Capítulo 4

Suelo y Subsuelo

Aluisio Pimenta

Tabla de Contenido

I Objetivos de Curso

- Introducción
- Minerales del Suelo
- Materia Orgánica del Suelo

II Introducción

III Minerales del Suelo

- Minerales primarios del suelo
- Minerales secundarios del suelo
  - Filosilicatos
  - Óxidos de Aluminio
  - Óxidos del Hierro
  - Óxidos de Manganeso
- Superficie específica de los minerales del suelo
- Carga superficial de los minerales del suelo
  - Tipos de carga
- Identificación de minerales utilizando análisis de difracción de rayos-X
- Uso de los minerales de la arcilla para retener contaminantes orgánicos

IV Materia Orgánica del Suelo

- Efectos de los factores de formación del suelo en el contenido de materia orgánica, *MOS* (Materia Orgánica del Suelo)
- Composición de *MOS*
- Estructura de *MOS*
- Grupos funcionales y características de carga
- Interacciones entre sustancias húmicas, *HS* ("humic substances") y metálicas
- Efectos de sustancias húmicas en la disolución de minerales
- Complejos de Arcilla – MOS
- Mecanismos de las Interacciones
- Retención de pesticidas y otros compuestos orgánicos por las sustancias húmicas

V Leyes Principales

VI Referencias

I Objetivos de Curso

Introducción

Los suelos son una parte importante de nuestro ambiente, puesto que dan sustentabilidad a nuestra supervivencia como especie, proporcionando la superficie para el crecimiento de alimentos como los vegetales, la edificación de viviendas y las actividades industriales. Los suelos tienen un contacto directo con nuestros recursos de agua superficiales y subterráneos. Este capítulo tiene como objetivo el describir las características minerales y orgánicas del suelo y su interacción con contaminantes potenciales.

Minerales del Suelo

Esta sección describe el contenido mineral del medio ambiente de los suelos, caracterizando los minerales primarios y secundarios del suelo. Se discuten la superficie específica y la carga superficial de los minerales del suelo y su papel en las interacciones del suelo con los contaminantes. Se trata el análisis de la difracción de radiografía como herramienta para la identificación de minerales, así como el uso de los minerales de la arcilla para la retención de los contaminantes orgánicos.

Materia Orgánica del Suelo

La materia orgánica es un componente importante de los suelos. Esta sección repasa los factores en la formación de los suelos y sus efectos en el contenido de la materia orgánica en estos. Se discuten además, la composición, la estructura, los grupos funcionales y las características de la carga de la materia orgánica de los suelos (MOS) o "*SOM",* ("Soil Organic Matter"), por sus siglas en inglés. La revisión abarca también el estudio de las interacciones entre las sustancias húmicas y los metales, los efectos de las sustancias húmicas en la disolución de los minerales, y especialmente las interacciones entre los complejos de MOS-arcilla, pesticidas y otras sustancias orgánicas.

II Introducción

Los suelos son enlaces complejos de sólidos, líquidos y gases (Fig. 1). Por ejemplo, en un suelo típico de marga de légamo que es ideal para el crecimiento vegetal, el componente sólido en la superficie representa sobre el 50% del volumen (aproximadamente 45% mineral y 5% materia orgánica), los gases (aire) abarcan cerca de 20 – 30%, y el agua típicamente completa el restante 20 – 30%. Por supuesto, la distribución de gases y del agua en el componente poroso del espacio puede cambiar rápidamente dependiendo de las condiciones atmosféricas y otros factores.

La mediana y una gama del contenido elemental de los suelos alrededor del mundo son presentadas en la Tabla 1. Los elementos encontrados en mayores cantidades son O, Si, Al, Fe, C, Ca, K, Na, y Mg. Estos también son los elementos principales encontrados en la corteza de la tierra y en los sedimentos (Tabla 1). El oxígeno es el elemento más frecuente en la corteza de la tierra y en los suelos. Este comprende cerca del 47% de la corteza terrestre por peso y más del 90% por volumen.

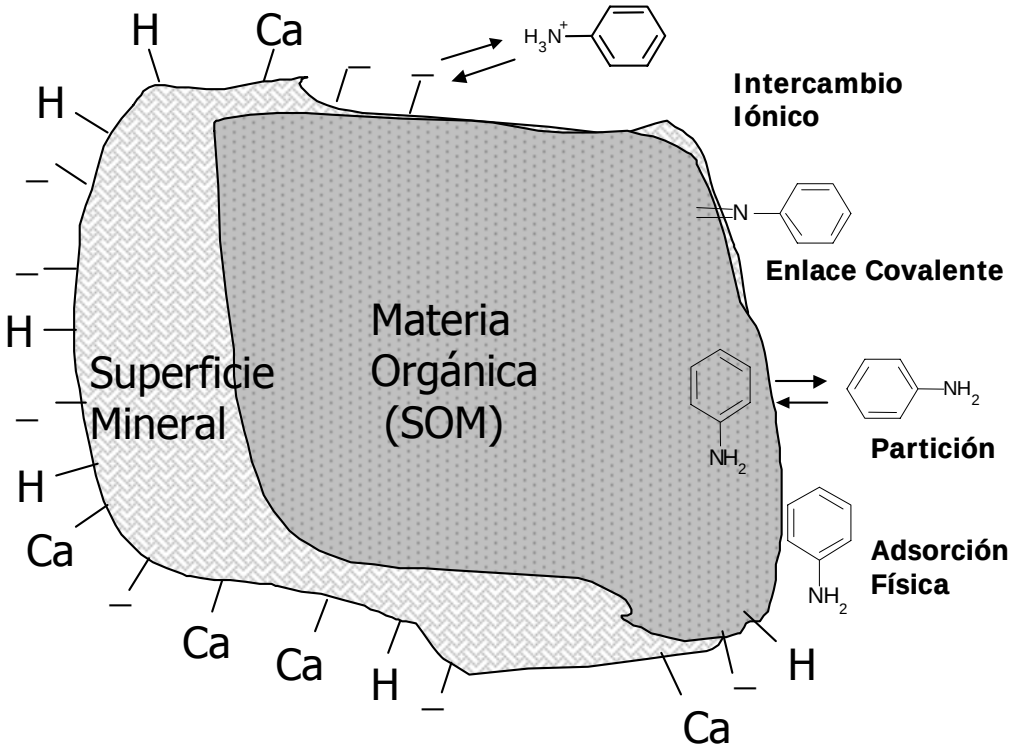

Figura 1: Partícula de suelo típica

TABLA 1. Contenido de elementos en los suelos

Suelos (mg per kg)						
Elemento	Mediana	Gama	Mediana	Gama	Corteza terrestre (promedio)	Sedimentos (promedio)
Al	72.000	700-< 10.000	71.000	10.000-300.000	82.000	72.000
Como	7.2	<0.1-97	6	0.10-40	1.5	7.7
B	33	<20-300	20	2-270	10	100
Ba	580	10-5.000	500	100-3.000	500	460
Sea	0.92	<1-15	0.30	0.01-40	2.6	2
Br	0.85	< 0.5-11	10	1-110	0.37	19
C, Total	25.000	600-370.000	20.000	7.000-500.000	480	29.400
CA	24.000	100-320.000	15.000	700-500.000	41.000	66.000
Cd	—	—	0.35	0.01-2	0.11	0.17
Cl	—	—	100	8-1.800	130	190
Co	9.1	<3-70	8	0.05-65	20	14
Cr	54	1-2.000	70	5-1.500	100	72
Cs	—	—	4	0.3-20	3	4.2
Cu	25	<1-700	30	2-250	50	33
F	430	< 10-3.700	200	20-700	950	640
Fe	26.000	100-> 100.000	40.000	2.000-550.000	41.000	41.000
Ga	17	<5-70	20	2-100	18	18
GE	1.2	< 0.1-2.5	1	0.10-50	1.8	1.7
Hectogramo	0.09	< 0.01-4.6	0.06	0.01-0.50	0.05	0.19
I	1.2	<0.5-9.6	5	0.10-25	0.14	16
K	15.000	50-63.000	14.000	80-37.000	21.000	20.000
La	37	< 30-200	40	2-180	32	41
Li	24	<5-140	25	3-350	20	56
Magnesio	9.000	50-> 100.000	5.000	400-9.000	23.000	14.000
Manganeso	550	< 2-7.000	1.000	20-10.000	950	770
MES	0.97	<3-15	1.2	0.1-40	1.5	2
N	—	—	2.000	200-5.000	25	470
Na	12.000	< 500-100.000	5.000	150-25.000	23.000	5.700
NOTA	11	<10-100	10	6-300	20	13
Nd	46	< 70-300	35	4-63	38	32
Ni	19	<5-700	50	2-750	80	52
0	—	—	490.000	—	474.000	486.000
P	430	< 20-6.800	800	35-5.300	1.000	670
Pb	19	<10-700	35	2-300	14	19
Rb	67	<20-210	150	20-1.000	90	135
S, Total	1.600	< 800-48.000	700	30-1.600	260	2.200
Sb	0.66	< 1-8.8	1	0.20-10	0.2	1.2
Sc	8.9	<5-50	7	0.50-55	16	10
SE	0.39	<0.1-4.3	0.4	0.011	0.05	0.42
Silicio	310.000	16.000-450.000	330.000	250.000-410.000	277.000	245.000
Sn	1.3	<0.1-10	4	1-200	2.2	4.6
Sr	240	< 5-3.000	250	4-2.000	370	320
Th	9.4	2.2-31	9	1-35	12	9.6
Ti	2.900	70-20.000	5.000	150-25.000	5.600	3.800
U	2.7	0.29-11	2	0.70-9	2.4	3.1
V	80	<7-500	90	3-500	160	105
Y	25	<10-200	40	10-250	30	40
Yb	3.1	<1-50	3	0.04-12	3.3	3.6
Zn	60	< 5-2.900	90	1-900	75	95
Zr	230	< 20-2.000	400	60-2.000	190	150
Zr	230	< 20-2.000	400	60-2.000	190	150

III Minerales del Suelo

Los componentes inorgánicos de los suelos pueden representar sobre el 90% de los componentes sólidos. Sus características tales como el tamaño, el área superficial, y el comportamiento de la carga, afectan grandemente muchas reacciones importantes de equilibrio y cinética, al igual que el transporte de contaminantes en los suelos.

Los componentes inorgánicos de los suelos incluyen los minerales primarios y secundarios (definidos abajo), se extienden en tamaño (diámetro de la partícula) desde soluciones clasificadas como arcilla (<2 µm o 0.002 mm) hasta gravilla (>2 mm) y rocas. Un mineral puede ser definido como un compuesto natural inorgánico con propiedades físicas, químicas y cristalinas definidas. Un mineral primario es uno que ha sido alterado químicamente desde su extracción y cristalización de la lava fundida. Los ejemplos de minerales primarios comunes en suelos incluyen el cuarzo y el feldespato. Otros minerales primarios que se encuentran en suelos en cantidades más pequeñas incluyen los piroxenos, la mica, los anfíboles y los olivinos. Los minerales primarios ocurren principalmente en las fracciones de suelo arenoso (diámetro de partícula de 2 - 0.05 mm) y légamo (diámetro de partícula 0.05-0.002) pero se pueden encontrar en fracciones clasificadas de arcilla levemente erosionada por la acción atmosférica o proceso de meteorización. Un mineral secundario es uno que resulta del desgaste de un mineral primario; ya sea por una alteración en la estructura o por la reprecipitación de los productos del desgaste por la acción atmosférica (disolución) de un mineral primario. Los minerales secundarios comunes en suelos son los minerales de aluminosilicato tales como caolinita y montmorillonita, óxidos como gibsita, goetita, birnesita, materiales amorfos como imogolita y alófana, y minerales de sulfuro y carbonato. Los minerales secundarios se encuentran principalmente en la fracción de arcilla del suelo, pero pueden localizarse también en la fracción de légamo.

Minerales Primarios del Suelo

Algunos de los minerales más importantes y prevalecientes en los suelos son los feldespatos. Estos son comunes en las fracciones de arena y légamo y pueden también encontrarse en la fracción de arcilla. Los feldespatos comprenden el 59.5, 30.0, y 11.5 % por peso de roca ígnea, esquistos y arenisca, respectivamente. Las rocas metamórficas también contienen feldespatos. Los feldespatos "K" son fuentes importantes de Potasio (K) en los suelos y a menudo constituyen un componente importante de la forma mineral del suelo K. Los feldespatos son aluminosilicatos tridimensionales anhídridos de enlaces tetraédricos de SiO_4 y AlO_4 que contienen cavidades que pueden contener cationes Ca^{2+}, Na^{+} K^{+}, o Ba^{2+} para mantenerse electro neutrales. Los feldespatos pueden ser divididos en dos grupos principales: los álcali-feldespatos, extendiéndose en la composición de $KAlSi_3O_8$ a $NaAlSi_3O_8$, y los plagioclasa, que comprenden componentes de $NaAlSi_3O_8$ a $CaAl_2Si_2O_8$.

Los olivinos, piroxenos, y anfíboles son conocidos como minerales accesorios en los

suelos y se encuentran en las fracciones pesadas de gravedad específica. Los piroxenos y anfíboles son minerales ferro-magnésicos con estructuras de cadena sencilla y doble, respectivamente y enlace tetraédrico de silicio. Estos comprenden el 16.8% por peso de las rocas ígneas. Los olivinos son neosilicatos en los que Mg^{2+} y Fe^{2+} son coordinados en octaedros por átomos de oxígeno (O). Estos minerales, frecuentes en rocas ígneas, son fuentes de los micro-nutrientes del suelo, y están generalmente presentes en cantidades más pequeñas que los piroxenos y anfíboles.

Minerales secundarios del suelo

- **Filosilicatos**

La arcilla es un término general para describir el material inorgánico cuyo tamaño es menor de 2 µm, mientras que el término arcilla mineral se refiere a un mineral específico que toma parte de una fracción del suelo clasificado de arcilla. Los minerales secundarios de la arcilla en suelos (filosilicatos) ejercen un papel importante en el desempeño de numerosas reacciones y procesos del suelo.

Los minerales de la arcilla son estructuras compuestas por capas o láminas tetraédricas y octaédricas. La capa tetraédrica de silicio está caracterizada por varias propiedades. La distancia en el enlace Si-O es cerca de 0.162 nm, la distancia O-O (oxígeno a oxígeno) es cerca de 0.264 nm, el tetraedro está arreglado de modo que todas las extremidades están orientadas en la misma dirección, todas las bases están en el mismo plano, y están enlazados punto a punto.

La lámina octaédrica del aluminio tiene una distancia O-O de 0.267 nm y la distancia del OH-OH es 0.294 nm. Los octaedros del aluminio se enlazan entre sí por los lados.

Cuando una lámina tetraédrica es enlazada a una lámina octaédrica el resultado es un mineral de arcilla 1:1. La fórmula química para una arcilla ideal tipo 1:1 sería: $Si_4^{iv}Al_4^{vi}O_{10}OH_8$, donde el superíndice representa una coordinación en las láminas tetraédricas y octaédricas de cuarto y sexto orden, respectivamente.

Cuando dos láminas tetraédricas son coordinadas con una lámina octaédrica, se obtiene un mineral de arcilla 2:1. La fórmula química para una arcilla ideal tipo 2:1 sería: $Si_8^{iv}Al_4^{vi}O_{20}OH_4$. Un ejemplo de este tipo de mineral fibroso es la pirofilita. Entre las capas (los espacios entre las láminas) los cationes pueden ser coordinados octaédricamente con hidróxilos, tales como cloritas, y estar presentes como cationes individuales, que pueden o no ser hidratados, como en las arcillas micáceas, vermiculitas, y esmectitas.

La sustitución isomórfica, que ocurre cuando el mineral se forma, se define como la sustitución de un átomo por otro de tamaño similar en la red cristalina sin alterar la estructura cristalina del mineral. El tamaño del radio catiónico determina cuales cationes podrán ser sustituídos en las láminas octaédricas y de silicio. En la capa

tetraédrica el Si^{4+} es generalmente sustituído por Al^{3+}, aunque P puede también sustituirlo. En la capa octaédrica Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+} Ni^{2+}, Zn^{2+} o Cu^{2+} pueden sustituir a Al^{3+}. De igual manera, un catión con un número de coordinación de 4 podría sustituir a Si^{4+} en la capa tetraédrica y un catión con un número de coordinación 6 podría sustituir a Al^{3+} en la capa octaédrica. Como resultado de estas sustituciones isomórficas, se desarrolla una carga neta negativa, la cual se asocia con los 6 oxígenos o hidroxilos de los octaédricos y los cuatro oxígenos de los tetraédricos.

Como un ejemplo de esto, supongamos que un Al^{3+} sustituye un Si^{4+} en la capa tetraédrica de una arcilla ideal 1:1. La carga total negativa será –28 y la carga total positiva será +27. La carga neta en la arcilla será -1, la cual es balanceada por la presencia de cationes cerca de la superficie externa de la arcilla 1:1.

Las arcillas se pueden clasificar como dioctaédricas o trioctaédricas, dependiendo del número de posiciones que están ocupadas por cationes en la capa octaédrica. Si dos de las tres posiciones se llenan, entonces la arcilla es dioctaédrica. Si se llenan las tres posiciones, la arcilla es trioctaédrica. Por ejemplo, si Al^{3+} está presente en la capa octaédrica, solamente se llenan dos tercios de las posiciones del catión (dioctaédrico); por cada anión 6 OH^-, solamente dos Al^{3+} satisfacen la carga aniónica y resulta la fórmula $Al_2(OH)_6$. Cuando Mg^{2+} está presente, debido a que Mg es divalente, se llenan los tres lugares del catión, y para satisfacer los iones (trioctaédricos) 6 OH^- serán necesarios tres átomos de Mg^{2+}. La fórmula para esta capa será $Mg_3(OH)_6$.

Los minerales trioctaédricos, que usualmente contienen Mg^{2+} se encuentran en áreas con climas secos, mientras que las arcillas dioctaédricas, que usualmente contienen Al^{3+} en la capa octaédrica, se encuentran en climas húmedos. Los suelos al este del río Mississippi en los Estados Unidos de Norteamérica se caracterizan por su contenido de minerales dioctaédricos, mientras que las fracciones de arcilla del suelo al oeste del Mississippi son dominadas por minerales trioctaédricos.

Arcillas Interestratificadas

Dado que las capas de las arcillas 2:1 y 1:1 están enlazadas de manera muy fuerte internamente, pero se enlazan débiles unas con otras, las capas pueden amontonarse unas con otras para formar arcillas interestratificadas. Los ejemplos incluyen la esmectita interestratificada con unidades de tipo talco ("talc-type"), unidades de esmectita y mica tales como 1:1 esmectita mica-dioctaédrica o hectorita y la interestratificación de la esmectita o vermiculita con clorita. Por ejemplo, regularmente una estructura interestratificada clorita-esmectita de 1:1 contendría cuatro capas tetraédricas, dos en cada lámina 2:1; tres capas octaédricas, una en cada lámina 2:1 y la otra en entre la capa hidroxílica; y otra capa de espacio estratificado que contiene los cationes intercambiables. La esmectita puede estratificarse con caolinita.

Alófanos e Imogolita

Los alófanos se forman de los materiales de la ceniza volcánica y son componentes

importantes de los suelos de derivación volcánica, aunque pueden también ser encontrados en la fracción de la arcilla de muchos suelos no-volcánicos. Los suelos volcánicos que contienen alófanos generalmente contienen una cantidad significativa de materia orgánica y tienen una baja densidad. El cociente $Si0_2/Al_20_3$ de los alófanos varía a partir de 0.84 a casi 2 (el cociente característico para la caolinita). El aluminio exhibe una coordinación tetraédrica y octaédrica. La imogolita tiene un cociente $Si0_2/Al_20_3$ casi constante de 1 y el Al exhibe una orientación octaédrica solamente. Mientras que la imogolita tiene poca carga como resultado de la substitución isomorfa, puede fijar cantidades substanciales de cationes monovalentes como la haloysita. Los análisis microscópicos de la imogolita revelan partículas finas alargadas formadas por paquetes de tubos paralelos de alrededor de 20 nm en diámetro. Los minerales alófanos exhiben partículas esféricas de 30-50 nm en diámetro.

Minerales Fibrosos de la Arcilla

Los minerales fibrosos que no tienen hojas octaédricas continuas como la palygorskita (previamente conocida como la atapulgita) y la sepiolita contienen cintas de filosilicatos 2:1. Una cinta es ligada a la siguiente por la inversión de tetraedros de $Si0_4$ a lo largo de un sistema de enlaces Silicio-Oxígeno-Silicio (Si-O-Si).

- **Óxidos, hidróxidos, y Oxihidróxidos**

El aluminio, el hierro, y los óxidos del manganeso juegan papeles muy importantes en la química de los suelos. A pesar de que no son encontrados en grandes cantidades, ejercen efectos significativos en muchos de los procesos químicos del suelo debido a su alta reactividad y gran área superficial específica.

El término general *óxidos* se refiere a los hidróxidos metálicos, los oxihidróxidos, y óxidos acuosos. La Tabla 2 enumera algunos de los óxidos presentes en los suelos. Los óxidos son ubicuos de los suelos. Pueden existir como cristales discretos, como capas en filosilicatos y sustancias húmicas, y gel mixto aluminosílico.

Óxidos e hidróxidos de Aluminio

En ambientes naturales se encuentran un número de hidróxidos de aluminio cristalinos, los oxihidróxidos, y los óxidos. Los oxihidróxidos son menos comunes que los hidróxidos. La gibsita [Al $(OH)_3$, un hidróxido del Al] y la bohemita (γ-AlO.OH, un oxihidróxido) son óxidos que se forman naturalmente en los suelos.

La diáspora (α-AlOOH) y el corindón (α -Al_2O_3, un óxido anhidro del Al), aunque menos comunes, se pueden también encontrar de forma natural (Tabla 2). Los óxidos anhidros del Al se pueden hallar en algunas rocas ígneas y metamórficas.

La gibsita es el mineral más común del óxido del Al y se encuentra a menudo en suelos altamente desgastados tales como oxisoles en áreas tropicales y en ultisoles. La estructura de la gibsita se demuestra en la Figura 2.

TABLA 2. Óxidos, oxihidróxidos, e hidróxidos encontrados en suelos

Óxidos de aluminio	
Bayerita	α-$Al(OH)_3$
Boehmita	γ-AlOOH
Diáspora	α-AlOOH
Gibsita	γ- $Al(OH)_3$
Óxidos del hierro	
Akaganeita	β-FeOOH
Ferrihidrita	$Fe_{10}0_{15}.9H_2O$
Feroxihita	δ-FeOOH
Goetita	α-FeOOH
Hematita	α-Fe_20_3
Lepidocrocita	γ-FeOOH
Maghemita	γ-Fe_20_3
Magnetita	Fe_30_4
Óxidos del manganeso	
Birnesita	δ-MnO_2
Pirolusita	β -MnO_2

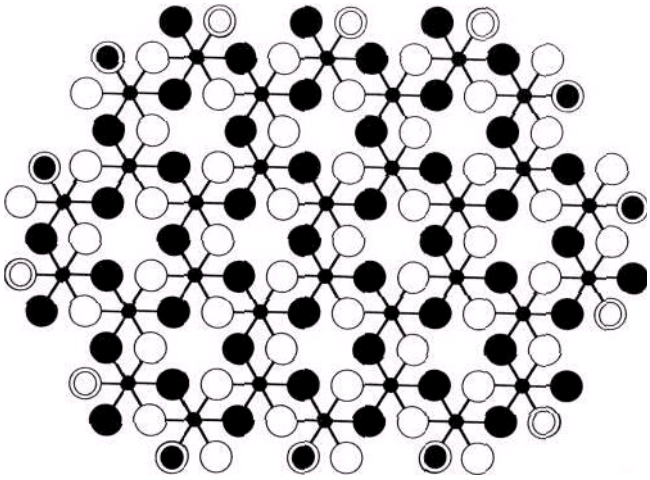

Figura 2: Estructura del Hidróxido de Aluminio (Gibsita)

La estructura se compone de dos planos de iones OH^- estrechamente empacados (círculos blancos y negros largos) y unidos entre sí por iones de Al^{3+} (círculos negros pequeños). Los átomos de Al^{3+} se encuentran en dos de las tres posiciones octaédricas (di octaédricas) en anillos hexagonales. En el interior de la gibsita, cada Al^{3+} comparte seis OH^- con otros tres iones de Al^{3+} y cada ión del OH sirve de puente entre los Al^{3+} (Fig. 2). En los bordes del gibsita, cada Al^{3+} comparte solamente cuatro OH^- con dos iones de Al^{3+}, las otras dos coordinaciones son ocupadas por un OH^- y un H_2O y ninguno de ellos tiende un puente entre los iones de Al^{3+}. En una unidad particular, debido a la atracción existente entre los átomos de H, los iones OH^- están posicionados directamente arriba de los iones OH^- en otra unidad.

Óxidos y hidróxidos de Hierro

Los óxidos principales del hierro (Fe) y los oxihidróxidos se enumeran en la Tabla 2. El octaédro es la unidad estructural básica para todos los óxidos de Fe. Cada átomo de Fe está rodeado por seis oxígenos ó ambos iones de O^{2-} y OH^-. La goetita y la hematita se conocen como la fase α, mientras que la lepidocrocita y la maghemita son las fases γ. Las fases α son más estables que las fases γ. El Fe^{3+} puede ser substituído por Al^{3+}, Mn^{3+}, y Cr^{3+} $^{+}$ vía substitución isomorfa. Otros cationes tales como Ni, Ti, Co, Cu, y Zn se pueden también encontrar dentro de la estructura del óxido del Fe. La goethita es la forma más común y termodinámicamente estable de los óxidos del Fe en los suelos. Su estructura se compone de bandas dobles de octaédros de FeO (OH). Las bandas están enlazadas parcialmente por enlaces de H y comparten los bordes y las esquinas entre sí. La goethita se caracteriza por cristales alargados en forma de agujas con surcos y bordes. La hematita es el segundo óxido de hierro de mayor presencia en suelos. Esta es el producto de los procesos de meteorización en los suelos altamente desgastados y es responsable del color rojizo que los caracteriza. Su estructura consiste de octaédros de FeO_6 conectados entre sí. Otros óxidos del hierro lo son la maghemita y la ferrihidrita, un material hidratado semicristalino.

Óxidos y hidróxidos de Manganeso

Los óxidos de manganeso (Tabla 2) son comunes en los suelos. Estos constituyen una fuente del manganeso el cual es un elemento esencial para las plantas. Los óxidos de manganeso son capaces de fijar por adsorción los metales pesados, y son un oxidante natural de ciertos metales, como el As^{3+}, y el Cr^{3+}. Los óxidos de manganeso cubren las partículas del suelo, se encuentran en las grietas y venas de éstos, y forman nódulos que pueden alcanzar hasta 2 centímetros de diámetro. La mayoría de los óxidos de manganeso son amorfos. La forma más estable del óxido de manganeso es la pirolusita aunque su presencia no es muy común en los suelos. La birnesita es el óxido de manganeso más predominante en los suelos.

- **Minerales de carbonatos y sulfatos**

Los carbonatos principales encontrados en los suelos son la calcita o carbonato cálcico ($CaCO_3$), la magnesita o carbonato magnésico ($MgC0_3$, que es muy inestable y se transforma al $Mg(OH)_2$), la dolomita [$CaMg(CO_3)_2$], la ankerita [$(Ca, Fe, Mg)_2(CO)_2$], la siderita ($FeCO_3$), y la rhodochrosita ($MnFCO_3$). El mineral principal del sulfato es el yeso ($CaS04.\ 2H_2O$). Los carbonatos y sulfatos son más frecuentes en las regiones áridas y semiáridas y se diferencian de los minerales silicatados por su alta solubilidad.

Superficie específica de los minerales del suelo

Una característica física importante de los minerales secundarios del suelo son sus altas áreas superficiales (Tabla 3). El área superficial se determina midiendo la adsorción del gas N_2 en la superficie del suelo, en función de la presión parcial de gas N_2, en las temperaturas cercanas al punto de ebullición de N_2 líquida (77K). El análisis del área superficial se basa en la teoría de Brunauer, Emmett, y Teller, aunque están disponibles modelos más avanzados. El área superficial es obtenida apareando los datos obtenidos de la adsorción al modelo seleccionado. Los minerales del suelo generalmente no son porosos. Sin embargo, las moléculas polares pueden alcanzar las regiones de la capa intermediaria entre las láminas de las capas del suelo.

Tabla 3: Área superficial específica del suelo de minerales seleccionados

Mineral	**Área (m^2 / g)**
Caolinita	7-30
Haloisita	10-45
Pirofilita	65-80
Talco	65-80
Montmorillonita	600-800
Vermiculita Dioctahedral	50-800
Vermiculita Trioctahedral	600-800
Moscovita (Mica)	60-100
Biotita	40-100
Clorita	25-150
Alófana	100-800

Carga superficial de los minerales del suelo

- **Tipos de carga**

Los minerales del suelo pueden exhibir dos tipos de carga: carga permanente o constante, y carga variable o dependiente del pH. Nos referiremos a éstos como carga constante y variable. En la mayoría de los suelos hay una combinación de carga constante y variable. La carga constante es invariante con el pH del suelo y es un resultado de la substitución isomorfa. Por lo tanto, este componente de la carga se

desarrolla cuando se forma el mineral. La vermiculita, la mica, y la clorita son algunos componentes inorgánicos del suelo que exhiben carga constante. La terminología de *la carga constante* se atribuye a Schofield. Él encontró que la capacidad de intercambio catiónico (CIC ó "CEC", por sus siglas en inglés) de un subsuelo de la arcilla en la estación experimental de Rothamsted en Inglaterra era relativamente constante bajo condiciones de pH entre 2.5 y 5, pero aumenta bajo condiciones entre pH 5 y 7. Schofield demostró que el CIC de la montmorillonita no varía debajo de pH 6, pero aumenta al elevar el pH de 6 a 9. Él atribuyó el componente de la carga constante a la substitución isomorfa y el componente variable a la ionización de H de los grupos de SiOH en las superficies arcillosas. Su conclusión sobre carga constante sigue siendo válida, si las arcillas son relativamente puras.

Sin embargo, ahora sabemos que la contribución de los grupos de SiOH a la formación de la carga negativa no es significativa en la mayoría de los suelos dado que el pKa, del ácido silícico es tan alto (cerca de 9.5) que la ionización del grupo de SiOH ocurre solamente bajo condiciones de pH muy alcalinas. El componente variable de la carga en los suelos cambia con el pH debido a la protonación y desprotonación de grupos funcionales de minerales inorgánicos del suelo tales como la caolinita, los óxidos metálicos, oxihidróxidos, los hidróxidos, y los silicatos de estratos cubiertos con óxidos metálicos y materia orgánica del suelo.

Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de los minerales secundarios del suelo

La carga negativa en los minerales de carga constante que ocurre como resultado de la substitución isomorfa y en los minerales de carga variable resultante de la desprotonación de grupos funcionales es balanceada por la carga positiva por el intercambio de cationes. La Capacidad de Intercambio (CIC) de un suelo depende mayormente de su contenido de minerales secundarios arcillosos. La fracción de la materia orgánica es otro componente determinante. La capacidad para la retención de especies inorgánicas y orgánicas de un suelo es afectada por la CIC de los minerales secundarios que lo componen. La Tabla 4 demuestra la CIC para algunos minerales secundarios importantes.

TABLA 4: Capacidad de Intercambio Catiónico de los minerales secundarios del suelo

Mineral	La CIC (cmol/kg)
Caolinita	2-15
Haloisita	10-40
Talco	<1
Montmorillonita	80-150
Vermiculita Dioctahedral	10-150
Vermiculita Trioctahedral	100-200
Mica	10-40
Biotita	10-40
Clorita	10-40
Alófana	5-350

Uso de los minerales arcillosos para la retención de los contaminantes orgánicos

Las arcillas, particularmente las esmectitas, debido a sus altas áreas superficiales, son utilizadas para la remoción de agentes contaminadores orgánicos del agua. Sin embargo, las arcillas naturales contienen iones metálicos intercambiables que hacen sus superficies hidrofílicas, y por consiguiente ineficaces para absorber los compuestos orgánicos no iónicos ("NOC") de la solución acuosa. Cuando los iones metálicos se intercambian por surfactantes catiónicos grandes tales como cationes de larga cadena tipo alkilamina, la superficie de la arcilla se torna hidrofóbica u organofílica. Tales arcillas se conocen como arcillas organofílicas y son muy eficaces para absorber los agentes orgánicos contaminantes tales como "NOC".

Estas arcillas son complejos estables, ya que los surfactantes no se desprenden fácilmente. Zhang y Sparks en 1993 encontraron que había poca adsorción de anilina y fenol en la montmorilonita no tratada, pero cuando la arcilla fue modificada con HDTMA (hexadecyltrimethyl-amonio) la adsorción de ambos compuestos orgánicos aumento significativamente. Las arcillas organofílicas tienen una variedad de aplicaciones como adsorbentes de residuos orgánicos. Por ejemplo, la utilización de éstas arcillas para el revestimiento de terraplenes y sistemas de relleno sanitario puede aumentar la retención de químicos orgánicos, inmovilizándolos y así disminuir el transporte de agentes contaminadores a abastecimientos de agua. También, las arcillas organofílicas se pueden utilizar para el tratamiento de aguas residuales y en situaciones de control de derrames.

IV Materia Orgánica del Suelo

Al igual que los componentes inorgánicos del suelo, la materia orgánica del suelo (*MOS*) desempeña un papel significativo en los procesos químicos de los suelos. La estructura y la química del *MOS* todavía no se conocen con exactitud, dada la complejidad de las reacciones químicas y su variabilidad e interacción con los minerales de la arcilla y los óxidos de metal. Se presentarán el contenido y la función del *MOS* en los suelos así como su composición, estructura, y la asociación íntima con los componentes inorgánicos del suelo. Se discutirán además, las reacciones ambientales importantes entre el *MOS* y los metales y los contaminantes orgánicos.

El humus y el *MOS* se pueden considerar como sinónimos, e incluyen todos los compuestos orgánicos en los suelos excepto los tejidos vivos de las plantas y animales, sus productos de la "descomposición parcial", y la biomasa del suelo. El humus incluye las sustancias húmicas ("HS") y los productos de la síntesis de microorganismos que forman parte del suelo. La Tabla 5 presenta las definiciones comunes y la terminología para éstos.

El contenido de la materia orgánica del suelo varía desde 0.5 al 5% por peso en la superficie horizontal de suelos minerales hasta el 100% en los suelos orgánicos (histisoles). En los mollisoles de las regiones de la pradera, la materia orgánica del suelo (*MOS)* puede comprender el 5% mientras que en los suelos arenosos, como en la región de la planicie costera del Atlántico de los Estados Unidos, el contenido es a menudo menos del 1%. Aún en estos niveles bajos, la reactividad del *MOS* es tan alta que tiene una influencia pronunciada sobre las reacciones químicas del suelo.

Algunas de las características generales del *MOS* y sus efectos sobre las características químicas y físicas del suelo se presentan en la Tabla 6. La materia orgánica mejora la estructura, la capacidad para contener agua, la aireación y la agregación de los suelos. Es una fuente importante de macronutrientes tales como N, P, y S y de microalimentos tales como B y Mo. También contiene grandes cantidades de C que proporcionan una fuente de energía para la macroflora y microflora del suelo. El cociente de C/N de los suelos es cerca de 10-12:1; la cantidad de C del suelo, 30-50 x 10^{14} kilogramos, es mayor que la existente en otros depósitos en la superficie de la tierra por ejemplo el CO_2 atmosférico, la biomasa, y el agua dulce, pero es pequeño al compararse con la cantidad que se encuentra en los sedimentos del océano que contienen aproximadamente 200.000 x 10^{14} kilogramos de C.

La materia orgánica del suelo tiene una superficie específica alta (tan grande como 800-900 m^2 / g) y un CIC que se extiende desde 150 a 300 cmol kg^{-1}. Por esta razón, la mayoría de CIC de la superficie del suelo es atribuible al MOS. El MOS, gracias a su alta superficie específica y propiedades de intercambio catiónico (valores de CIC), es un sorbente importante de los macronutrientes de la planta y microalimentos, cationes de metales pesados, y materiales orgánicos tales como pesticidas. Las características del

MOS afectan la eficacia de herbicidas, la disponibilidad de nutrientes y la capacidad de las plantas para obtenerlos, particularmente los microalimentos, por ejemplo el Cu y Mn. Por ejemplo, las adiciones del abono pueden realzar la disponibilidad del microalimento en los suelos alcalinos donde la precipitación de los microalimentos bajo un pH alto reduce su disponibilidad. La interacción entre los componentes de peso molecular bajo del MOS como ácido fúlvico (AF o "FA", por sus siglas en inglés), con algunos metales tales como Al^{3+} y Cd^{2+} puede disminuir la absorción de metales por las plantas y su movilidad en el perfil del suelo.

TABLA 5. Definiciones de materia orgánica del suelo (MOS) y sustancias húmicas

Término	Definición
Residuos orgánicos	Tejidos vegetales y animales y productos de su descomposición parcial.
Biomasa del suelo	Materia orgánica presente como tejido microbiano vivo.
Humus	El total de los compuestos orgánicos en el suelo excluyendo los tejidos vegetales y animales no descompuestos, sus productos de la "descomposición parcial", y la biomasa del suelo.
Materia orgánica del suelo	Sinónimo del humus.
Sustancias húmicas ("HS")	Compuestos de alto peso molecular de coloración oscura (color marrón a negro) producto de reacciones de síntesis secundarias. El término se utiliza como un nombre genérico para describir el material coloreado o sus fracciones de acuerdo a sus características de solubilidad. Estos materiales son distintivos al suelo (o al sedimento) y se diferencian de los biopolímeros de microorganismos y las plantas más altas (incluyendo la lignina).
Sustancias no-húmicas	Compuestos que pertenecen a las clases sabidas de la bioquímica, por ejemplo aminoácidos, carbohidratos, grasas, ceras, resinas, y ácidos orgánicos. El humus contiene probablemente la mayoría, si no todos los, compuestos bioquímicos sintetizados por los organismos vivos.
Humina	La fracción del humus o materia orgánica del suelo insoluble en álcalis.
Ácidos húmicos (AH)	El material orgánico de color oscuro que puede ser extraído del suelo por varios reactivos y que es insoluble en ácido diluido.
Ácidos fúlvicos (AF)	El material orgánico coloreado que permanece en solución después de la extracción de ácido húmico por la acidificación.
Ácido himatomelánicos	Porción de ácido húmico soluble en alcohol.

TABLA 6. Características Generales de la materia orgánica del suelo y sus efectos asociados en el suelo

Característica	Observaciones	Efecto sobre el suelo
Color	La materia orgánica es responsable del color oscuro típico de muchos suelos.	Puede facilitar el calentamiento.
Retención de agua	La materia orgánica puede sostener hasta 20 veces su peso en agua.	Ayuda a evitar la sequedad y el agrietamiento del suelo. Puede mejorar perceptiblemente las características de retención de humedad en suelos arenosos.
Combinación con los minerales de la arcilla	Cementa las partículas del suelo formando unidades estructurales llamadas agregados.	Permite el intercambio de los gases. Estabiliza la estructura. Aumenta la permeabilidad.
Quelación	Forma complejos estables con Cu^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} y otros cationes polivalentes.	Puede realzar la disponibilidad de los microalimentos a plantas más altas.
Solubilidad en agua	La insolubilidad de la materia orgánica es debida a su asociación con la arcilla. Las sales de cationes bivalentes y trivalentes con materia orgánica son insolubles. La materia orgánica aislada es parcialmente soluble en agua.	Poca pérdida de materia orgánica por lixiviado.
Acción amortiguadora	La materia orgánica ejerce un efecto amortiguador bajo condiciones levemente ácidas, neutrales y alcalinas entre 300 a 1400 cmol/kilogramo.	Ayuda a mantener reacciones uniformes en el suelo.
Intercambio Catiónico	Acidez total de las fracciones aisladas de la gama de humus.	Puede aumentar el CIC del suelo. Aproximadamente de 20 a 70% de la CIC de muchos suelos (por ejemplo, los mollisoles) es debido a la materia orgánica.
Mineralización	La descomposición de la materia orgánica produce: CO_2 Nh_4^+, $N0_3^-$, Po_4^-, y SO_4^{2-}.	Una fuente de elementos nutrientes para el crecimiento de las plantas.
Combinación con productos químicos orgánicos	Afecta la bioactividad, la persistencia y la biodegradabilidad de los pesticidas y otros productos químicos orgánicos.	Modifica el uso de aplicación de los pesticidas para un control eficaz.

Efectos de los factores de la formación del suelo en contenido de MOS

La cantidad de materia orgánica en un suelo depende de cinco factores relativos a su formación: el tiempo, el clima, la vegetación, el material de procedencia, y la topografía. Estos cinco factores determinan el nivel de equilibrio del MOS después de un período del tiempo. Estos factores varían para diversos suelos, causando diferentes razones de acumulación y cantidades de materia orgánica.

Composición de MOS

Los componentes principales que constituyen el MOS son C (52-58%), O (34-39%), H (3.3-4.8%), y N (3.7-4.1%). Otros elementos prominentes en MOS son P y S. La investigación realizada por Waksman y Stevens en 1930 demostró que el cociente de C/N es alrededor de 10. Los grupos de la materia orgánica principales son compuestos lígnicos y las proteínas. Otros grupos que se encuentran en menores cantidades lo son: la hemicelulosa, la celulosa, y los compuestos solubles en éter y alcohol. La mayoría de estos componentes no son solubles en agua aunque son solubles en bases fuertes.

La materia orgánica del suelo consiste de sustancias húmicas y no-húmicas. Las sustancias no-húmicas tienen características físicas y químicas reconocibles y consisten de carbohidratos, proteínas, péptidos, aminoácidos, grasas, ceras, y ácidos de bajo peso molecular. Estos compuestos son atacados fácilmente por los microorganismos del suelo y solo persisten en él por un breve tiempo.

Las sustancias húmicas se pueden definir como "una categoría general de sustancias orgánicas biogénicas de composición heterogénea, que generalmente se caracterizan por un color amarillento a negruzco, alto peso molecular ("MW", por sus siglas en inglés) y material refractivo y de ocurrencia natural". Las sustancias húmicas se pueden subdividir en: el ácido húmico (AH o "HA", por sus siglas en inglés), el ácido fúlvico (AF o "FA", por sus siglas en inglés), y la humina. La definición de sustancia húmica se basa en su solubilidad en ácido o base.

Se han propuesto varios mecanismos para explicar la formación de las sustancias húmicas ("HS") del suelo (Fig. 3). La "teoría clásica de la lignina" propuesta por Selman Waksman, establecía que las sustancias húmicas son ligninas modificadas producto del ataque microbiano (vía 4 de Fig. 3). Las ligninas modificadas se caracterizan por la pérdida de grupos de metóxilo (OCH_3) y la presencia de o(orto)-hidroxifenol además de la oxidación de las cadenas laterales alifáticas para formar grupos COOH. Estas ligninas experimentan modificaciones adicionales y después dan lugar a AH y luego AF. La vía 1, que no se considera significativa, asume que las sustancias húmicas se forman de las azúcares.

La teoría sobre el proceso de humificación (creación de HS) más aceptada actualmente es la teoría o vía de los polifenoles (vías 2 y 3 en Fig. 3) que envuelve las quinonas. En

la vía 3 (Fig. 3), la lignina es un componente importante en la creación de "HS", pero los aldehídos y ácidos fenólicos que se producen durante el ataque microbiano a la lignina se transforman por procesos enzimáticos en quinonas las cuales se polimerizan en la ausencia o presencia de los compuestos amínicos para formar macromoléculas húmicas. La vía 2 (Fig. 3) es análoga a la vía 3 excepto que los polifenoles son sintetizados de forma microbiana de fuentes de C no-lignínicas, como celulosas, y son oxidadas por las enzimas formando quinonas y luego "HS".

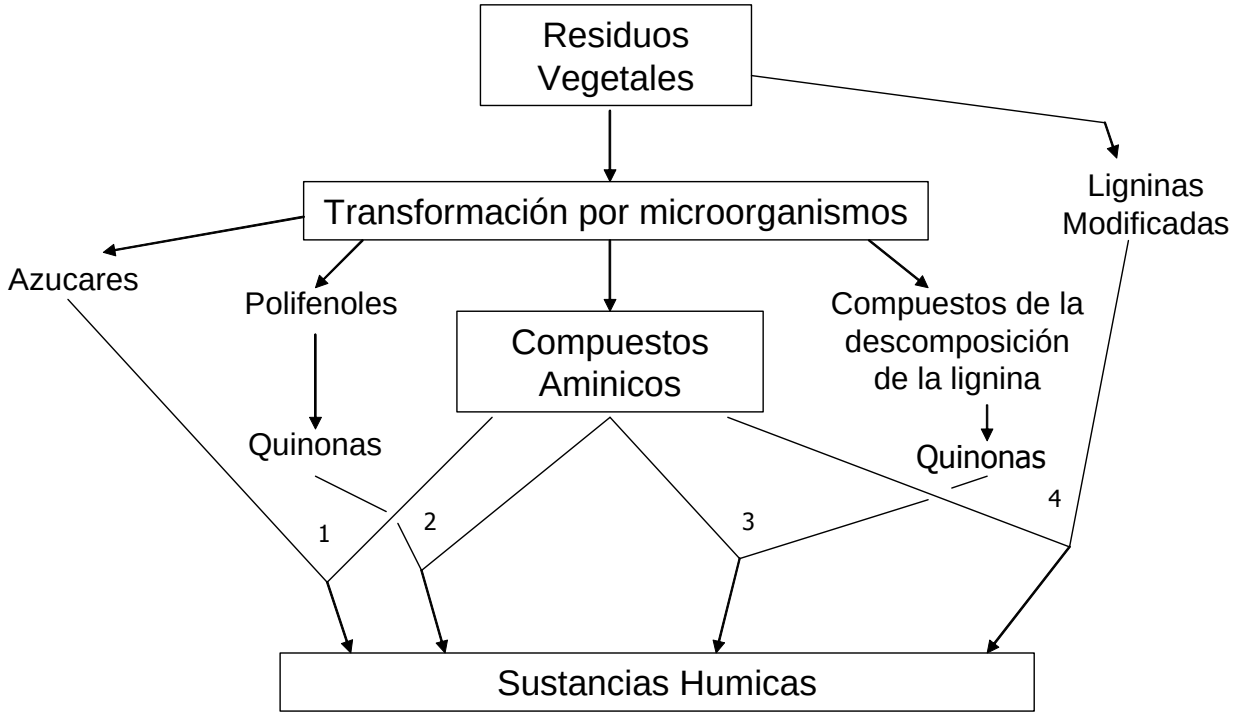

Figura 3: Mecanismos para la formación de las sustancias húmicas del suelo.

Mientras que la teoría de los polifenoles es la más popular para explicar la creación de "HS", las cuatro vías pueden ocurrir en todos los suelos. Sin embargo, una vía es generalmente la más prominente. Por ejemplo, la vía 4, o la vía de la lignina, puede ser la vía predominante en suelos con drenaje pobre, mientras que vía de los polifenoles (2 y 3) puede predominar en suelos forestales.

Los ácidos húmicos son extremadamente comunes. La cantidad de C en la tierra como ácidos húmicos (estimada en 60 x 10^{11} Mg) excede la cantidad que ocurre en los organismos vivos (7 x 10^{11} Mg). Los ácidos húmicos se encuentran en los suelos, los recursos de agua, las aguas residuales, el estiércol vegetal, los sedimentos marinos y de agua dulce, los pantanos, las pizarras carbonáceas, las lignitas, y el carbón. Los ácidos húmicos no son perjudiciales pero no son deseables en agua potable.

La húmina no es soluble por lo que para su estudio es necesario utilizar métodos como la resonancia magnética nuclear espectroscópica ("NMR") con Carbón-13 en los que la solubilidad y el alto contenido de materia mineral no son factores determinantes. La humina es similar al AH, es levemente menos aromática y posee un alto contenido de polisacáridos.

Las cantidades de sustancias húmicas y no-húmicas en los suelos varían. La cantidad de lípidos puede fluctuar de un 2% en el humus de los suelos boscosos, hasta un 20% en los suelos ácidos de la turba. El contenido de proteína puede variar desde 15 hasta 45% y el de carbohidratos desde un 5 hasta un 25%. Las sustancias húmicas pueden variar de un 33 hasta un 75% del MOS total. Los suelos de las praderas contienen cantidades más altas de AH, mientras los suelos forestales poseen cantidades más altas de AF.

Existe una multiplicidad de trayectorias que HS puede tomar en el ambiente. El agua es obviamente el medio más importante que afecta el transporte de HS. Las condiciones medio-ambientales incluyendo ambientes óxicos y anóxicos, y las condiciones de solubilidad afectan las sustancias húmicas. El tiempo que HS permanece en el ambiente puede variar desde semanas o meses para HS en las aguas superficiales de los lagos, ríos, y estuarios hasta centenares de años en el caso de suelos y acuíferos profundos.

Los compuestos amínicos sintetizados por los microorganismos reaccionan con las ligninas modificadas (vía 4), quinonas (vías 2 y 3), y azúcares de reducción (vía 1) para formar los polímeros complejos de color oscuro.

Las sustancias húmicas se extienden en diámetro a partir de 1 a 0.001 µm. Los ácidos húmicos caen dentro de ésta categoría mientras que algunos ácidos fúlvicos de bajo peso molecular son más pequeños. Las sustancias húmicas son hidrofílicas y consisten de partículas globulares que contienen agua de hidratación en soluciones acuosas. Se considera que las HS son moléculas de cadena larga enrolladas, o macromoléculas reticuladas bidimensionales o tridimensionales que atribuyen su carga negativa mayormente a la ionización de grupos funcionales ácidos como los carboxilos.

El peso molecular medio de "HS" puede extenderse a partir de 500 a 5000 para el AF y desde 3000 a 1.000.000 para AH. El AH del suelo tiene pesos moleculares mayores que el AH acuático. Los valores del peso molecular dependen del pH, la concentración, y la fuerza iónica.

La dificultad para reproducir los métodos analíticos hace el estudio de "HS" más difícil y limitan la capacidad de derivar una composición elemental exacta. La Tabla 7 demuestra la composición elemental promedio para AH y el AF. En base a estos datos (omitiendo el S), es posible derivar fórmulas de $C_{10}H_{12}O_5N$ para AH y $C_{12}H_{12}O_9N$ para el AF. Los elementos principales que componen el AH y el AF son C y O. El contenido de

C varía entre 41 y 59% y el contenido de O varía entre 33 y 50%. Los ácidos fúlvicos tienen cantidades de C más bajas (41 a 51%) y un contenido más alto de O (40 a el 50%) que los AH. Los porcentajes de H, N, y de S varían a del 3 a 7, 1 a 4, y 0.1 a 4%, respectivamente. Los ácidos húmicos tienden a contener mayor cantidad de N que los ácidos fúlvicos, mientras que el contenido de S es mayor en el AF.

TABLA 7. Valores medios para la composición elemental de las sustancias húmicas del suelo

	Ácidos húmicos (%)	Ácidos Fúlvicos (%)
Carbón	53.8-58.7	40.7-50.6
Hidrógeno	3.2-6.2	3.8-7.0
Oxígeno	32.8-38.3	39.7-49.8
Nitrógeno	0.8-4.3	0.9-3.3
Azufre	0.1-1.5	0.1-3.6

Se pueden utilizar varios métodos para cuantificar los grupos funcionales de "HS", particularmente los grupos ácidos. Los grupos ácidos principales son los de carboxilo (R—C==0—OH) y los grupos acídicos del fenol OH (OH fenólico). Los carboxilos son el grupo más importante (Tabla 8). La acidez total es más alta que para los ácidos húmicos. Se encuentran además, pequeñas cantidades de grupos de OH alcohólico, quinónicos, y ketónicos. Los ácidos fúlvicos son altos en carboxilos, mientras que los grupos de OH alcohólico son más altos en humina que en AF o AH y los carbonilos son más altos en AF.

TABLA 8. Algunos grupos funcionales importantes de la MOS

Grupo funcional	***Estructura***
<u>Grupos ácidos</u>	
Carboxilo	R—C=O(—OH)
Enol	R—CH=CH—OH
OH Fenólico	Ar-OH
Quinona	Ar=O
<u>Grupos neutrales</u>	
OH Alcohólico	R—CH_2—OH
Éter	R—C=O(—OR)
Cetona	R—C=O(—R)
Aldehído	R—C=O(—H)
Éster	R—C=O(—OR)
<u>Grupos básicos</u>	
Amina	R—CH_2—NH_2
Amida	R—C=O(—NH—R)

El AH, AF y la humina contienen altos niveles de aminoácido de nitrógeno. En ellos se encuentra una alta distribución de aminoácidos ácidos y algunos neutrales, particularmente glicina, alanina, y valina.

Las sustancias húmicas también contienen cantidades pequeñas de ácidos nucleicos y sus derivados, clorofila y productos de su degradación, fosfo-lípidos, aminas, y vitaminas. Los ácidos nucleicos incluyen el DNA y el RNA. Están formados por un azúcar pentosa (en el caso del RNA) o desoxirribosa (en el DNA).

Estructura de MOS

La estructura básica de las sustancias húmicas ("HS") continúa siendo un enigma a pesar que se conocen las composiciones elementales y funcionales del grupo de "HS". Se han propuesto muchas estructuras y cada una de ellas se caracteriza por grupos funcionales similares y la presencia de componentes alifáticos y aromáticos. Schulten y Schnitzer en 1993 propusieron una estructura para AH (Fig. 4) basada en una variedad de análisis y técnicas. Según ellos, el oxígeno está presente como oxhidrilos alcohólicos, carboxilos y fenólicos, y ésteres y éteres carboxílicos, mientras que el nitrógeno está presente como estructuras heterocíclicas y como nitrilos. La composición elemental de la estructura de AH en la Fig. 4 es: $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$; tiene un peso molecular de 5540 Daltons y un análisis elemental de 66.el 8% C, 6.0% H, 26.0% O, y 1.3% N.

La razón principal por la que la estructura básica de las sustancias húmicas todavía no se entiende completamente se debe en gran parte a la heterogeneidad y la complejidad que la caracteriza. Si "HS" se pudiera separar en sus componentes puros, se podrían lograr avances importantes en la química del MOS, así como se han hecho en los estudios químicos de las proteínas y otros biopolímeros donde ha sido posible aislar sus formas puras.

Grupos funcionales y Características de la Carga

El MOS se caracteriza por tener áreas superficiales y valores de CIC más altos que los de los minerales de la arcilla. El papel que la materia orgánica desempeña en la retención de iones es significativo, aun en suelos donde su contenido es muy bajo. Se ha estimado que hasta el 80% de la CIC de los suelos es debido a su contenido orgánico. La materia orgánica es un componente de carga variable del suelo y depende del pH debido a la protonación y desprotonación de los grupos funcionales superficiales. El MOS se carga negativamente cuando el valor de pH es mayor de 3 debido a que su punto de la carga cero ("pzc"), definido como el pH en el cual las partículas coloidales no exhiben carga neta, es bajo (cerca de 3). A medida que el pH aumenta, el grado de la carga negativa aumenta debido a la desprotonación o disociación de H^+ de los grupos funcionales.

Los grupos funcionales ácidos principales son: los carboxilos (pKa, <5), las quinonas que se pueden disociar tan fácilmente como los grupos carboxilos y también tienen un pKa bajo, los grupos del OH fenólico, y los enoles. Los grupos carboxilos y fenólicos son los contribuidores más importantes a la carga negativa de los suelos ya que son capaces de desprotonarse en las condiciones de pH de muchos suelos. Se ha estimado que hasta el 55% de la CIC de MOS es debido a los grupos carboxilos mientras que aproximadamente el 30% de la CIC de MOS hasta un pH 7 es debido a los grupos quinónicos, fenólicos, y enólicos. La Tabla 8 muestra los grupos neutrales y básicos funcionales más importantes en MOS. Aproximadamente de un 66.4 a 96.el 5% de la CIC de estos suelos es atribuible a MOS.

La capacidad amortiguadora de los suelos se debe mayormente a su contenido de materia orgánica. La mayoría de las curvas de amortiguación de "HS" de suelos ácidos tienen un pKa de cerca de 6. La curva de titulación puede ser dividida en tres zonas. La Zona I, la zona más acida, representa la disociación de los grupos carboxilo y la Zona III representa la disociación de OH fenólico y otros grupos ácidos débiles. La Zona II es una región intermedia que corresponde a la combinación de la disociación de los grupos débiles de carboxilo y otros grupos ácidos débiles.

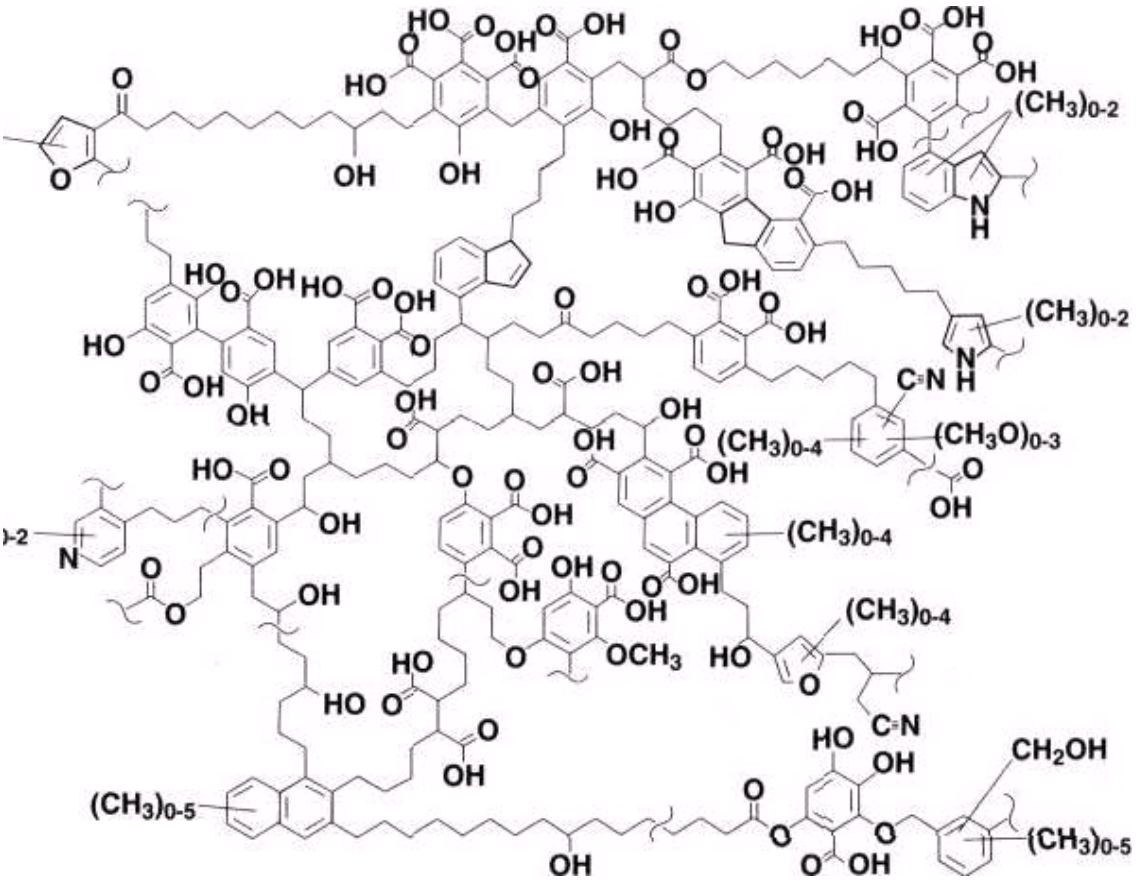

Figura 4: Diagrama esquemático de la estructura del ácido húmico

Interacción entre las Sustancias Húmicas y los Metales

La formación de complejos metálicos y MOS ejerce un rol determinante en la retención y la movilidad de los contaminantes metálicos en los suelos y aguas. Pueden ocurrir diversos tipos de reacciones entre el MOS y los metales. Éstas incluyen la reacción entre el carbón orgánico disuelto ("DOC"), que es el carbón orgánico que pasa a través de un filtro de fibra de cristal de plata y metal de 0.45 µm de porosidad, y las reacciones de formación de complejos entre la materia orgánica suspendida ("SOC", carbón orgánico conservado en un filtro de fibra de cristal de plata y metal de 0.45 µm) y los iones metálicos y la interacción entre los sedimentos y los iones metálicos. Los grupos funcionales de MOS exhiben diversas afinidades con los iones metálicos.

Cuando dos o más grupos funcionales orgánicos (por ejemplo, carboxilo) se unen al catión metálico formando una estructura de anillo interno se forma un quelato. La capacidad total de enlace de AH para los iones metálicos es de 200-600 $\mu mol.g^{-1}$ aproximadamente. Cerca del 33% de este total es debido a la retención de los metales por los grupos funcionales superficiales. Los grupos más importantes en este contexto lo son el carboxilo y el OH fenólico.

Efectos de "HS" en la disolución de minerales

Las sustancias húmicas pueden también causar la disolución de minerales. Los líquenes, las bacterias, y los hongos, que crecen a menudo en las superficies minerales, realzan esta descomposición produciendo complejos de materiales orgánicos. Bajo condiciones de pH> 6.5; el AH y el AF pueden atacar y degradar los minerales y formar complejos metálicos solubles e insolubles en agua. Los ácidos húmicos pueden extraer los metales de la galena (PbS), pirolusita (MnO_2), calcita ($CaCO_3$), y malaquita [$Cu_2Oh_2Co_3$]. El ácido húmico, aunque a menor grado que los minerales mencionados previamente, puede también extraer los metales de los silicatos. El AH puede disolver varios sulfuros y carbonatos metálicos, incluyendo Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni, Fe(III), y Mn(IV). La solubilidad se extiende a partir de 2100 µg para PbS a 95 µg para ZnS.

Los Complejos de Arcilla- Humus

Los complejos de la materia orgánica del suelo pueden también ocurrir con los minerales de la arcilla que están cubiertos con los óxidos de metal tales como óxidos del Al y del Fe. Las arcillas tienden a estabilizar la MOS, y a menudo se observa una correlación entre el contenido de arcilla y MOS. Algunas sustancias orgánicas se asocian con los minerales de la arcilla del suelo formando agregados estables. En algunos suelos, particularmente aquellos que son ricos en sustancias húmicas, toda la arcilla puede estar cubierta por "HS". Se ha estimado que aproximadamente de un 52 a un 98% de toda el C en los suelos ocurre como complejos de arcilla-MOS. Aunque tales complejos existen, la superficie orgánica sigue siendo reactiva y puede conservar los iones y otros materiales tales como pesticidas.

Otros ácidos orgánicos, cationes orgánicos de la amina, y los aminoácidos pueden también interactuar con las arcillas. Los ácidos orgánicos tienen una carga negativa en la gama del pH de la mayoría de los suelos pero su carga es pH-dependiente; cuando el pH está debajo del pKa del grupo ácido, y el ácido orgánico no esta disociado es posible alguna adsorción a través de enlaces de H y de las fuerzas de Van der Waals. Los materiales orgánicos tales como las proteínas y los cationes orgánicos cargados pueden ser adsorbidos en las capas intermediarias de las láminas expansibles de los silicatos como la montmorilonita.

- **Mecanismos de Interacciones**

Los tipos de interacciones implicadas en los complejos de la arcilla-humus incluyen la adsorción o interacciones físicas vía las fuerzas de Van der Waals, interacciones electrostáticas (procesos de cambio iónico), enlaces del catión y del anión donde el metal polivalente forma un puente entre la molécula orgánica y la superficie inorgánica a la cual está adherida (arcilla mineral-metal-"HS"). Estos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente, dependiendo del tipo de material orgánico, la naturaleza del ion de intercambio en la superficie de la arcilla, la acidez superficial, y el contenido de humedad presente en el sistema.

La adsorción física o la retención vía las fuerzas de Van der Waals es débil y depende de los cambios en la densidad de la carga eléctrica de los átomos individuales. Una fluctuación eléctrica positiva en un átomo causa una fluctuación eléctrica negativa en un átomo vecino, dando por resultado una fuerza atractiva neta. La adsorción debido a las fuerzas físicas ocurre particularmente con las moléculas neutrales polares y no-polares, con un peso molecular alto.

La vinculación electrostática puede ocurrir vía intercambio iónico o la protonación. La característica catiónica de una molécula orgánica básica débil depende significativamente del pH (pH- dependiente). Por ésta razón este mecanismo es dependiente del carácter básico de la molécula orgánica, el pH del sistema, de las características del catión orgánico o de la longitud de cadena, y del tipo de catión en la superficie de la arcilla. La absorción de "HS" en las arcillas con carga negativa ocurre solamente cuando los cationes polivalentes metálicos tales como Al^{3+}, Fe^{3+} y Ca^{2+} están presentes para neutralizar la carga negativa en la arcilla y la carga del grupo funcional orgánico, por ejemplo, COO^{-}. Los enlaces con calcio como catión son débiles y el catión se puede desplazar fácilmente, mientras que los cationes de Al^{3++} y Fe^{3+} generalmente no están enlazados electrostáticamente y son más difíciles de remover. Se presume que el AF y el AH son principalmente retenidos en los suelos a través de este mecanismo y la coordinación.

El enlace de hidrógeno es el resultado del acoplamiento entre dos átomos electronegativos al enlazarse con un solo ion H^{+}. El ion H^{+} es un núcleo con carga 1^{+} y

una propensión de compartir electrones con los átomos que contienen un par de electrones no compartidos como O. El enlace del hidrógeno es más débil que los enlaces iónico o covalente, pero es más fuerte que las fuerzas atractivas de Van der Waals.

Retención de pesticidas y otras sustancias orgánicas por las Sustancias Húmicas

Los pesticidas tienen una afinidad fuerte con MOS. La materia orgánica del suelo tiene un efecto importante en la bioactividad, la persistencia, la biodegradabilidad, la retención de lixiviado, y la volatilidad de los pesticidas. De hecho, quizás MOS es el componente del suelo más importante en la retención de los pesticidas. Por esta razón la cantidad de pesticida que se debe agregar a un suelo determinado depende significativamente del contenido de MOS de éste.

Los factores que afectan la retención de los pesticidas por MOS son: el número, el tipo, y la accesibilidad de los grupos funcionales de "HS", la naturaleza de los pesticidas, las características del suelo incluyendo los tipos y cantidades de los minerales de la arcilla y de los otros componentes del suelo, pH, cationes cambiables, humedad, y temperatura. Bailey y White en 1970 observaron varias características de los pesticidas que afectan la retención y el tipo de enlace en los componentes del suelo: (1) tipo del grupo funcional, por ejemplo, carboxilo, hidroxilo alcohólico, amina; (2) naturaleza del grupo que substituye al grupo funcional, y la posición de los grupos substituyentes en relación al grupo funcional que puede afectar la vinculación; y (3) la presencia y la magnitud de insaturación en la molécula, que afecta el equilibrio liofílico y liofóbico. Estos factores determinan las características químicas importantes tales como la acidez o la basicidad del compuesto según lo sugerido por el pKa del compuesto.

Los mecanismos por los cuales los pesticidas son retenidos por MOS no se entienden claramente. Sin embargo, el pesticida se puede alojar fuertemente en los vacíos internos de las moléculas de humus. La adsorción de pesticidas en "HS" ocurre vía mecanismos de intercambio iónico y protonación, vinculación-H, fuerzas de Van der Waals, "*ligand Exchange*" (un grupo orgánico funcional como un carboxilo o hidróxilo desplaza un hidróxilo orgánico o molécula de agua de un ion metálico en la superficie de un mineral del suelo como un óxido de metal, resultando en un complejo de estructura interna), y puentes entre cationes y agua.

Las sustancias húmicas se pueden también combinar con compuestos orgánicos no polares vía un mecanismo de separación. Esta separación enlaza superficies hidrofóbicas de MOS, es el resultado de una interacción débil de soluto-solvente, la baja solubilidad o la naturaleza hidrofóbica del soluto. Las áreas hidrofóbicas importantes en las sustancias húmicas incluyen las grasas, las ceras, y resinas y cadenas alifáticas laterales. Dado que el humus es de carácter aromático y contiene grupos polares, puede contener áreas tanto hidrofóbicas como hidrofílicas.

Las sustancias húmicas solubles pueden realzar el transporte de los pesticidas en los suelos y en las aguas subterráneas. Los ácidos fúlvicos que poseen peso molecular bajo y acidez alta son más solubles que las sustancias húmicas y pueden transportar pesticidas y otros materiales orgánicos con eficacia. La migración del insecticida DDT a las capas orgánicas subterráneas de algunos suelos boscosos se ha atribuido a las sustancias húmicas solubles en agua.

Las sustancias húmicas son capaces de servir como agentes reductores y alterar químicamente los pesticidas. La presencia de agentes reactivos tales como grupos: fenólicos, carboxilos, eólicos, heterocíclicos, OH-alifáticos y semiquinonas pueden realzar la alteración química de los pesticidas. Otro indicador de la alteración química de estos es la presencia de radicales libres estables. Un ejemplo de la transformación no biológica de un pesticida por "HS" es la hidroxilación de la -cloro-S-triazina.

V Leyes Principales

La Ley de Conservación y Recuperación de Recursos o RCRA – "Resource Conservation and Recovery Act"

La Ley de Conservación y Recuperación de Recursos (RCRA por sus siglas en ingles), fue firmada en el 22 de octubre del 1976 como la Ley Publica 94-580 como una enmienda a la Ley de disposición de Desperdicios Sólidos (SWDA por sus siglas en ingles), y constituyo el primero esfuerzo substancial del Congreso de EE UU para establecer una estructura reglamentaria para el manejo de desperdicios sólidos peligrosos y non peligrosos. Subtitulo C de RCRA trata de los desperdicios peligrosos del punto de generación hasta el punto de disposición. Subtitulo D de RCRA es menos restrictivo y trata de los desperdicios non peligrosos. Las enmiendas del 1984 (HSWA por sus siglas en ingles establecieron requerimientos adicionales para manejo de desperdicios sólidos e incluyeron el Subtitulo I que impone requerimientos de manejo para los tanques soterrados (USTs) que puedan contener derivados de petróleo y compuestos peligrosos. La mayoría de los requerimientos de RCRA no son específicos de una actividad, y se aplican a todas las operaciones que transporten, traten, almacenen o dispongan de desperdicios peligrosos y non peligrosos. RCRA y HSWA son las leyes básicas que protegen contra la contaminación del suelo y del subsuelo, controlando emisiones, descargas y la disposición de desperdicios al suelo y al subsuelo.

Casi todo lo que hace la humanidad genera algún tipo de residuo. Las residencias generan basura, las industria y manufacturas generan desperdicios peligrosos y non peligrosos. Todos esos residuos generados tienen un potencial de contaminación del suelo. Las Oficinas de Desperdicio Solidó regulan todos esos desperdicios bajo la Ley de Conservación y Recuperación de Recursos (RCRA).

Las metas de RCRA son:

1. La protección de la salud humana y el ambiente de los riesgos de la disposición de los desperdicios sólidos
2. La conservación de energía y de los recursos naturales a través de la recuperación y reciclaje
3. La reducción o eliminación de los desperdicios
4. La limpieza de desperdicios desbordados, escapes, o dispuestos de forma inadecuada.

Los desperdicios peligrosos aparecen en distintas formas. Manufacturas de químicos, muebles y metal son ejemplos de procesos que generan desperdicios peligros. RCRA reglamenta de manera rigurosa a todos los desperdicios peligrosos de "la cuna a la grave"("cradle to grave"), que significa desde su generación hasta su disposición final

como desperdicio. RCRA también controla los desperdicios sólidos domésticos e industriales. La basura domestica es desperdicio municipal y consiste mayormente de papel, desperdicios de patio, vidrio y otros materiales. Desperdicio industrial es desperdicio de procesos que deriva de una vasta gama de operaciones Algunos desperdicios son controlados por otras agencias. Ejemplos son los desperdicios animales, los biomédicos y los radiactivos, entre otros.

La Agencia de protección Ambiental de Estados Unidos de América (EPA por sus siglas en ingles, que contiene OSW, reglamentan los desperdicios sólidos a nivel federal. Los estados adoptan las leyes federales y operan individualmente sus programas de manejo de desperdicios sólidos. Además de los estados, OSW trabaja en conjunto con la industria, grupos ambientales, tribus, y con el público que se interesa con la promoción de un manejo seguro de los desperdicios sólidos. Dichas responsabilidades compartidas ayudan a las comunidades a:

- Establecer metas ambientales, políticas, y prioridades;
- Asumir posiciones de liderazgo en educación ambiental, y;
- Prepara leyes que sean flexibles y embasadas en criterios de salud que reflejen los riesgos ecológicos y la justicia ambiental.
- Write flexible, health-based regulations that reflect ecological risks and environmental justice.

OSW trabaja para asegurar el manejo seguro de desperdicios domésticos non peligrosos, así como de todos los desperdicios de la industria. Porque todos comparten la responsabilidad de reducir y manejar esos desperdicios, OSW confía y asume la participación activa de las comunidades en programas voluntarios y educacionales a nivel nacional. OSW promueve e incentive el uso de métodos combinados de manejo de desperdicios sólidos. Esos métodos comprenden: la reducción o la prevención en la fuente de generación, que significa cualquier practica que reduzca la cantidad o toxicidad del desperdicio generado; el reciclaje, que conserva la capacidad o espacio para disposición y preserva recursos naturales previniendo el descarte de materiales que todavía puedan ser útiles; el procesamiento de desperdicios a materias primas o energía; y finalmente la disposición a vertederos sanitarios de acuerdo a practicas adecuadas de ingeniería. Si las distintas actividades antropogénicas tratan a sus desperdicios de acuerdo con esa jerarquía de acciones preventivas propuesta por la EPA, los impactos al suelo y subsuelo serán tremendamente minimizados.

VI Referencias

McBride, Murray; *Environmental Chemistry of Soils,* Oxford University Press, Nueva York, 1994

Hemond, H.F. and Fechner, E.J., *Chemical Fate and Transport in the Environment,* Academic Press, Nueva York, 1994

Yaron, B., Mingelgrin, U., Chen, Y., and Gerstl, Z., *Toxic Organic Chemicals in Porous Media*, Ecological Studies 73, Springer-Verlag, Nueva York, 1989

Knox, R.C., Sabatini, D.A., and Canter, L.W., *Subsurface Transport and Fate Processes*, Lewis Publishers, Ann Arbor, 1993

http://www.epa.gov/rcraonline