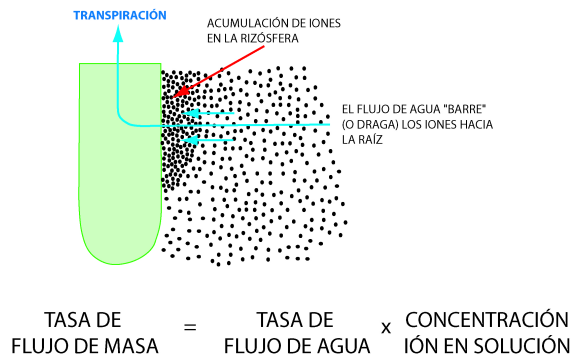




FLUJO DE MASAS

- El flujo de masas es el movimiento de iones en conjunto con el agua a través del suelo.
- El flujo de iones es entonces función de la precipitación, riego, evapotranspiración.
- Los iones que usualmente se mueven por flujo de masas son los nitratos (NO_3^-) y el cloro (Cl^-). En menor grado el sulfato (SO_4^{2-}), K^+ y Mg^{2+} también se movilizan por flujo de masas.
- Otros iones también pueden ser movilizadas con el agua dependiendo de las características físicas y químicas del suelo y de las concentración y características de esos otros elementos en el suelo.

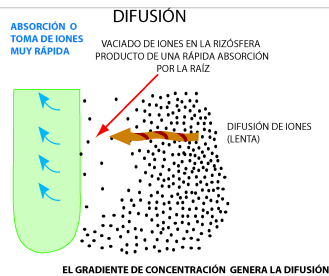
FLUJO DE MASAS



$$Q = V \times C$$

DIFUSIÓN

- Es el flujo de iones a través de las películas de agua existentes alrededor de las partículas y poros capilares.
- La fuerza para el flujo de iones es el gradiente de concentración .
- Los iones se movilizan desde zonas de mayor concentración a zonas de menor concentración.
- La mayoría de los iones en solución se mueven por difusión pero en pequeñas distancias.



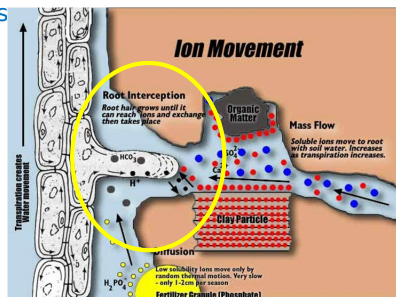
$$Q = A \cdot k \cdot dC/dx$$

El flujo de nutrientes por difusión complementa al flujo de masas actuando de manera conjunta. El flujo de iones (Q) depende del **gradiente de concentración**, dC/dx , (y que corresponde a la diferencia en concentración entre dos puntos (dC), localizados a una distancia dx), y a un **coeficiente de difusión** (k) que expresa la facilidad de movimiento de un ión en particular. El coeficiente A, expresa el área de sección transversal por donde ocurre el flujo.

- Todos los solutos (iones) se difundirán con menor libertad si el suelo se encuentra seco y frío como también si éstos interactúan con las partículas sólidas del suelo (arcillas, humus).
- Iones como H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , Zn^{2+} y Cu^{2+} son fuertemente fijados por las partículas del suelo y por ende su difusión es mucho más lenta comparada con la de NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} y K^+ .

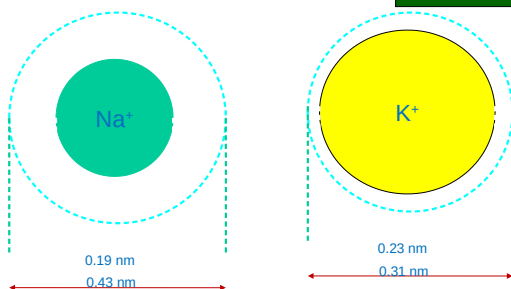
INTERCEPCIÓN

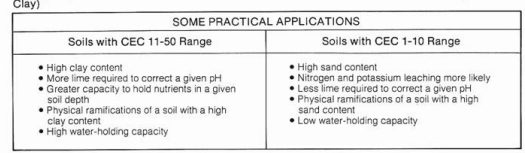
- La intercepción de iones por las raíces ocurre por el crecimiento de éstas a través del suelo.
- El estrecho contacto entre las raíces y las partículas de suelo aumentan la probabilidad de absorción directa de los iones



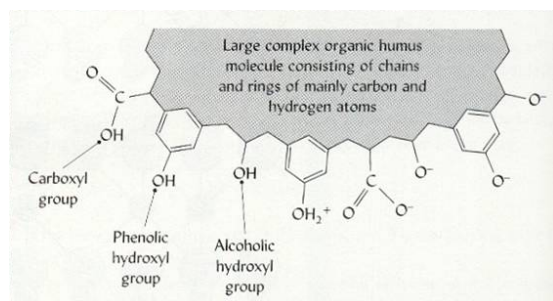
Capa de hidratación
menor en K que en Na

Densidad de carga superficial
 $\frac{\text{carga}}{\text{superficie}}$





$\text{R}-\text{COOH} \xrightleftharpoons[+\text{H}^+]{-\text{H}^+} \text{RCOO}^-$	Humus
$\text{Fe}(\text{OH})_2 \xrightleftharpoons[+\text{H}^+]{-\text{H}^+} \text{FeOOH} \xrightleftharpoons[+\text{H}^+]{-\text{H}^+} \text{FeOO}^-$	Sesquioxide



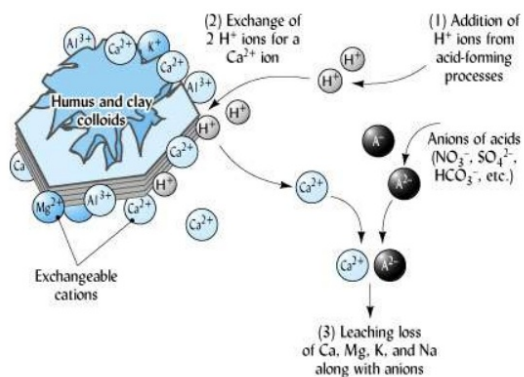
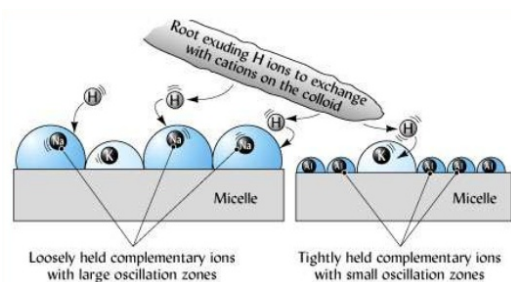
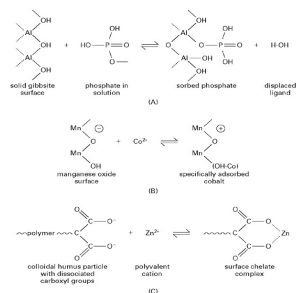
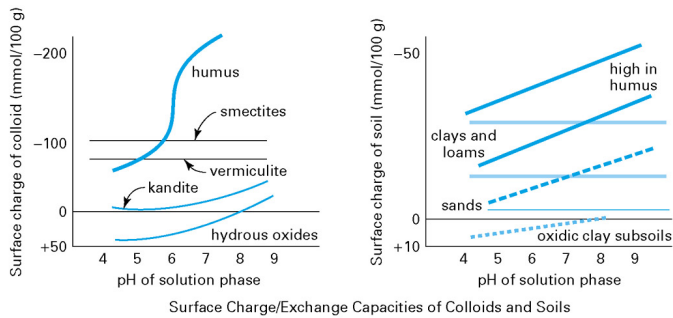


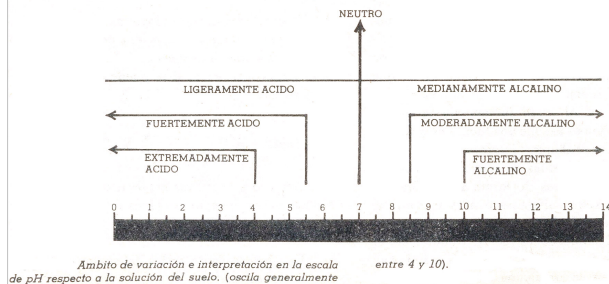
Figure 3-16 Some representative specific adsorption reactions. (A) Adsorption of phosphate on aluminum hydroxide (ligand exchange). (B) Adsorption of cobalt on manganese oxide. (C) Adsorption of zinc on humus (surface chelation).





La acidez del suelo

$$\text{pH} = \log 1/[\text{H}^+]$$



En forma general, la acidez predomina en suelos de zonas de alta precipitación, en que las bases de cambio se han lixiviado. Al ocurrir esto, las arcillas se saturan con iones H^+ y Al^{3+} .

La alcalinidad predomina cuando la saturación de bases es muy alta. Generalmente hay presencia de sales carbonatadas de Ca, Mg, Na.

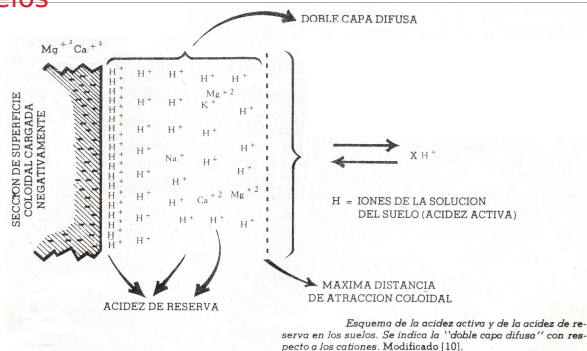
Nota: El porcentaje de saturación de bases (%SB) se define como la proporción de la CIC que está ocupada por los cationes no ácidos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+).

Causas de la acidez:

- ▣ **Clima** (lixiviación de bases)
- ▣ **Material parental**
- ▣ **Producción de CO_2** por la actividad de los microorganismos del suelo y raíces de las plantas
- ▣ **Producción de H^+** por las raíces de las plantas y posterior intercambio por bases adsorbidas a los coloides o en solución.
- ▣ **Humificación de la materia orgánica**
- ▣ **Procesos de oxidación**
- ▣ NH_4^+ NO_2^- NO_3^-
- ▣ H_2S SO_2^- SO_4^{2-}
- ▣ **Fertilización con productos acidificantes (ejemplo Urea)**



Clases de acidez en los suelos



Acidez activa y la acidez de reserva, acidez potencial (también llamada acidez pasiva)

La acidez activa es el pH que se determina usualmente cuando se analiza una muestra de suelo con agua destilada.

La acidez de reserva corresponde a los iones H + retenidos en la superficie de las arcillas. Cuando se utiliza KCl para el análisis de pH , el K desplaza a los iones H + adsorbidos a las arcillas y por lo tanto los iones H + pasan a la solución del suelo. De esta forma cuando uno determina el pH con KCl, se tiene un valor de acidez activa y pasiva a la vez. Se considera que la acidez de reserva es 1000 a 100000 veces mayor que la acidez activa.

Efecto del pH en la disponibilidad de nutrientes en el suelo

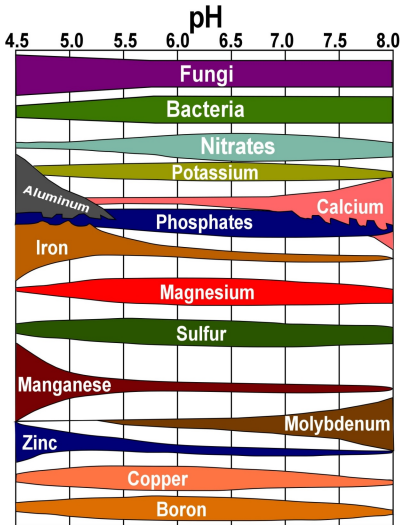


TABLE 3-5 Inorganic Contaminant Reactivity^a and Conditions Conducive for Precipitation

Class	Contaminant	Chemical Reactivity	Precipitation Conditions
Metal cations	Cr ³⁺ , Al ³⁺	High	pH > 5
	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , UO ₂ ²⁺	High ^b	pH > 7
	Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺	Moderate ^c	High carbonate or sulfide
Oxyanions	Sr ²⁺ , Ca ²⁺	Low	High carbonate
	Cs ⁺	Low ^d	Limited
	AsO ₄ ³⁻ , AsO ₃ ³⁻ , PO ₄ ³⁻ , SeO ₃ ²⁻	High	High dissolved Al or Fe
	SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	Moderate	Limited
	NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻	Low	None

^aContaminant reactivity is a necessary factor for chemical adsorption.

^bLimited reactivity for U when carbonate complexes form.

^cHigh for Cd and Zn in anaerobic environments.

^dBinds strongly to vermiculite and illite clays.

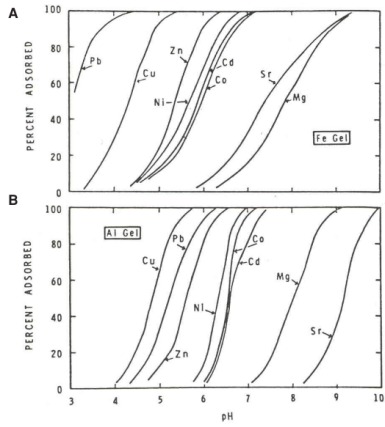


FIGURE 3-5 Retention behavior of eight divalent metal cations as a function of solution pH. For each experimental system (data point), $Me_f = 0.125 \text{ mM}$ in 1 M NaNO_3 background electrolyte. (A) Adsorption data for freshly precipitated ferric hydroxide, $Fe_f = 0.093 \text{ M}$. (B) Adsorption data for freshly precipitated aluminum hydroxide, $Al_f = 0.093 \text{ M}$. SOURCE: Reprinted, with permission, from Kimbrough et al. (1976). © (1976) Soil Science Society of America Journal.

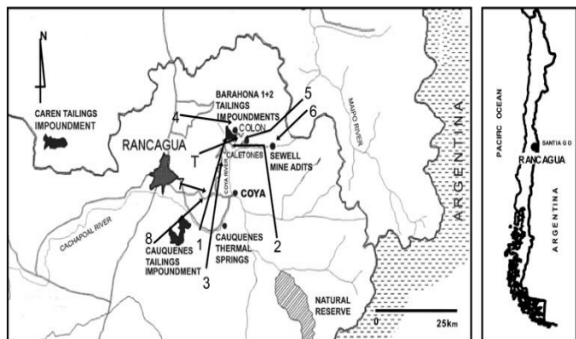
Los suelos y la contaminación química



Utilidad de la determinación del pH: Un ejemplo referido a lluvia ácida



Procesos de rehabilitación ambiental entorno Fundición Caletones



Mapa del área de estudio
del ambiente urbano

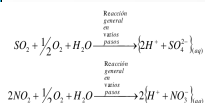
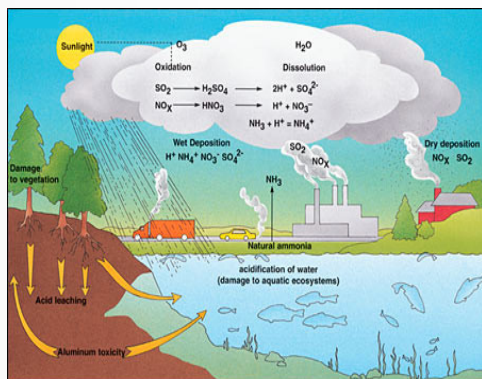
Distribución de trazadores en sedimentos de la FZ Trazadora
propósito: evaluar la dispersión de los contaminantes
y el efecto de la actividad humana

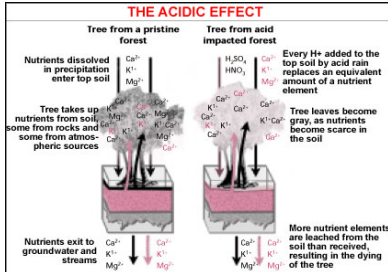
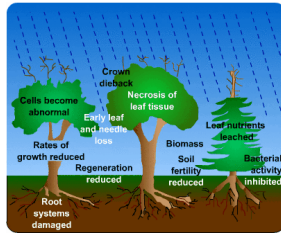
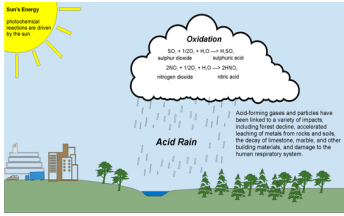
© 2000, E. Ríos, A. Soto, J. Soto

Caletones en sus inicios (1935)



Lluvia ácida





Efectos visibles



Efectos visibles



Efectos visibles



Efectos visibles



Aproximación a la problemática de rehabilitación

Comprensión del medioambiente actual:

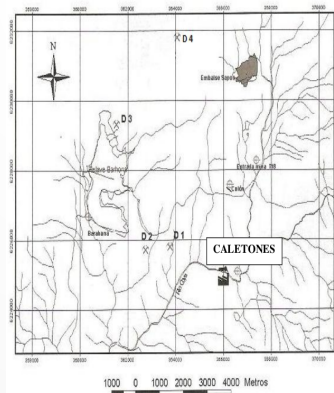
- **Suelos se encuentran altamente degradados**
 - Degradación física con pérdida de suelo fértil en superficie por erosión
 - Degradación química caracterizada por:
 - Alta acidez
 - Aumento del Al soluble causando fitotoxicidad
 - Aumento en concentración de metales pesados.
- **Ambiente climático muy variable con limitaciones para desarrollo vegetal**

Aproximación a la problemática de rehabilitación

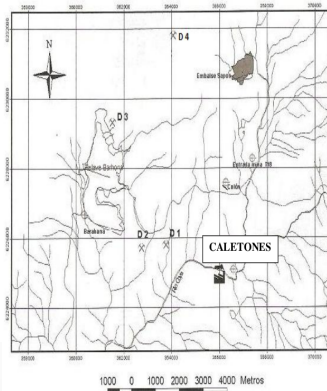
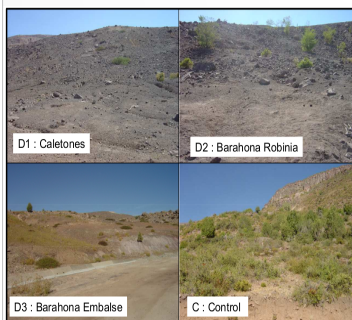
Evaluación de potencial gradiente de contaminación:

- ¿Existen variaciones en los grados de degradación del ecosistema en función de la distancia a la fuente?

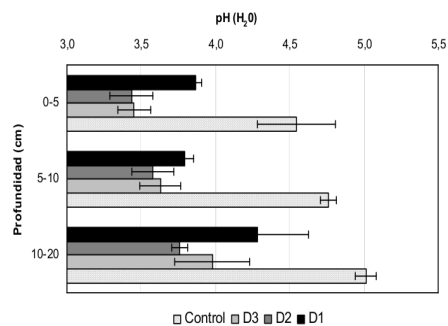
Aproximación a la problemática de rehabilitación



Aproximación a la problemática de rehabilitación



Aproximación a la problemática de rehabilitación



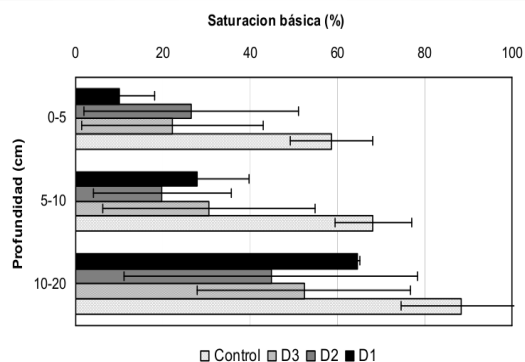
DEGRADACIÓN QUÍMICA Y BIOLÓGICA EN SUELOS CERCANOS A LA FUNCIÓN DE CORRE CALETONES, VI REGIÓN CHILE.

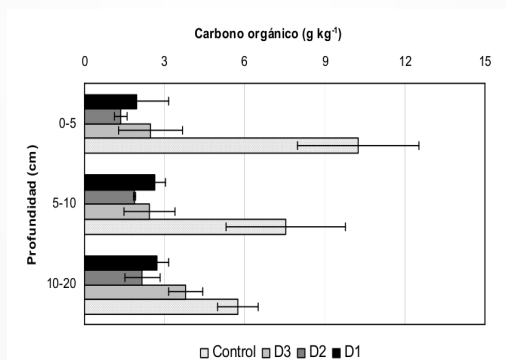
Momento para optar al Título
Profesional de Ingeniero Forestal

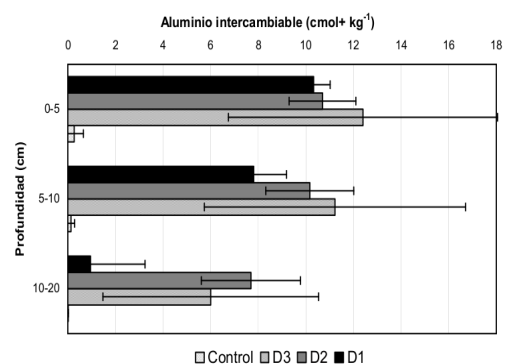
MATRICIO FRANCISCO LEMES VERA

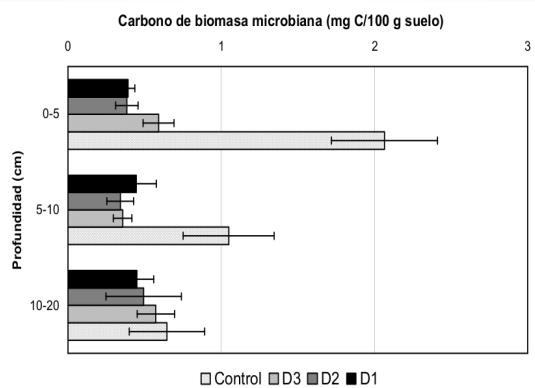
Prof. Gracia Sr. Juan Pablo Fuentes Espino Ingeniero Forestal
M.Sc. Ph.D. en Soil Science
Prof. Gracia Sr. María Adriana González-Barrón Química y Licenciada en Química
M.Sc. en Soil Science

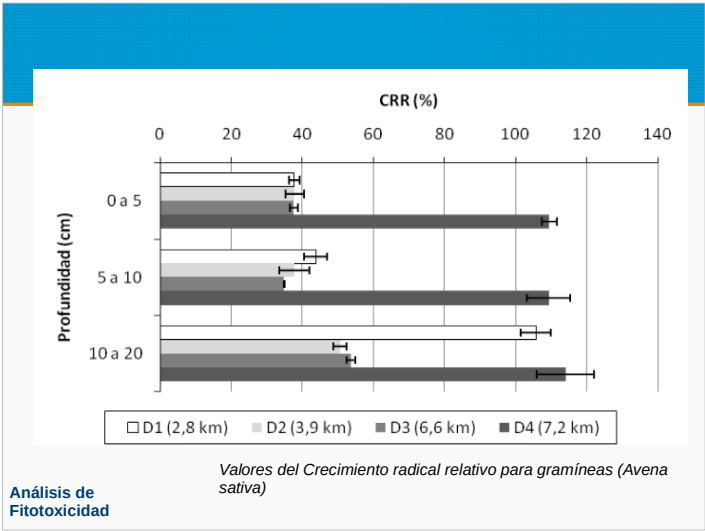
Profundidad	PH	CO	N	P	K	Arilla (<2µm)	Na	K	Ca	Mg	CIC	Al	CICE	CBM	SB	S	Al	Q _{min}
cm	(H ₂ O)	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	%	cmol kg ⁻¹	cmol kg ⁻¹	cmol kg ⁻¹	cmol kg ⁻¹	cmol kg ⁻¹	cmol kg ⁻¹	cmol kg ⁻¹	mg C/100g suelo	%	%	%	%
D1 (2,8 km de la fuente de emisión)																		
0 - 5	3,77	1,97	22	20	133	17,8	0,07	0,34	1,55	3,12	33	10,32	15,4	0,391	10	67,0	2,0	
5 - 10	3,79	2,61	10	13	151	19,5	0,08	0,39	6,27	2,39	33	7,81	16,9	0,373	28	46,2	1,5	
10 - 20	4,28	2,73	10	12	203	27,6	0,16	0,52	18,25	5,46	38	0,96	25,3	0,450	65	3,8	1,9	
D2 (3,9 km de la fuente de emisión)																		
0 - 5	3,42	1,36	32	20	78	19,9	0,09	0,20	6,11	2,41	32	10,70	19,5	0,384	26	54,9	2,8	
5 - 10	3,56	1,89	29	18	83	20,8	0,08	0,21	4,62	1,87	32	10,20	17,0	0,244	20	60,0	1,3	
10 - 20	3,70	2,15	25	18	108	22,7	0,11	0,28	8,20	2,98	33	7,69	23,8	0,362	45	32,3	1,9	
D3 (6,6 km de la fuente de emisión)																		
0 - 5	3,44	2,47	89	36	262	19,0	0,10	0,67	7,02	1,33	41	12,40	21,5	0,716	22	57,7	3,7	
5 - 10	3,62	2,43	45	33	317	25,6	0,11	0,81	11,11	1,73	46	11,22	25,0	0,347	31	44,9	1,6	
10 - 20	3,93	3,79	31	35	413	30,7	0,14	1,06	20,53	3,16	47	6,00	30,9	0,559	52	19,4	1,4	
Control (7,2 km de la fuente de emisión)																		
0 - 5	4,50	10,25	19	47	754	17,1	0,14	1,93	27,24	3,89	56	0,27	33,5	2,066	59	0,8	2,1	
5 - 10	4,76	7,55	13	48	819	23,7	0,16	2,10	26,78	3,54	48	0,13	32,7	1,049	68	0,4	1,4	
10 - 20	5,01	5,74	13	40	927	24,7	0,19	2,37	31,54	3,86	43	0,02	38,0	0,646	88	0,1	1,2	

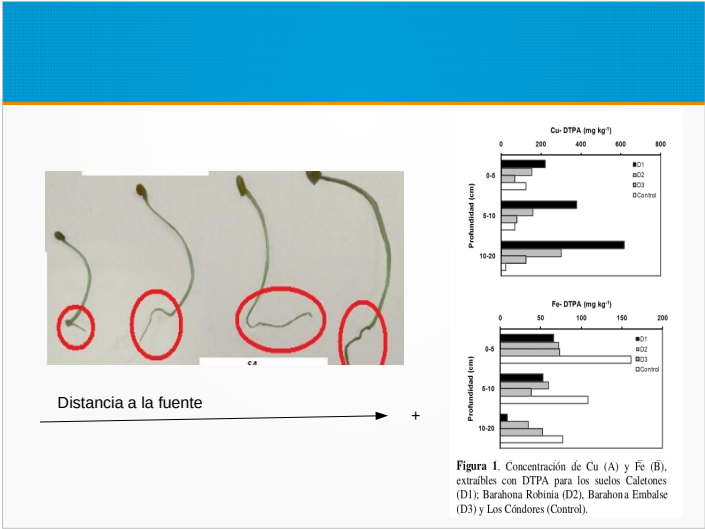














UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FORESTALES
ESCUELA DE CIENCIAS FORESTALES
DEPARTAMENTO DE SILVICULTURA

1. Los estudiantes deberán investigar y analizar la importancia de la aplicación de enmiendas calcáreas en suelos degradados y su efecto en la neutralización de la acidez del suelo y en la disponibilidad de nutrientes para las plantas.

2. Los estudiantes deberán investigar y analizar la importancia de la aplicación de enmiendas calcáreas en suelos degradados y su efecto en la neutralización de la acidez del suelo y en la disponibilidad de nutrientes para las plantas.

EFFECTO DE UNA ENMIENDA CALCÁREA EN UN SUELO
AFECTADO POR LLUVIA ÁCIDA

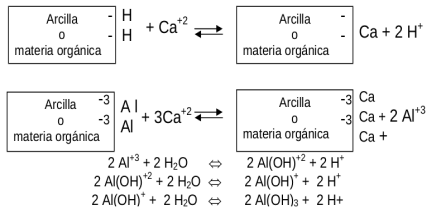
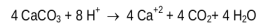
3. Los estudiantes deberán investigar y analizar la importancia de la aplicación de enmiendas calcáreas en suelos degradados y su efecto en la neutralización de la acidez del suelo y en la disponibilidad de nutrientes para las plantas.

4. Los estudiantes deberán investigar y analizar la importancia de la aplicación de enmiendas calcáreas en suelos degradados y su efecto en la neutralización de la acidez del suelo y en la disponibilidad de nutrientes para las plantas.

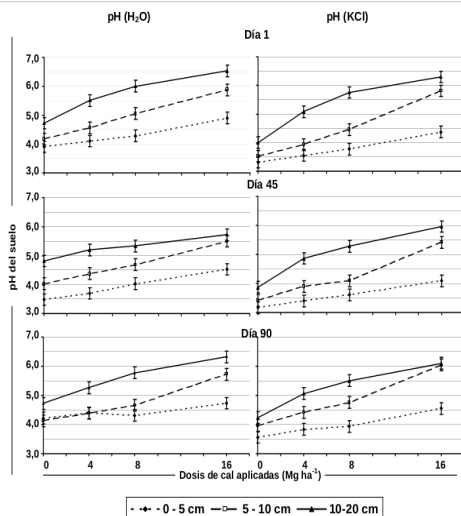
Memoria para optar al Título
Profesional de Ingeniero Forestal

5. Los estudiantes deberán investigar y analizar la importancia de la aplicación de enmiendas calcáreas en suelos degradados y su efecto en la neutralización de la acidez del suelo y en la disponibilidad de nutrientes para las plantas.

BENJAMÍN ANDRÉS CASTILLO FAJARDO



Neutralización de los procesos de acidificación



Aplicación de diferentes dosis de CaCO_3 en los suelos más degradados y su efecto en el pH

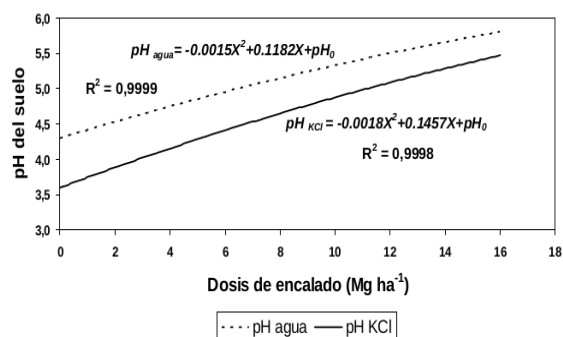
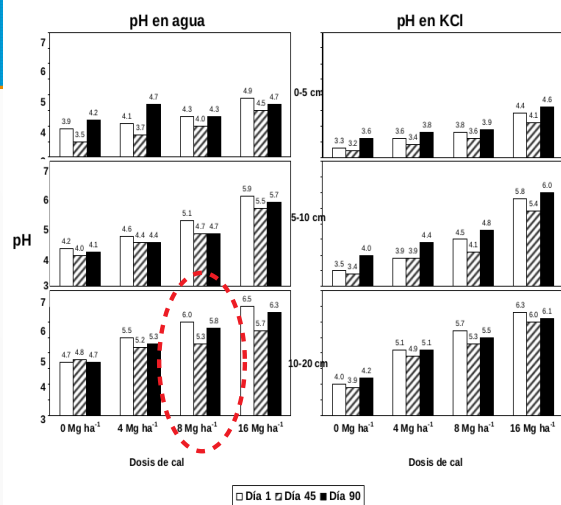


FIGURA 4: Modelo general de aplicación de encalado para corregir el pH del suelo entre los 0 y 20 cm de profundidad del área cercana a la fundición Caletones.



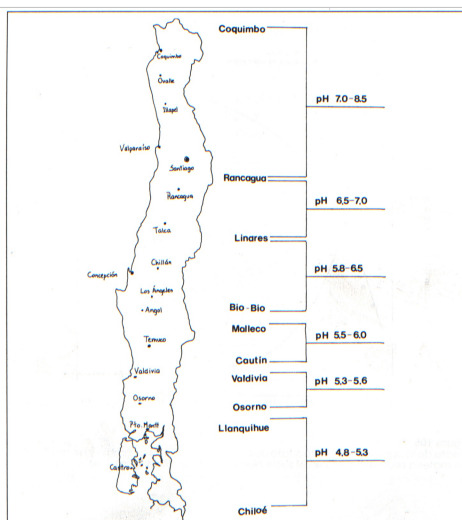
La capacidad tampón o buffer de los suelos

Capacidad de resistir a cambios en el pH de la solución suelo.

La capacidad buffer varía entre los suelos y es función de:

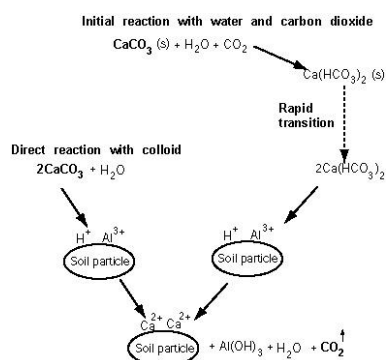
- CIC
- Saturación de H^+ y Al^{3+} o bien su opuesto el porcentaje de saturación de bases.
- Contenido de materia orgánica

Cambio en el pH del suelo en diferentes zonas del país



Enmiendas para corregir el pH

Suelos ácidos: Encalado



Enmiendas calcáreas:

Carbonato de calcio CaCO_3

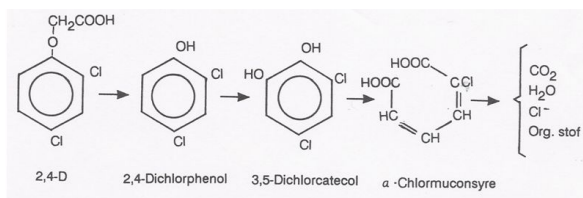
Hidróxido de calcio Ca(OH)_2

Óxido de Calcio CaO



Xenobiótico:

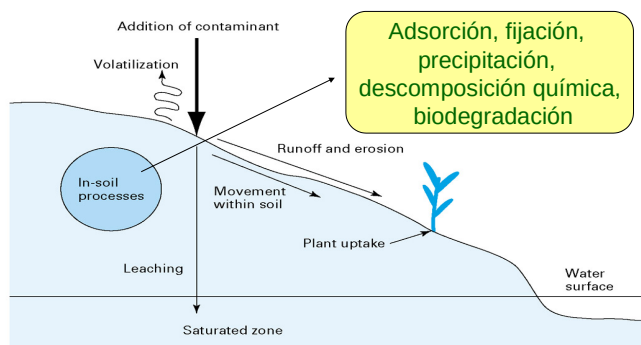
Compuestos artificiales externos a los sistemas biológicos, que contienen estructuras y enlaces que no se producen de manera natural.



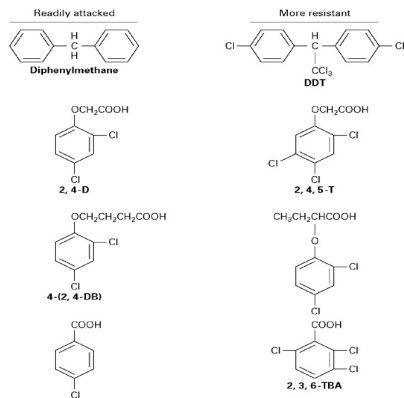
2,4-D is a herbicide

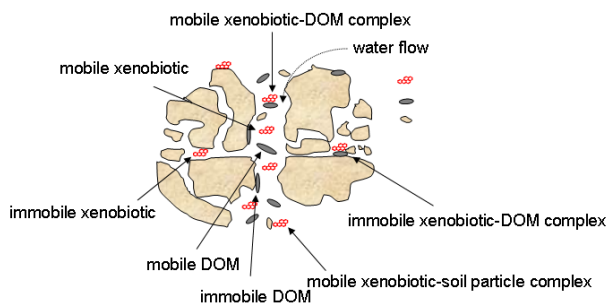
From Helweg, 1988

El potencial destino de un contaminante



Compuestos similares en estructura pero de distinta biodegradabilidad





Model of the interactions between xenobiotics and soil matrix

El tratamiento de los suelos contaminados

La rehabilitación considera dos etapas lógicas:

1. Remoción de la fuente de contaminación
2. Tratamiento de los problemas causados por el contaminante.

El tratamiento de los suelos contaminados

- Contención
- Procesos de limpieza *in-situ* (*tratamientos biológicos*)
- Remoción del suelo

El tratamiento de los suelos contaminados

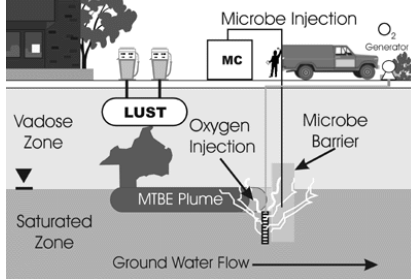
- Procesos de limpieza *in-situ* tratamientos biológicos o bioremediación

El tratamiento de los suelos contaminados

- Bioremediación
 - Bioremediación pasiva o intrínseca
 - Bioestimulación
 - Bioventilación
 - Bioaumento
- Landfarming
- Compostaje
- Fitoremediación

Bioestimulación

- Los microorganismos son estimulados para que comiencen el proceso de biodegradación.



In March 2001, the U.S. Army Corps of Engineers completed pilot studies on a dual system for using ground-water circulation wells (GCWs) equipped with an in-well air stripper system to treat trichloroethylene (TCE) and an ultra-violet (UV) light treatment unit to destroy cyclotrimethylenetrinitramine (RDX). After nine months of operation at the former Nebraska Ordnance Plant (NOP) site near Mead, NE, the systems have demonstrated mass removal

Bioestimulación



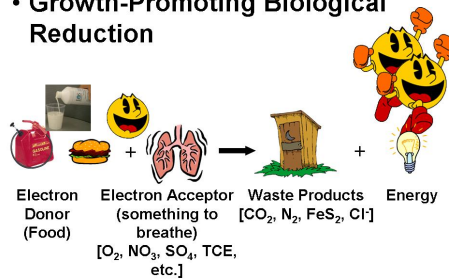
NRC researchers conducted an in situ aerobic biostimulation trial in Goose Bay, Labrador, to clean up petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. Because this system relies on solar energy alone, it can be used in remote or Far North locations. <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/achievements/highlights/2009/gost.html>

Bioaumento

- Incorporación de microorganismos a los sistemas contaminados (naturales o genéticamente modificados).
- Es un proceso con menores probabilidades de éxito... por qué?

bioestimulación

- Growth-Promoting Biological Reduction



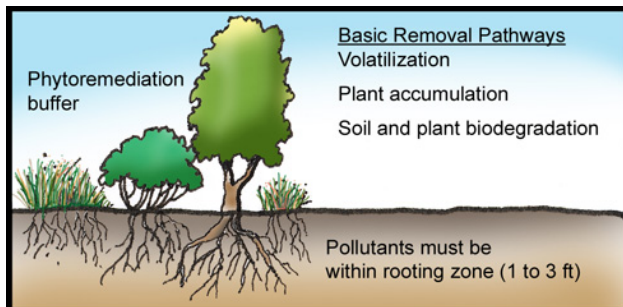
(Drawing Modified from AFCEE and Wiedemeier)

Landfarming

- También se considera como landfarming la extracción de las capas contaminadas!!! Las cuales son dispuestas en sitios de contención donde son tratadas.

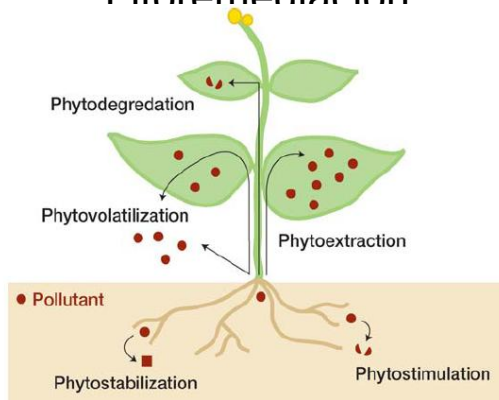


Fitoremediación



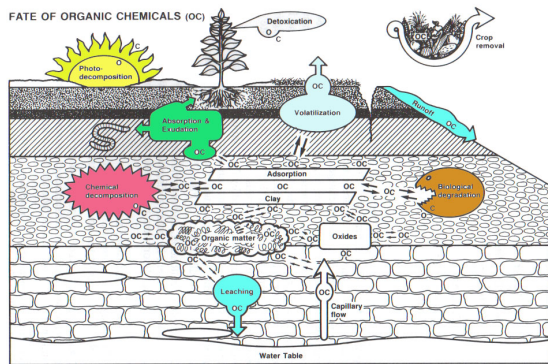
http://nac.unl.edu/bufferguidelines/guidelines/3_productive_soils/5.html

Fitoremediación



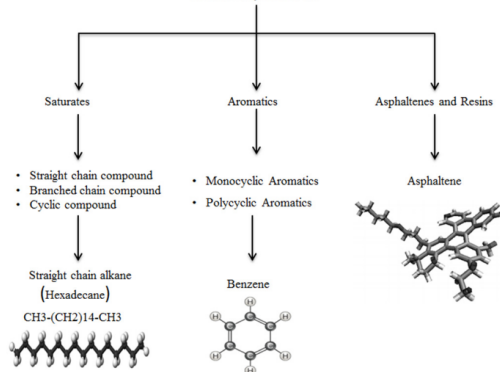
Possible fates of pollutants during phytoremediation: the pollutant (represented by red circles) can be stabilized or degraded in the rhizosphere, sequestered or degraded inside the plant tissue, or volatilized in the air.
<http://systemsbiology.usm.edu/PhytoTech/WRKY07012011/Phytoremediation.html>

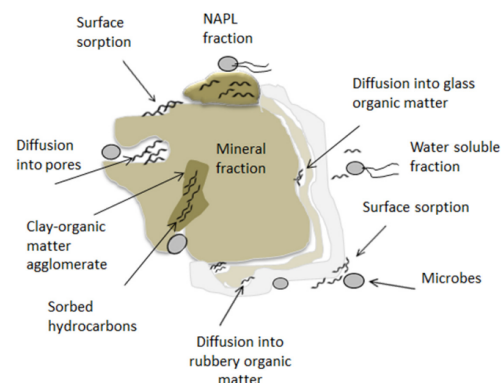
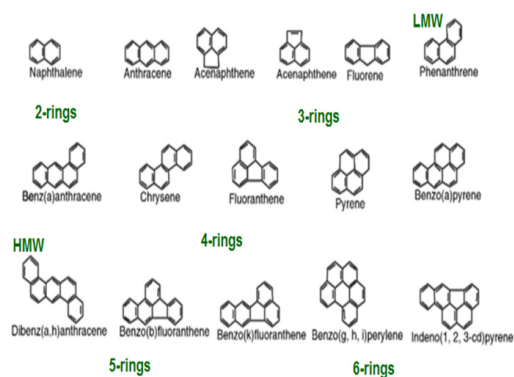
¿Qué destino tienen otros compuestos que no son necesariamente nutrientes para las plantas? Ejemplo: químicos orgánicos.



Processes affecting the dissipation of organic chemicals (OC) in the environment. Degradation processes are characterized by the splitting of the OC molecule. Transfer processes are characterized by the OC molecules remaining intact.

Petroleum Hydrocarbons





SOIL Physical Treatments	Applicability	PROS	COS
Soil Washing Contaminants sorbed onto fine soil particles are separated from bulk soil in a water-based system on the basis of particle size. The wash water may be augmented with a basic leaching agent, surfactant, or chelating agent.	Ex Situ	- provides a cost effective and environmentally proactive alternative to stabilization and land filling. - offers the ability for recovery of metals - can clean a wide range of organic and inorganic contaminants from coarse-grained soils.	- Complex waste matrices (e.g., metals with organics) make formulating washing fluid difficult. - High humic content in soil may require pretreatment - The aqueous stream will require treatment at demobilization. - Additional treatment steps may be required to address hazardous levels of washing solvent remaining in the treated residuals. - It may be difficult to remove organics adsorbed onto clay-size particles.
	In Situ		- Depth of contaminants may limit some types of application processes. - Future usage of the site may "weather" the materials and affect ability to maintain immobilization of contaminants. - Some processes result in a significant increase in volume (up to double the original volume). - Certain wastes are incompatible with variations of this process. Treatability studies are generally required. - Reagent delivery and effective mixing are more difficult than for ex situ applications. - Like all in situ treatments, confirmatory sampling can be more difficult than for ex situ treatments. - The solidified material may hinder future site use. - Processing of contamination below the water table may require dewatering.

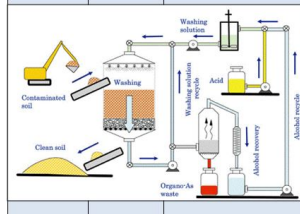


Table 1. Summary of bioremediation techniques for hydrocarbon contaminated soils.

Remediation strategy	Example of method	Treating site	Cost (US \$/m ³) ^a	Benefits	Limitations
Physical	Vapour extraction	<i>Ex situ</i>	405–1,485	-Fast -Permanent removal of pollutants -Ideal for high levels of pollution	-Costly -Destructive -Prone to secondary pollution
Chemical	Thermal desorption	<i>Ex situ</i>	80–440	-Fast -Does not generate large volumes of waste material -Ideal for high level of contamination	-Costly -Destructive -Prone to secondary pollution
Biological	Biostimulation	<i>In situ</i>	30–100	-Environmentally friendly -Cost effective -Minimum site disruption -Useful for low level of pollutants	-Require longer time -Low predictability -Reliant on environmental factors

