



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Maestría en Ciencias Ambientales

Estudio de la interacción de cromo (VI) con un suelo pampeano

Tesis presentada para optar al título de Magíster de la Universidad de Buenos Aires en Ciencias Ambientales

Ing. Keissy Margarita Paredes Morelos

Director de Tesis: Dr. Fernando V. Molina

Lugar de trabajo: Instituto de Química Física de Materiales, Ambiente y Energía (INQUIMAE) y Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física (DQIAQF).

Fecha de defensa: 2 de octubre de 2025

A mis padres, por enseñarme el valor de la perseverancia y por demostrarme que los sueños se hacen realidad si nos levantamos cada vez que haga falta.

Agradecimientos

Primeramente, quiero agradecer a Dios por permitirme cumplir una meta más en mi trayectoria profesional y personal. Sé que, aunque muchas veces no fui consciente, él siempre estuvo presente en cada uno de mis pasos.

A mi familia, mi mamá y mis hermanos por siempre apoyar mis locuras y darme ánimos. A mi papá que, aunque no está físicamente conmigo, sus enseñanzas siempre me acompañan.

Quiero agradecer profundamente al profesor Fernando por su infinita paciencia para conmigo, por guiarme, siempre tener disposición de enseñarme, y resolver todas mis dudas las veces que fueran necesario.

Estoy muy agradecida con todos mis compañeros de la oficina E16, son personas increíbles a quienes llevare siempre en el corazón y en mis recuerdos. En especial, agradezco a Carla e Ivana quienes me brindaron su amistad desde el principio y siempre me estuvieron apoyando para que culminara esta aventura.

A Matías, quien fue una pieza clave en los últimos meses y en todos mis momentos de frustración, gracias por creer en mi incluso cuando yo dejaba de hacerlo. Las palabras nunca serán suficientes para expresar mi agradecimiento.

A Valentina y a Camila por ser las mejores roomies-amigas.

A mis compañeros de la maestría que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme en la transición de lo que implica hacer un posgrado en otro país.

A la Universidad de Buenos Aires por mi formación de posgrado.

A todo el DQIAQF-INQUIMAE por ser mi lugar de trabajo durante dos años y a todas las grandes personas que conocí durante este trayecto que hicieron más amena las jornadas de trabajo.

Y a todos los que a lo largo de estos años han contribuido de una manera u otra a mi trabajo, dándome palabras de aliento, apoyándome y motivándome a culminar esta aventura.

“Todo parece imposible hasta que se hace”

Nelson Mandela.

Resumen

El cromo es un elemento que tiene efectos nocivos para la salud, como es bien sabido; sin embargo, la especiación es un factor importante en su toxicidad. Las especies redox usuales de este elemento comprenden, por una parte, el Cr(III), que generalmente se encuentra en forma catiónica, usualmente insoluble, excepto en medio fuertemente ácido; siendo entonces por lo general poco biodisponible. Por otra parte, el Cr(VI), que se encuentra en formas aniónicas (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), es considerablemente más tóxico, es más soluble y transportable, y suele ser altamente biodisponible. El objetivo de este trabajo fue determinar la interacción del Cr(VI) con un suelo típico de cultivo de la Pampa húmeda a través de experimentos de adsorción. Para esto se estudió la retención de Cr(VI) en un suelo de la Pampa húmeda estableciendo isotermas de adsorción por el método en *batch* con determinación espectrofotométrica, considerando el efecto del pH y la fuerza iónica.

Se utilizó el método de la 1,5-difenilcarbazida para analizar Cr(VI) en el sobrenadante y hallar la cantidad adsorbida por el suelo por diferencia. Para verificar la presencia de Cr(III) en la solución esta se trató con KMnO_4 para oxidarlo a Cr(VI) y se repitió la determinación. A pH = 9.0 los resultados de la oxidación muestran ausencia de Cr(III). La cantidad de Cr(VI) adsorbido a este pH disminuye ligeramente al pasar la fuerza iónica de 0.01 a 0.1 M, indicando interacciones electrostáticas repulsivas y débiles. A pH = 5.0 se observa reducción a Cr(III) en la solución del sobrenadante, presumiblemente por acción de la materia orgánica del suelo, siendo la concentración de Cr(III) aproximadamente constante para distintas concentraciones iniciales de Cr(VI). La fuerza iónica tiene en este caso un considerable efecto consistente con interacciones electrostáticas atractivas. Se analizaron los resultados utilizando las isotermas de Langmuir y Freundlich. Se encontró que el modelo que mejor representa el proceso de adsorción es el propuesto por Freundlich, lo cual es consistente con la heterogeneidad del adsorbente. También se trataron, en algunos casos, porciones del sólido con K_2HPO_4 0.1 M y KCl 1.0 M (ambos casos a pH = 5.0) para extraer Cr(VI) y Cr(III), adsorbido, respectivamente; los extractos en este caso se analizaron por ICP-OES. Las extracciones de cromo resultaron en la obtención de cantidades mucho menores de cromo en el sólido que las determinadas por diferencia. Esto indica que lo extraído es cromo lábil (soluble o intercambiable) y que la mayor parte se halla específicamente adsorbida. Se puede concluir que el suelo pampeano investigado posee una fuerte capacidad de retención del Cr(VI).

Palabras claves: Cromo, suelos, contaminación, adsorción, isotermas.

Study of the interaction of chromium (VI) with a Pampean soil

Abstract

Chromium is an element well-known for its detrimental health effects; however, speciation significantly influences its toxicity. The common redox species of this element include Cr(III), which is typically found in cationic, often insoluble forms, except in strongly acidic media, making it generally poorly bioavailable. On the other hand, Cr(VI), which occurs in anionic forms (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- or $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) is considerably more toxic, more soluble and mobile, and usually highly bioavailable. The objective of this study was to determine the interaction of Cr(VI) with a typical agricultural soil from the Humid Pampas region through adsorption experiments. For this, Cr(VI) retention in a Humid Pampas soil was investigated by establishing adsorption isotherms using the batch method with spectrophotometric determination, considering the effect of pH and ionic strength.

The 1,5-diphenylcarbazide method was used to analyze Cr(VI) in the supernatant and determine the adsorbed amount by difference. To verify the presence of Cr(III) in the solution, it was treated with KMnO_4 to oxidize it to Cr(VI), and the determination was repeated. At pH 9.0, oxidation results showed the absence of Cr(III). The amount of Cr(VI) adsorbed at this pH slightly decreased as the ionic strength increased from 0.01 to 0.1 M, indicating weak repulsive electrostatic interactions. At pH 5.0, reduction to Cr(III) was observed in the supernatant solution, presumably due to the action of soil organic matter, with the concentration of Cr(III) being approximately constant for different initial Cr(VI) concentrations. Ionic strength in this case had a considerable effect consistent with attractive electrostatic interactions. The results were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherms. It was found that the Freundlich model best represents the adsorption process, which is consistent with the heterogeneity of the adsorbent. In some cases, portions of the solid were also treated with K_2HPO_4 0.1 M and KCl 1.0 M (both at pH 5.0) to extract Cr(VI) and Cr(III), respectively; the extracts were then analyzed by ICP-OES. Chromium extractions yielded much lower amounts of chromium in the solid than those determined by difference. This indicates that the extracted chromium was labile (soluble or exchangeable) and that most of it was specifically adsorbed. It can be concluded that the investigated Pampa soil possesses a strong Cr(VI) retention capacity.

Keywords: Chromium, soils, pollution, adsorption, isotherm.

Contenido

Resumen	4
Objetivos.....	8
Hipótesis.....	8
1. Marco Teórico	9
1.1 Introducción.....	9
1.2 Suelo.....	11
1.2.1 Factores y procesos formadores del suelo.....	12
1.3 Cromo como elemento y su toxicidad.....	14
1.3.1 Toxicología del cromo.....	16
1.4 Cromo en el ambiente	16
1.5 Cromo en la industria	18
1.6 Distribución y especiación del cromo en el medio ambiente	21
1.6.1 Reacción de oxido-reducción.....	23
1.7 Cromo en el suelo y su importancia para la agricultura	25
1.8 Métodos de extracción y remediación de suelos contaminados con Cr	29
1.9 Isotermas de adsorción	31
1.9.1 Factores que afectan al proceso de adsorción.....	32
1.10 Clasificación de las isotermas de adsorción	33
1.10.1 Clasificación de las isotermas de sorción en solución.....	35
1.11 Teoría de las Isotermas de adsorción.....	37
1.11.1 Isoterma limite (de Henry).....	37
1.11.2 Monocapa Ideal: Isoterma de Langmuir.....	37
1.11.3 Casos fuera de la idealidad	39
1.11.4 Heterogeneidad superficial	40
1.11.5 Isotermas de Langmuir-Freundlich	41
1.12 Otras isotermas	41
1.13 Isoterma BET, multicapa	42
1.14 Metales pesados	43
1.14.1 Metales pesados en el suelo	43
1.15 Efecto del pH.....	46
2. Materiales y Métodos	48
2.1 Muestra de suelo.....	48
2.1.1 Caracterización de las muestras de suelo	48

2.2	Determinación del pH	50
2.3	Metodología para la determinación/destrucción de materia orgánica	52
2.4	Difracción de rayos X	53
2.5	Espectroscopia IR	54
2.6	Análisis de área superficial del suelo	55
2.7	Método colorimétrico para medición de Cr(VI).....	55
2.7.1	Preparación de la curva de calibración	56
2.7.2	Determinación de Cr(VI) por espectrofotometría.....	56
2.7.3	Variación de la concentración de Cr(VI) en la fase acuosa	57
2.8	Aplicación del método en las muestras de suelo	57
2.9	Determinación de Cr(III) mediante oxidación	58
2.10	Determinación de Cr(VI) y Cr(III) mediante extracción química	59
3.	Resultados y Discusión	61
3.1	Suelo.....	61
3.1.1	Caracterización de la muestra de suelo	61
3.1.2	pH del suelo.....	61
3.1.3	Difracción de rayos X.....	62
3.1.4	Espectroscopía infrarroja	64
3.1.5	Análisis superficial	65
3.2	Adsorción del cromo en el suelo.....	66
3.2.1	Variación de la concentración de Cr(VI) en la fase acuosa	66
3.2.2	Concentración de Cr(VI) en el sobrenadante y en el suelo a pH 9.....	67
3.2.3	Concentración de Cr(VI) en el sobrenadante y en el suelo a pH 5.....	70
3.2.4	Extracción de cromo del suelo	75
3.3	Análisis de los resultados	78
3.3.1	Influencia del pH.....	78
3.3.2	Influencia de la fuerza iónica	80
3.3.3	Discusión del ajuste.....	80
3.3.4	Importancia ambiental	80
4.	Conclusiones.....	82
	Bibliografía.....	83

Objetivos

General

Caracterizar la interacción del Cr(VI) con suelos de cultivo

Específicos

- Caracterizar una muestra de suelo de la Pampa húmeda, mediante medidas de pH, textura, materia orgánica, y difracción de rayos X de la fracción mineral.
- Realizar experimentos de adsorción por el método *batch* a distintos pH y fuerza iónica para determinar la cantidad de Cr(VI) adsorbido por el suelo y verificar si existe reducción a Cr(III).
- Analizar el comportamiento del Cr(VI) en el suelo y establecer la o las isothermas apropiadas para explicar el proceso de adsorción.

Hipótesis

La hipótesis principal es que el Cr(VI) es retenido por el suelo debido a la interacción con los componentes minerales del mismo. Como hipótesis secundaria, se tiene que esta retención disminuye la biodisponibilidad de este contaminante.

1. Marco Teórico

1.1 Introducción

El suelo es la fina capa de material fértil que recubre la superficie de la Tierra. Su límite superior es la capa de vegetación o la atmósfera y su límite inferior está representado por la roca. Es un componente esencial del ambiente en el que se desarrolla la vida. En gran medida, la calidad de los suelos condiciona la naturaleza de los ecosistemas. Debido a los procesos biológicos y fisicoquímicos que ocurren en los suelos, éstos son de importancia fundamental para los ecosistemas terrestres, debido a que mantienen y mejoran la calidad del agua, constituyen un importante reservorio de carbono, son el principal soporte y fuente de nutrientes para los vegetales y albergan una enorme biodiversidad (Buol et al., 1997).

La contaminación del suelo, al igual que en los casos del agua y de la atmósfera, se refiere a la pérdida de su calidad natural debido a la presencia de sustancias ajenas o tóxicas, que cambian sus propiedades químicas y lo hacen incompatible con la vida, tanto la natural (fauna y flora silvestre) como la humana (agricultura, ganadería, etc.). Estas sustancias contaminantes pueden ser de tipo líquido, sólido o incluso gaseoso, y suelen ocasionar reacciones químicas impredecibles o incontrolables, contrarias a la estabilidad necesaria para el desarrollo de la vida. Algunos de dichos contaminantes suelen ser el petróleo, los pesticidas y agroquímicos, los desechos industriales o la basura, sustancias radiactivas o metales pesados, fruto de la labor industrial y energética del ser humano. Por otro lado, la contaminación del suelo usualmente se esparce hacia otros medios, como el agua y el aire, dado que las lluvias “lavan” el suelo, llevándose hacia los ríos, mares y aguas subterráneas todas las sustancias contaminantes que deteriorarán entonces otros ecosistemas (Equipo editorial Etecé, 2021).

Uno de los metales pesados que causan contaminación al suelo es el cromo, el cual es un elemento natural que se encuentra en rocas, animales, plantas y suelo. Puede existir en varios estados de oxidación diferentes siendo las formas más comunes el cromo (0), cromo (III) y cromo (VI). No hay ningún sabor ni olor asociado con los compuestos de cromo. El cromo metálico, que es la forma cromo (0), se utiliza para fabricar acero. El Cr(VI) y el Cr(III) se utilizan para cromado, tintes y pigmentos, curtido de cuero y conservación de la madera .

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) y la Agencia de protección Ambiental de los Estados Unidos de América (EPA), han determinado que los compuestos de cromo (VI) son carcinógenos humanos conocidos. En los trabajadores, se ha demostrado que la inhalación de Cr(VI) causa cáncer de pulmón. El Cr(VI) también causa cáncer

de pulmón en animales. Se observó un aumento de tumores de estómago en humanos y animales expuestos al cromo (VI) en el agua potable (ATSDR, 2016).

La especiación del cromo es un factor importante en su toxicidad (Duffus, 2005). Las especies redox usuales de este elemento comprenden, por una parte, el Cr(III), que generalmente se encuentra en forma catiónica, usualmente insoluble, excepto en medio fuertemente ácido (aunque puede estar estabilizada en solución por formación de complejos con materia orgánica); es por lo general entonces poco biodisponible. Por otra parte, el Cr(VI), que se encuentra en formas aniónicas (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), es más fácilmente soluble y transportable, y suele ser altamente biodisponible. Además de los efectos sobre pulmones y vías respiratorias, antes mencionados, puede causar daños a nivel cardiovascular (Cao et al., 2019), en riñones y el sistema inmune (SHANKER et al., 2005). También es conocido que no solo causa daño a los humanos, sino también a los animales y plantas (Prasad et al., 2021). En estas últimas, puede incorporarse desde el suelo a las raíces y ser traslocado a órganos superiores, entrando en la cadena trófica; de aquí la importancia del estudio de la interacción de especies químicas de cromo con el suelo.

Aunque se encuentran naturalmente minerales de cromo, la gran mayoría del aporte al ambiente (en suelos, cursos de agua y sedimentos) proviene de causas antropogénicas. Los cromatos son extensivamente descargados en el medio ambiente, y por lo tanto se observan altas concentraciones en sedimentos y suelos, provenientes de descargas de industrias como la del acero, maderas y curtiembres (Wasi et al., 2013). La contaminación de cursos de agua por descargas industriales es un problema bien conocido a nivel mundial. En particular, se ha informado que la descarga de Cr(VI) por curtiembres afecta gravemente en diversos países, por ejemplo, España (Arauzo et al., 2003) o Colombia (Cliáñez Porras' et al., 2013). En la Argentina, es muy conocida la problemática de la cuenca Matanza-Riachuelo, sumamente contaminada por, entre otros metales pesados, el cromo proveniente de numerosas industrias ubicadas en la cuenca (Defensor del Pueblo de la Nación, 2003), curtiembres, frigoríficos, químicas, petroquímicas, metalúrgicas y galvanoplastias son las industrias que generan mayor impacto ambiental según un informe del año 2013 (Greenpeace, 2013), contando con una concentración en el orden de 50 veces mayor que el máximo establecido por la legislación. También se ha detectado cromo en sedimentos del Riachuelo (Ratto et al., 2004). Esta situación afecta a alrededor de 5 millones de personas en Argentina, además de que también está presente la problemática en el interior del país, por ejemplo, en Nonogasta, La Rioja (Tamashiro, 2017).

El objetivo de estudio de esta tesis es determinar la interacción de Cr(VI) con suelo típico de cultivo de la Pampa húmeda a través de experimentos de adsorción. Como

se ha mencionado en los párrafos anteriores, el cromo libre representa un serio peligro para la salud, especialmente el Cr(VI). Un aspecto relativamente poco estudiado es la contaminación de suelos y sedimentos en contacto con aguas contaminadas con Cr(VI), y el estado de oxidación del metal en dichos suelos; este trabajo contribuirá al conocimiento sobre la problemática del cromo en la Argentina, al realizar experimentos que permitan conocer como es la interacción del cromo (VI), con este tipo de suelo, como es su especiación y si sufre algún cambio en su estado de oxidación en el mismo.

1.2 Suelo

Es uno de los recursos más importantes que existen y uno de los retos futuros de la humanidad ha de ser la lucha contra su degradación. El suelo es un sistema natural, organizado e independiente, cuya formación se debe a la acción conjunta del clima, los organismos, la vegetación, el relieve y el tiempo sobre la roca madre. Constituye una matriz de componentes orgánicos y minerales que engloba una red porosa por donde circulan líquidos y gases, y que alberga numerosas poblaciones de organismos vivos en una situación de equilibrio dinámico. A pesar de que, en principio, el suelo es un recurso natural renovable, su génesis es un proceso muy lento, por lo que debe ser tratado como un recurso no renovable (*European Environment Agency, 2023*).

El suelo está compuesto por minerales, materia orgánica, diminutos organismos vegetales y animales, aire y agua. Es una capa delgada que se ha formado muy lentamente, a través de los siglos, con la desintegración de las rocas superficiales por la acción del agua, los cambios de temperatura y el viento. Las plantas y animales que crecen y mueren dentro y sobre el suelo son descompuestos por los microorganismos, transformados en materia orgánica y mezclados con el suelo (Schlegel, 1996).

Los minerales provienen de la roca madre, que se degrada lentamente. También pueden ser aportados por el viento y el agua, que los arrastran desde otras zonas erosionadas. Como se mencionó la materia orgánica es el producto de la descomposición de vegetales y animales muertos, y puede almacenar gran cantidad de agua, además es rica en minerales, aportando estos al suelo.

Los microorganismos o pequeños organismos son de dos tipos: los que despedazan la materia orgánica (insectos y lombrices) y los que la descomponen liberando los nutrientes (hongos, bacterias). Viven dentro del suelo y, además de intervenir para que la materia orgánica sea nuevamente utilizada por las plantas, ayudan a pulverizar las rocas. Lombrices e insectos forman poros que permiten la aireación, el almacenaje del agua y el crecimiento de las raíces.

Agua y aire ocupan los poros, espacios entre las partículas de suelo que se producen por las irregularidades de su forma y tamaño. La distribución y tamaño de los poros es importante. Una excesiva cantidad de poros pequeños origina suelos compactos, pesados, húmedos y un pobre crecimiento de las raíces. Demasiados poros grandes forman suelos sueltos que se secan rápidamente. Cuanto más pequeño es el poro, más difícil es para la planta absorber agua de él. Los organismos del suelo y las plantas necesitan agua para vivir. Las plantas la utilizan para mantener sus tejidos, transportar nutrientes y realizar la respiración y nutrición. El agua del suelo es absorbida por las raíces y utilizada en el proceso de fotosíntesis. La disolución de minerales y materia orgánica en el agua facilita que sean captados por las plantas. Cuando el agua del suelo escasea, se detiene el crecimiento de las plantas, que llegan a marchitarse y morir. Un exceso de agua desplaza el aire del suelo. Este es importante porque aporta oxígeno para la respiración de las raíces. Además, es la fuente del nitrógeno que transforman las bacterias, haciéndolo aprovechable por las plantas (Schlegel, 1996).

En el suelo se multiplican miles de formas de vida, la mayoría invisibles para nuestros ojos. Una hectárea de tierra fértil puede contener más de 300 millones de pequeños invertebrados: insectos, arañas, lombrices y otros animales diminutos. La tierra que cabe en una cuchara puede encerrar un millón de bacterias, además de cientos de miles de células de levaduras y pequeños hongos. Todas las sustancias que forman el suelo son importantes por sí mismas, pero lo fundamental es el equilibrio adecuado entre los diferentes constituyentes. La materia orgánica y los microorganismos aportan y liberan los nutrientes y unen las partículas minerales entre sí. De esta manera, crean las condiciones para que las plantas respiren, absorban agua y nutrientes y desarrollen sus raíces. Lombrices, bacterias y hongos también producen *humus*, que es una forma relativamente estable de materia orgánica. El *humus* retiene agua y nutrientes y ayuda a prevenir la erosión.

1.2.1 Factores y procesos formadores del suelo

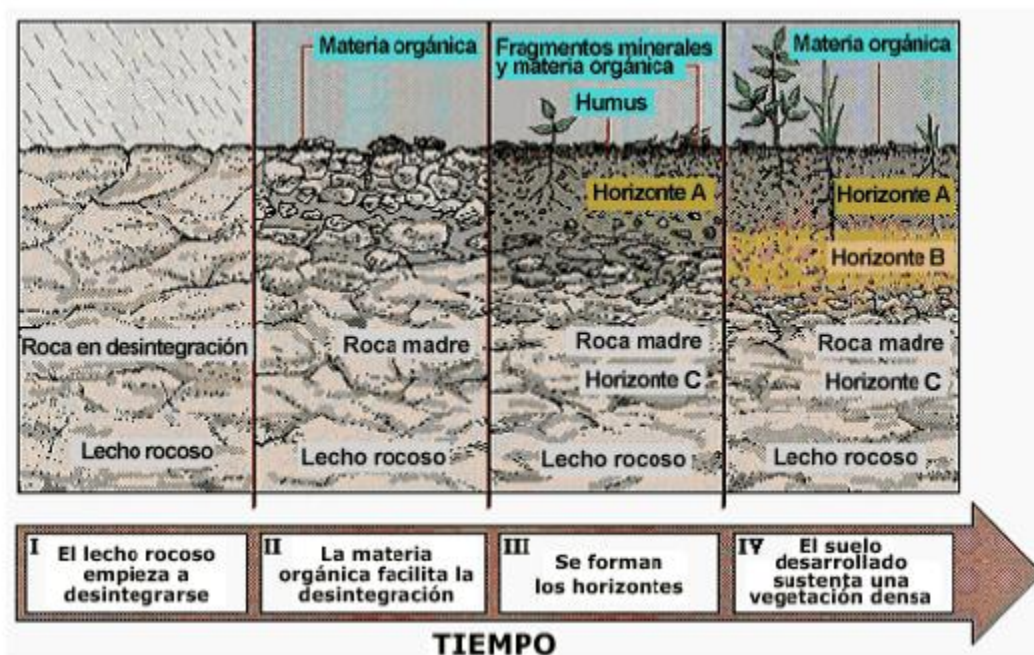
La formación del suelo es un proceso muy lento: se precisan cientos de años para que el suelo alcance el espesor mínimo necesario para la mayoría de los cultivos (Schlegel, 1996).

El primer paso para la formación del suelo es la meteorización de la roca madre debido fundamentalmente a los agentes climáticos, provocando por una parte disgregación física de sus componentes, y por otra una alteración química de sus constituyentes mineralógicos, así al cabo de un cierto tiempo la roca estará más o menos modificada. Sobre este sustrato alterado y sobre la roca desnuda se asientan los primeros colonizadores: primero los líquenes, cianobacterias (fotosintéticas y autótrofas) y posteriormente los musgos. Estos colonizadores contribuyen a transformar el sustrato sobre el que se asientan. Las bacterias, algas y hongos del

suelo liberan sustancias capaces de atacar los compuestos minerales del suelo. Los ácidos liquénicos disuelven la roca permitiendo la absorción de las sales para su nutrición. Todos ellos aportan materia orgánica al suelo con su muerte o restos (Amundson, 2014).

Cuando existe una capa de algunos milímetros de material meteorizado pueden aparecer los primeros vegetales con raíz enriqueciendo el suelo en materia orgánica. Los vegetales con sus raíces instaladas en las grietas de las rocas aceleran su meteorización. Al final, al actuar la meteorización física, química y biológica durante un largo periodo de tiempo se va desarrollando un suelo mucho más profundo que alberga todo tipo de vegetales como arboles con raíces de grandes dimensiones. Cuando cesa la evolución del suelo se llama suelo clímax (punto de máximo desarrollo del suelo y en equilibrio con las condiciones ambientales). El proceso de formación del suelo se llama edafogénesis (Amundson, 2014). En la Figura 1 se puede observar el proceso de formación del suelo.

Figura 1. Formación del suelo.

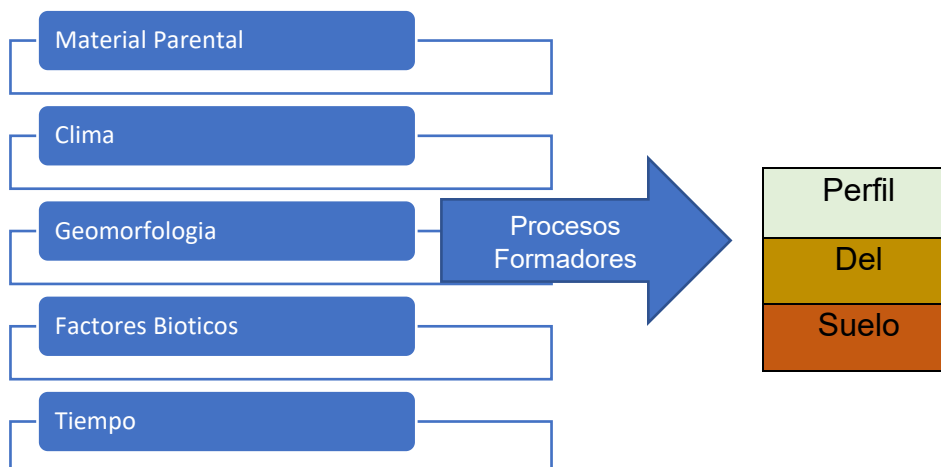


Fuente: (Universidad de Murcia, 2022): *Etapas del proceso de formación del suelo*.
Universidad de Murcia, España.

La formación del suelo y su resultado final (es decir, el tipo de suelo originado) depende de una serie de factores que son elementos que intervienen en el origen y evolución del suelo; entre estos factores de edafogénesis destacan los factores físicos y biológicos.

Según lo anterior, los factores formadores del suelo podrían ser muchísimos; sin embargo, la mayoría de los científicos del suelo reconocen únicamente 5 factores o grupos de factores, como se muestra en la Figura 2:

Figura 2. Factores formadores del suelo.



Los factores, para un mejor estudio, se pueden tratar como variables independientes, aunque realmente no lo sean, puesto que en realidad muestran una gran dependencia; esto es, como expreso Jenny (1940) a partir de los estudios de Dokuchavev mediante una función con los factores formadores más importantes, la acción de uno de ellos depende de los otros según la ecuación de Jenny, Ec. (1):

$$S = f(\text{cl}, \text{o}, \text{r}, \text{p}, \text{t}) \quad (1)$$

Representando "S" al suelo, "f" es una función, "cl" al clima, "o" a los organismos, "r" al relieve, "p" a la roca madre y "t" al tiempo.

Esta ecuación es muy importante pues representa que para una determinada combinación de los factores formadores sólo puede existir un tipo de suelo. De igual manera también representa que la magnitud de cualquiera de las propiedades del suelo, tales como pH, contenido en arcillas, porosidad, etc., está determinada por la combinación de estos factores formadores.

1.3 Cromo como elemento y su toxicidad

El cromo es un metal de transición y en su forma metálica, Cr(0), es duro, frágil, gris acerado y brillante. Es muy resistente frente a la corrosión. Su estado de oxidación más alto es el +6, y los compuestos con esos estados de oxidación son muy oxidantes. Los estados de oxidación +4 y +5 son poco frecuentes, mientras que los estados más estables son +2 y +3. También es posible obtener compuestos en los que el cromo presente estados de oxidación más bajos, pero son bastante raros (Barbalace Kenneth, 1995).

La historia del cromo se remonta al año 1761 cuando el geólogo alemán, Johann Gottlob Lehmann, encontró en los Urales un mineral naranja rojizo que denominó plomo rojo de Siberia; este mineral se trataba de la crocoita (PbCrO_4), y se creyó que era un compuesto de plomo con selenio y hierro. En 1770, Peter Simon Pallas estuvo en el mismo lugar que Lehmann y encontró el mineral, que resultó ser muy útil en pinturas debido a sus propiedades como pigmento. Esta aplicación se extendió con rapidez y, por ejemplo, se puso de moda un amarillo brillante, obtenido a partir de la crocoita.

En 1797 Nicolas-Louis Vauquelin recibió muestras del mineral, y fue capaz de producir óxido de cromo (CrO_3) mezclando crocoita con ácido clorhídrico (HCl). En 1798 descubrió que se podía aislar cromo metálico calentando el óxido en un horno de carbón. También pudo detectar trazas de cromo en gemas preciosas como, por ejemplo, en rubíes y esmeraldas. Lo llamó cromo (del griego *chroma*, "color") debido a los distintos colores que presentan sus compuestos (Barbalace Kenneth, 1995).

Existen cuatro isótopos naturales del cromo, ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr , y se han producido diversos isótopos inestables mediante reacciones radioquímicas. El más importante es el ^{51}Cr , el cual emite rayos gamma débiles y tiene un tiempo de vida media aproximadamente de 27 días. El cromo galvanizado y pulido es de color blanco azulado brillante, su poder reflejante es 77% del de la plata. Sus propiedades mecánicas, incluyendo su dureza y la resistencia a la tensión, determinan la capacidad de utilización. El cromo tiene una capacidad relativamente baja de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo. Sin embargo, cuando se encuentra absolutamente libre de oxígeno, hidrógeno, carbono y nitrógeno es muy dúctil y puede ser forjado y maleado (Emsley, 2003).

El cromo forma tres series de compuestos con otros elementos; éstos se representan en términos de los óxidos de cromo: cromo con valencia dos, CrO , óxido de Cr(II) u óxido cromoso; con valencia tres, Cr_2O_3 , óxido de Cr(III) u óxido crómico, y con valencia seis, CrO_3 , anhídrido de Cr(VI) o anhídrido de ácido crómico. El cromo es capaz de formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación (II), (III) y (VI).

Se conocen también los peróxidos, ácido percrómico y percromatos. Los halogenuros (fluoruro, cloruro, yoduro y bromuro) de cromo son compuestos bastante comunes de este metal. El cloruro, por ejemplo, se utiliza en la producción de cromo metálico mediante la reducción del cloruro cromoso, CrCl_2 , con hidrógeno (Emsley, 2003).

1.3.1 Toxicología del cromo

La toxicidad se debe a los derivados de Cr(VI) que, contrariamente a los del Cr(III), penetran en el organismo por cualquier vía con mayor facilidad. El Cr(VI) es considerado carcinógeno del grupo I por la *International Agency for Research on Cancer* (IARC). El Cr(III) no ha sido comprobado como carcinogénico.

De acuerdo con Carter et al., (2006) y Lauwerys, (2007) el Cr se absorbe por vía oral, respiratoria o dérmica. Se distribuye a nivel de médula ósea, pulmones, ganglios linfáticos, bazo, riñón, e hígado. Una vez que el cromo ingresa al cuerpo desde una fuente exógena, su destino depende significativamente de su estado de oxidación. El Cr(III) no atraviesa fácilmente las membranas celulares, sino que se une directamente a la transferrina, una proteína de la plasma encargada del transporte de hierro. En contraste, el Cr(VI) es rápidamente absorbido por los eritrocitos (glóbulos rojos) después de su ingreso al torrente sanguíneo, donde se reduce a Cr(III) dentro de la célula. (EPA ORD NCEA Integrated Risk Information System, 1988). A nivel del citoplasma el Cr(VI) se reduce a Cr(III) por reductores intracelulares como el ácido ascórbico, el glutatión, flavo enzimas y riboflavinas. La reducción intracelular genera intermediarios reactivos como Cr(V), Cr(IV) y Cr(II), así como radicales libres hidroxilo y oxígeno. Estas formas reactivas del cromo son susceptibles de alterar el ADN (Cuberos et al., 2009). La eliminación del cromo suele ser la siguiente: por vía renal el 60%, en menor grado por heces (vía biliar), cabello, uñas, leche y sudor (Battista et al., 1995). En la orina se puede encontrar fundamentalmente Cr(III) formando un complejo con el glutatión, pues el Cr(VI) es reducido en gran parte a Cr(III) (Marrett et al., 1986).

1.4 Cromo en el ambiente

El cromo está presente en diversos medios en la naturaleza, incluidos el agua superficial y subterránea, el agua de mar, el aire, los suelos, los sedimentos y las rocas. El cromo puede ingresar al medio ambiente a través de fuentes naturales y por vías antropogénicas (Choppala et al., 2013).

Los lechos rocosos, como las rocas ultramáficas, están naturalmente enriquecidos en elementos ligeros, como la sílice (SiO_2) y magnesio (Mg), y están empobrecidos en Cr y otros metales pesados. Esas rocas son susceptibles a la meteorización, porque los elementos ligeros (Si y Mg), que son los principales componentes químicos, son lixiviados preferentemente por aguas meteóricas, con el consiguiente enriquecimiento en elementos pesados como Fe (laterita) e hidróxidos de Cr. En suelos ultramáficos derivados de rocas ultramáficas, el contenido de nutrientes es pobre, la relación Ca:Mg es baja y el Cr está altamente concentrado. Es importante resaltar que el contenido de Cr en los suelos depende en gran medida de los materiales originales. En rocas ígneas graníticas, calizas y areniscas, los niveles de

Cr promedian de 20 a 35 mg kg⁻¹, en rocas ígneas basálticas el contenido promedio de Cr es de 220 mg kg⁻¹ y en rocas ultramáficas aumenta hasta 1800 mg kg⁻¹ (Choppala et al., 2013).

La cromita (FeCr₂O₄) es el principal mineral de Cr y se puede encontrar comúnmente en áreas ultramáficas, es de origen ígneo y se forma en peridotita de rocas plutónicas. Otros minerales que contienen Cr son principalmente óxidos como la magnetita (en la cual puede estar presente como trazas) y, en menor medida, fases de silicato como la serpentina y los piroxenos (Garnier, Quantin, Guimarães, et al., 2009). La cromita se encuentra en muchos lugares, incluidos Sudáfrica, India, Kazajstán y Turquía. El cromo metálico generalmente se produce reduciendo cromita con carbono en un horno de arco eléctrico o reduciendo óxido de cromo (III) con aluminio o silicio (Emsley, 2003).

En la Tabla 1 se representa el contenido promedio de cromo en algunos materiales.

Tabla 1. Concentración de cromo en algunos materiales.

Material	Rango (mg kg⁻¹)	Contenido de cromo promedio (mg kg⁻¹)
Ultramarino y serpentina	1100-3400	1800
Fosforitas	30-3000	300
Basaltos y gabros	60-420	220
Arcilla y esquistos	1-200	90
Andesitas, dioritas	10-200	50
Suelo	10-150	40
Arenisca	20-35	35
Caliza y dolomitas	-	11
Carbón	-	10
Roca granítica	2-60	5

Fuente: modificado de Choppala, G., Bolan, N., & Park, J. H. (2013) (Choppala et al., 2013).

El Cr(VI) es un importante contaminante de las aguas subterráneas que también se encuentra naturalmente en regiones ricas en rocas ultramáficas (Oze et al., 2007). El Cr(VI) es generalmente móvil en las aguas subterráneas y superficiales, (Dayan & Paine, 2001) mientras que el Cr(III) es un micronutriente ambientalmente benigno con baja solubilidad (Anderson, 1997). La oxidación y reducción del cromo se han estudiado ampliamente para comprender mejor su comportamiento, especialmente en ambientes subterráneos donde el cromo puede estar presente en el agua subterránea y en los suministros de agua potable (Chebeir et al., 2016).

En las aguas naturales, el cromo se presenta en dos estados de oxidación, como Cr(III) y Cr(VI). La concentración de Cr(III), que es poco soluble en aguas naturales, está limitada por la adsorción en superficies minerales y la incorporación a minerales como la cromita, minerales que contienen Fe(III), hidróxidos de Al y arcillas. En contraste, el Cr(VI) es más soluble y móvil, persiste en forma aniónica poliatómica como, por ejemplo, CrO_4^{2-} bajo fuertes condiciones oxidantes, y su concentración se ve afectada por la adsorción en óxidos e hidróxidos de Fe en condiciones de pH ácido a neutro (Choppala et al., 2013).

Por otro lado, (Garnier, Quantin, Echevarria, et al., 2009) informaron que existe una gran cantidad de Cr(VI) lábil (hasta 1000 mg kg^{-1} , que representa el 10% en peso del Cr total) en los ferralsoles, cuyo comportamiento está controlado por los óxidos de hierro amorfos y el pH. Obtuvieron una correlación positiva significativa ($p < 0.05$) entre el Cr fácilmente lábil con el Cr asociado a óxidos de Fe amorfos o poco cristalizados y con el pH ($p < 0.05$). La extracción secuencial se realizó en los mismos suelos brasileños, mostrando que la mayor parte del Cr se encuentra dentro de los óxidos de Fe bien cristalizados (50-85%) y la fracción residual (5-30%).

1.5 Cromo en la industria

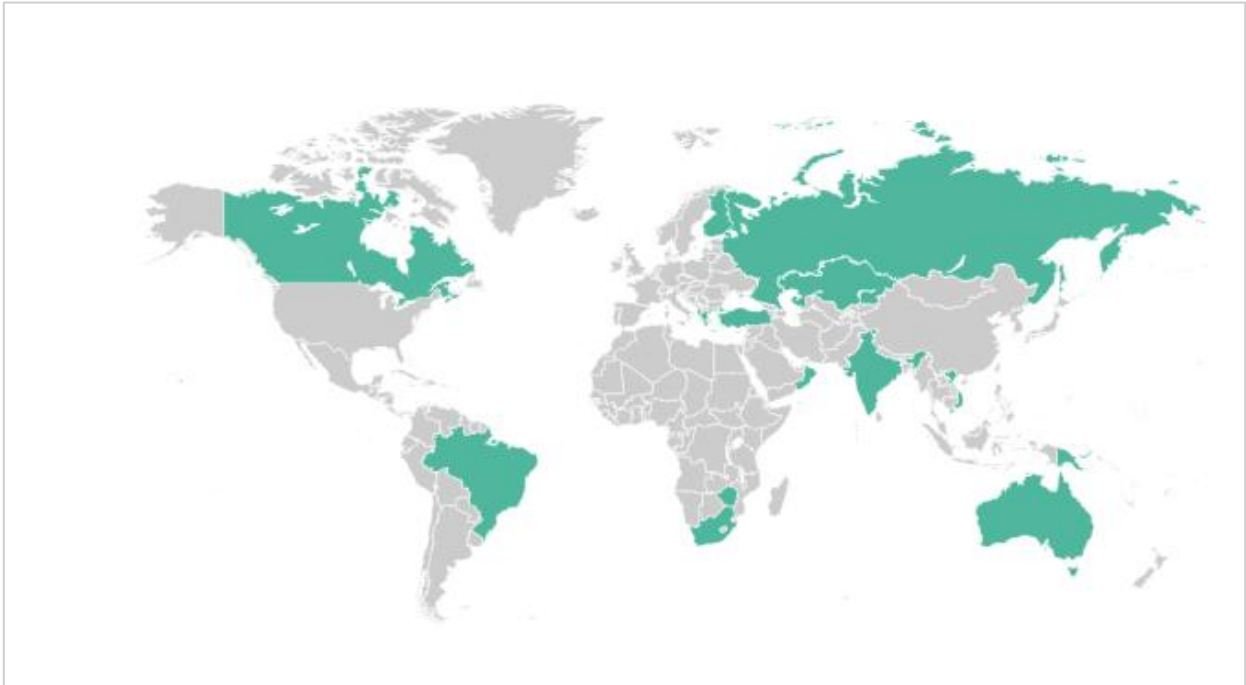
El cromo se puede pulir para formar una superficie muy brillante y, a menudo, se recubre con otros metales para formar una cubierta protectora y atractiva. Se añade cromo al acero para endurecerlo y formar acero inoxidable, el cual es una aleación de acero que contiene al menos un 10% de cromo. Otras aleaciones elaboradas a partir de cromo y acero se utilizan para fabricar placas blindadas, cajas fuertes, rodamientos de bolas y herramientas de corte.

El cromo se obtiene a partir de la cromita (FeCr_2O_4). La cromita se obtiene por medio de la minería donde esta es extraída. En el contexto global, los principales países exportadores de minerales de cromo y sus concentrados en 2022 fueron Sudáfrica (US\$2,371M), Turquía (US\$349M) y Kazajistán (US\$146M). En el mismo año, los principales países importadores de minerales de cromo y sus concentrados fueron China (US\$2,031M), Mozambique (US\$594M) y Rusia (US\$163M) (Data Mexico, 2023).

En 2023, Sudáfrica se consolidó como el principal productor de cromo a nivel global. Con una producción de aproximadamente 18 millones de toneladas métricas, el volumen generado por este país representó el 44% del total mundial. Le siguieron Turquía y Kazajistán, ambos países con una producción de 6 millones de toneladas (Fernández, 2024).

En la figura 3, se muestra los países con mayores reservas de cromita en el mundo:

Figura 3. Reservas de cromita en el mundo.



Fuente: (International Chromium Development Association (ICDA), 2023).

Sudáfrica y Zimbabwe poseen alrededor del 80% de las reservas mundiales de cromita, seguidos por Kazajstán y la India. Otros países con depósitos de cromita son Albania, Australia, Brasil, Canadá, Grecia, Irán, Finlandia, el Sultanato de Omán, Pakistán, Papúa Nueva Guinea, Rusia, Turquía y Vietnam (International Chromium Development Association (ICDA), 2023).

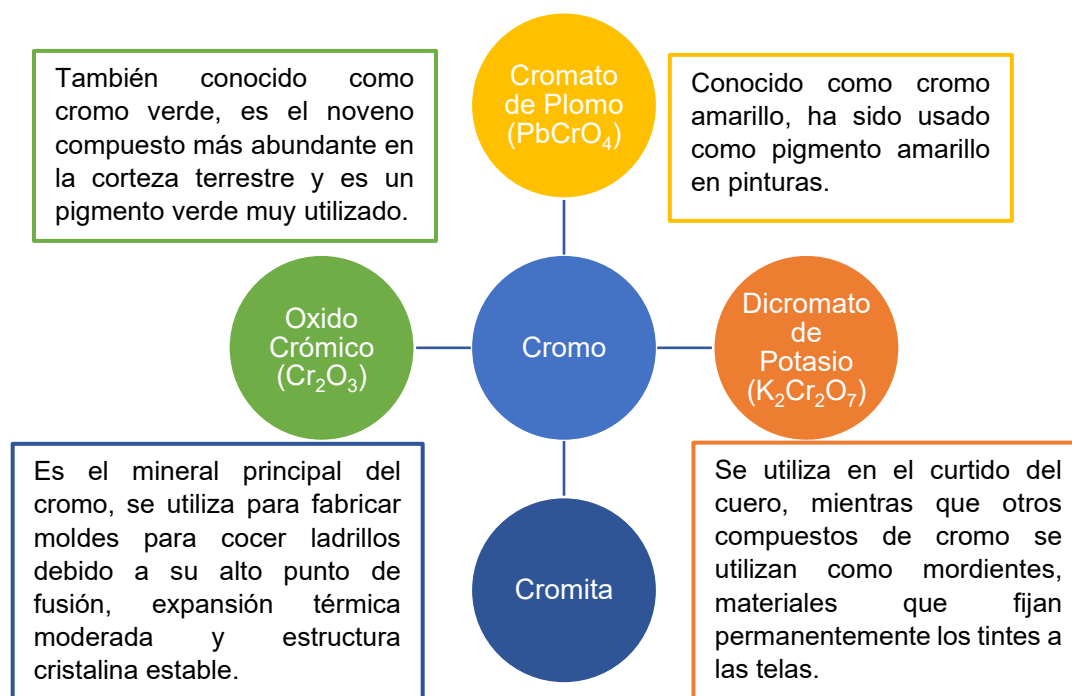
Sudáfrica posee los mayores recursos y reservas mundiales de mineral de Cr y, como tal, es el principal productor y exportador mundial de mineral de Cr. La abundancia de recursos del país y la producción de algunos concentrados de Cr, como subproducto de la producción de metales del grupo del platino, lo han convertido en un productor líder. A pesar de los problemas sistémicos de suministro de energía, logística y sociales, Sudáfrica sigue siendo el mayor productor de cromita fuera de China (International Chromium Development Association (ICDA), 2023).

El cromo se ha utilizado industrialmente desde su descubrimiento en el siglo XVIII (Wilbur et al., 2012). El sulfato crómico básico ($\text{Cr}(\text{OH})(\text{SO}_4)$) se utilizaba en el curtido de pieles, ya que la reacción del cromo con el colágeno aumenta la estabilidad hidrotérmica del cuero y lo hace resistente al ataque bacteriano. El uso más importante del cromo, concretamente como elemento de aleación, se desarrolló gradualmente durante el siglo XIX y condujo a la introducción del cromo a los aceros (Papp & Lipin, 2001). Se utiliza en aleaciones metálicas y para galvanoplastia debido

a que el cromo aumenta en el acero propiedades como la dureza y la resistencia al desgaste, además mejora la resistencia al calor y a la formación de cascarilla, y en ciertas cantidades también hace al acero resistente a la corrosión, de ahí que su utilización se haya popularizado en este tipo de industria.

En la Figura 4 se resumen algunos de los usos industriales más comunes del cromo:

Figura 4. Usos industriales más comunes del cromo.



Fuente: *Información extraída de* (Thomas Jefferson National Accelerator Facility, n.d.).

Profundizando la información de la figura 4, se puede hacer una lista con los usos más comunes y específicos de los compuestos del cromo:

- Los cromatos y óxidos se emplean en colorantes y pinturas. En general, sus sales se emplean, debido a sus variados colores, como mordientes.
- El dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) es un reactivo químico que se emplea en la limpieza de material de vidrio de laboratorio y, en análisis volumétricos, como agente valorante.
- Es común el uso del cromo y de alguno de sus óxidos como catalizadores, por ejemplo, en la síntesis de amoníaco (NH_3).
- El mineral de cromita ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) se emplea en moldes para la fabricación de ladrillos (en general, para fabricar materiales refractarios). Una buena parte de la cromita consumida se emplea para obtener cromo o en aleaciones.

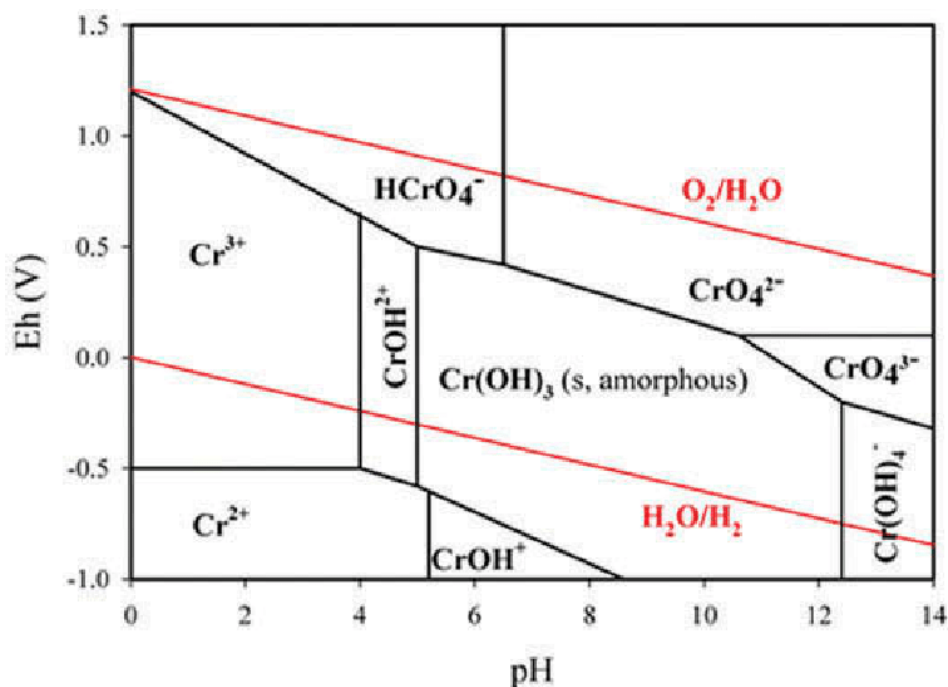
- Para preservar la madera se suelen utilizar sustancias químicas que se fijan a la madera protegiéndola. Entre estas sustancias se emplea óxido de cromo (VI) (CrO_3).
- Cuando en el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se sustituyen algunos iones de aluminio por iones de cromo se obtiene el rubí; esta gema se puede emplear, por ejemplo, en láseres.
- El dióxido de cromo (CrO_2) se emplea para fabricar las cintas magnéticas empleadas en las casetes, dando mejores resultados que con óxido de hierro (Fe_2O_3) debido a que presentan una mayor coercitividad.

Resumiendo, los compuestos de cromo se utilizan ampliamente en galvanoplastia, acabado de metales, cintas magnéticas, pigmentos, curtido de cuero, protección de la madera y en equipos electrónicos y eléctricos.

1.6 Distribución y especiación del cromo en el medio ambiente

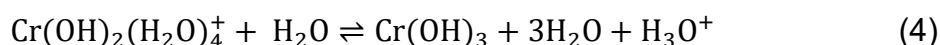
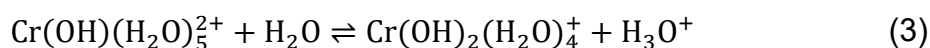
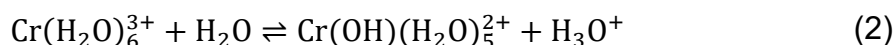
El cromo puede existir en varios estados de oxidación, mostrando números del 0 al VI; sin embargo, solo el cromo trivalente, Cr(III) , y hexavalente, Cr(VI) , son lo suficientemente estables como para aparecer en el medio ambiente (Kotaš & Stasicka, 2000). La figura 5, presenta la especiación de hidrólisis y el estado de valencia del Cr en un rango de valores de potencial (Eh) y pH.

Figura 5. Diagrama de la estabilidad termodinámica de especies acuosas de cromo en un rango de valores de Eh y pH del ambiente superficial.



Fuente: (Huang et al., 2014)

En ambientes acuáticos neutros y básicos, los cationes Cr(III) se une a través de iones oxidrilo para formar complejos polinucleares y finalmente precipita como Cr(OH)₃ (Salem et al., 1989). Según algunos autores como (Choppala et al., 2013), los modelos termodinámicos indican que, en un ambiente acuático con un pH superior a 3.5, el Cr(III) puede existir en diversas especies hidroxiladas, como Cr(OH)²⁺, Cr(OH)₃, Cr(OH)₄⁻, Cr₂(OH)₂⁴⁺, Cr₃(OH)₄⁵⁺ y Cr₄(OH)₆⁶⁺. En condiciones reductoras del agua y el suelo, el Cr(III) es la forma más estable y en ausencia de agentes complejantes, distintos de H₂O u OH⁻, el Cr(III) existe como hexa-acuacromo (3+), Cr(H₂O)₆³⁺, y sus productos de hidrólisis (Kotaś & Stasicka, 2000) como se muestra en las ecuaciones (2), (3) y (4):

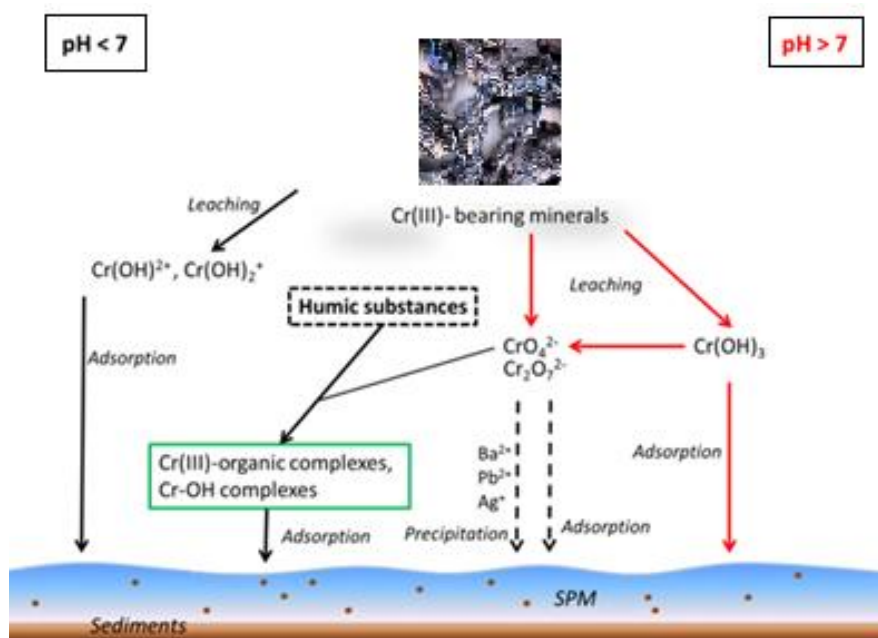


La formación de productos de hidrólisis de Cr(III) a altos pH tiene importantes implicaciones en la sorción, solubilidad y biodisponibilidad de este ion. Esto se debe a la alteración de su esfera simétrica de coordinación del agua, lo que mejora en gran medida la reactividad de los iones (S. E. Fendorf, 1995). Esta reactividad promueve la retención de iones Cr(III) en los minerales del suelo en la mayoría de los valores de pH encontrados. El Cr(III) también se adsorbe fácilmente en superficies de óxidos y (oxi) hidróxidos de Fe(III) a través de complejos de superficie de esfera interna y forma precipitados de baja solubilidad. (Oze et al., 2004) han atribuido la baja concentración de Cr(III) en la solución del suelo a la baja solubilidad de los hidróxidos amorfos de Fe(III)-Cr(III).

Por otro lado, el cromo hexavalente, Cr(VI), es un oxidante fuerte y estable a potenciales redox altos, en ausencia de reductores (Choppala et al., 2013). En el agua, el Cr(VI) forma varias especies aniónicas y la proporción relativa depende del pH y de la concentración total de Cr (Kotaś & Stasicka, 2000). En un rango de pH entre 1 y 6, HCrO₄⁻ es la forma predominante de Cr(VI), y por encima de 7 sólo existe CrO₄²⁻ en solución (Figura 5). Dentro del rango de pH normal (4 - 9) en aguas naturales, las formas esperadas son CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻ y HCrO₄⁻ (Kotaś & Stasicka, 2000). En condiciones de pH ácido a neutro, el Cr(VI) tiene una estabilidad redox limitada y puede adsorberse fácilmente en óxidos e hidróxidos de Fe, mientras que en condiciones de pH alto es más móvil (Stefánsson et al., 2015). Debido a su naturaleza aniónica, el Cr(VI) no se retiene apreciablemente en coloides de suelos o sedimentos cargados negativamente. Además, los óxidos hidratados de Al y Fe comúnmente tienen una carga neta positiva y, por lo tanto, una afinidad potencial por los oxoaniones de Cr(VI) (S. E. Fendorf, 1995). Los aniones Cr(VI) pueden lixivarse en suelos más profundos y eventualmente llegar al agua subterránea o

pueden ser absorbidos por las plantas. Para comprender la movilidad y el destino del cromo en el medio ambiente, se deben considerar tres grupos de reacciones: oxidación-reducción, sorción-desorción y precipitación-disolución.

Figura 6. Modelo esquemático de la circulación del cromo en aguas naturales en condiciones alcalinas y ácidas.



Fuente: modificado de (Saputro et al., 2014).

(Saputro et al., 2014) propusieron un modelo esquemático para la circulación del cromo (Figura 6). Los minerales que contienen Cr son la fuente de Cr en el medio ambiente. El Cr se lixivia primero como Cr(VI) a partir de minerales de Cr(III) en condiciones neutras a alcalinas mediante oxidación con oxígeno disuelto y/o minerales de Mn(IV). Los sedimentos y la materia suspendida adsorben el Cr(III) como hidroxocomplejos, como CrOH^{2+} y Cr(OH)_2^+ , lixiviados de la roca o producidos después de la reducción del Cr(VI). En condiciones ácidas, el Cr(III) tiende a formar complejos con materia orgánica natural, como los ácidos fúlvicos o húmicos.

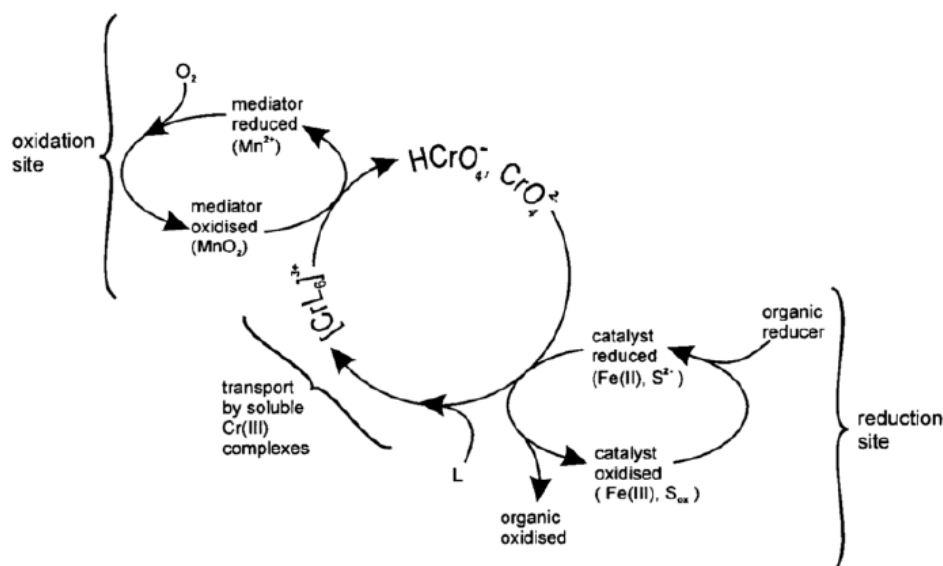
1.6.1 Reacción de oxido-reducción

Las reacciones de oxidación y reducción pueden convertir Cr(VI) en Cr(III) y viceversa, y los procesos dependen del pH, la concentración de oxígeno y la presencia de reductores y mediadores que actúan como ligandos o catalizadores. La figura 7 muestra el acoplamiento de la oxidación y reducción del Cr en suelos. Las formas móviles de Cr(VI) (HCrO_4^- y CrO_4^{2-}), se pueden reducir en presencia de Fe(II) y S^{2-} . El Cr(III) producido es transportado por ligandos móviles como fulvato

y citrato al sitio de oxidación donde Mn(III) y Mn(IV) (en minerales de Mn) se reducen para formar Mn(II) mientras que el Cr(III) se oxida a Cr(VI) (Kraemer, 2004).

La oxidación del Cr(III) a Cr(VI) representa un peligro, ya que una especie bastante inocua se transforma en una tóxica. (Fandeur et al., 2009a) han estudiado el papel de los óxidos de Mn en la oxidación de Cr(III) en un regolito laterítico en rocas ultramarinas de Nueva Caledonia. La mayor cantidad de Cr(VI) se observó en las proximidades de los óxidos de Mn. La distribución del Cr(VI) sugirió oxidación del Cr(III) por óxidos de Mn con la consiguiente reabsorción en óxidos de Fe. Es probable que los suelos ultramarinos con un alto contenido de arcilla y Cr total contengan Cr(III) lábil capaz de oxidarse a Cr(VI) tóxico. Además, según (Cooper, 2002), los ciclos de mojado-secado promueven este proceso.

Figura 7. Oxidación-reducción del cromo en los suelos.



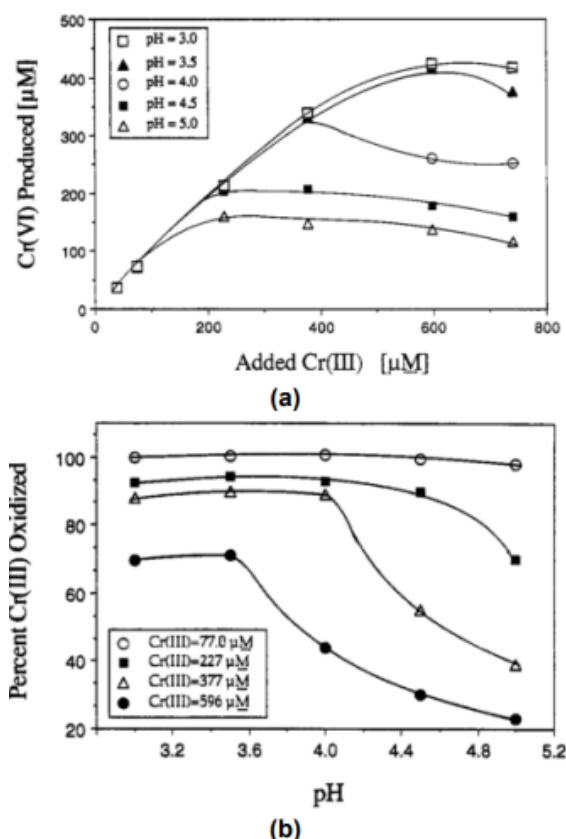
Fuente: (Kotaś & Stasicka, 2000).

El Cr(III) se oxida en presencia de minerales que contienen óxidos de manganeso como hausmannita (Mn_3O_4), manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), birnessita (Mn(III) y Mn(IV)), asbolana (Mn(IV)) litiofilita (Mn(II)) y criptomelano (Mn(III) y Mn(IV)) (Cooper, 2002; Kotaś & Stasicka, 2000).

(Cooper, 2002) identificó óxidos inferiores de Mn, como la hausmannita y la manganita, como capaces de oxidar el Cr(III), porque la reducción de estos óxidos proporciona el mayor cambio en energía libre para la oxidación del Cr(III). Posteriormente, (Stepniewska et al., 2004) estudiaron el efecto del MnO_2 sobre la sorción y oxidación de Cr(III) por los suelos. La sorción de Cr(III) en los suelos disminuye en presencia de óxido de Mn(IV). Probablemente sea causado por la reacción competitiva, que es la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) por MnO_2 y también por

el proceso de sorción de Mn(III) en el suelo. (S. E. Fendorf & Zasoski, 1992) estudiaron la velocidad de oxidación del Cr(III) por δ -MnO₂ con diferentes concentraciones de Cr(III) en un rango de pH de 3 a 5 en una matriz de 0.1 NaNO₃. La figura 8 muestra que a un pH inferior a 3.5, el MnO₂ tiene una mayor capacidad oxidante. A pH ≥ 4 y concentración inicial de Cr(III) $> 77 \mu\text{M}$, los reactivos no se consumen al alcanzar el estado estacionario.

Figura 8. Cr(III) oxidado por δ -MnO₂ (concentración inicial de 0.1 g L^{-1}): a) en función de la concentración de Cr(III) añadido a diversos valores de pH, y b) en función del pH a diversas concentraciones de Cr(III).



Fuente: (S. E. Fendorf & Zasoski, 1992).

1.7 Cromo en el suelo y su importancia para la agricultura

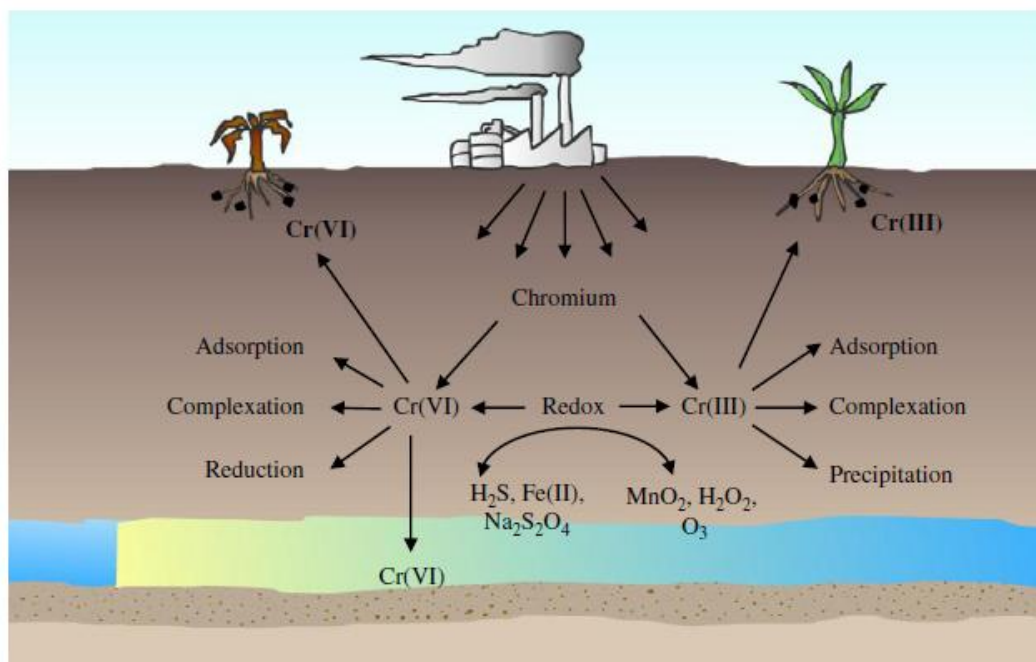
Se reconoce comúnmente que el suelo es el principal sumidero de contaminantes de metales pesados (HM por sus siglas en inglés *Heavy Metal*) liberados al medio ambiente por actividades antropogénicas y que la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los metales dependen en gran medida de su solubilidad y, por ende, de sus formas geoquímicas (Terzano et al., 2007).

Todos los suelos contienen naturalmente trazas de metales. Por tanto, la presencia de metales en el suelo no es indicativa de contaminación. La concentración de metales en suelos no contaminados está relacionada principalmente con la geología del material original a partir del cual se formó el suelo. Dependiendo de la geología local, la concentración de metales en el suelo puede exceder los rangos establecidos por diferentes organismos y estudios (McLean & Bledsoe, 1992). Por lo tanto, el uso de rangos comunes o concentración promedio de metales traza en suelos como indicador de si un suelo está contaminado no es apropiado ya que la concentración nativa de metales en un suelo específico puede quedar fuera de los rangos enumerados. Sólo mediante el análisis directo de suelos no contaminados se pueden determinar los niveles básicos de metales.

Cuando un contaminante entra en el suelo puede ser neutralizado, degradado o adsorbido por procesos de adsorción específica o cambio iónico, complejoado o precipitado. La salida del sistema puede ser por volatilización, extracción por las cosechas, drenaje o procesos de erosión. Como resultado final se produce la retención o movilización de sustancias, de manera que el suelo actúa como sumidero o como fuente, influyendo sobre la capacidad del contaminante en alcanzar las aguas superficiales y la capa freática.

Los componentes del suelo como los óxidos, los minerales arcillosos y la materia orgánica influyen colectivamente en el comportamiento geoquímico del Cr en los sistemas del suelo, y los óxidos, particularmente los óxidos de Fe y Mn, desempeñan un papel dominante, como se muestra en la Figura 9. Como se mencionó anteriormente el cromo es introducido al suelo mediante las actividades antropogénicas, como la minería, la fundición y la fabricación de papel y cuero; estas actividades generan $\sim 2.3 \text{ Mg}\cdot\text{yr}^{-1}$ de flujo de cromo en los suelos y son los principales contribuyentes a la contaminación por cromo del suelo (Rauch & Pacyna, 2009). El cromo cargado negativamente puede adsorberse en óxidos de hierro o minerales arcillosos, lo que reduce su movilidad y riesgo (Covelo et al., 2008; Dimos et al., 2012). Sin embargo, las interacciones del Cr(VI) con los minerales arcillosos son débiles y pueden interrumpirse fácilmente mediante el intercambio iónico (Frank et al., 2019; Rosales-Landeros et al., 2013). La materia orgánica del suelo, los sulfuros y el Fe(II) pueden convertir el Cr(VI) en Cr(III), que luego puede unirse a óxidos de hierro o coprecipitar.

Figura 9. Ilustración de la dinámica del cromo en el suelo.



Fuente: (Choppala et al., 2013)

Climas tropicales y subtropicales, caracterizados por fuertes lluvias y las altas temperaturas, provocan una extensa erosión y lixiviación del suelo, provocando la formación de "suelos rojos" con filosilicatos y hierro, aluminio y manganeso acumulados como óxidos (Berger & Frei, 2014; He et al., 2004). Los óxidos de hierro y manganeso se disuelven y precipitan continuamente, formando nódulos de hierro-manganeso (FMN) que actúan como importantes transformadores de contaminantes del suelo, incluido el Cr. Se encontró que los FMN influyen en la oxidación de Cr(III) a Cr(VI) (Hai et al., 2020), y los estudios de campo indicaron que los óxidos de Fe y Mn promovieron la migración y transformación del cromo en suelos derivados del basalto (Sun et al., 2022).

En suelos naturalmente enriquecidos en Cr, como los que se encuentran en las áreas ultramáficas de Brasil y Nueva Caledonia, el Cr se asocia principalmente con óxidos de Fe bien cristalizados o cromita, lo que indica el predominio del cromo trivalente estable. Sin embargo, se han detectado cantidades notables de cromo hexavalente (disponible para las plantas, hasta 1000 mg/kg). Este hecho puede estar relacionado con la oxidación del Cr(III) por óxidos de Mn (Fandeur et al., 2009b; Garnier et al., 2013), influenciado por el uso de fertilizantes, ya que el Cr(VI) puede intercambiarse con fosfatos (Garnier et al., 2013), o asociado con meteorización microbiana (Becquer et al., 2003). En los perfiles de suelo de llanuras aluviales, las inundaciones prolongadas aumentan la movilidad del cromo, mientras que la solubilidad del cromo es mayor por debajo del nivel freático, lo que destaca

el papel de la hidrología del suelo en la disolución y migración del cromo (Quantin et al., 2002).

El uso común de Cr genera diversos desechos que generalmente se eliminan mediante vertidos, en vertederos apropiados para desechos peligrosos, o agregándolos al suelo como fuente de nutrientes para microorganismos y plantas (ABNT, 2004). Sólo los desechos que contienen Cr(III) pueden utilizarse para este último propósito debido a la alta movilidad y toxicidad del cromo hexavalente (Bavaresco et al., 2017).

La aplicación de residuos de Cr a suelos agrícolas ha sido escasamente explorada (Ferreira et al., 2003). De hecho, el estado de oxidación del Cr y por tanto su potencial de contaminación ambiental están influenciados por las propiedades físicas, químicas y mineralógicas del suelo. Por ejemplo, las soluciones ácidas (pH 2–4) que contienen óxidos de Mn(IV) pueden oxidar fácilmente el Cr(III) a Cr(VI) (Dai et al., 2009). Sin embargo, (López-Luna et al., 2009) y (TREBIEN et al., 2011) encontraron que el Cr en algunos suelos ricos en óxido de Mn estaba en gran medida unido a componentes orgánicos y, como resultado, su estado de oxidación no se vio afectado por la presencia de Mn. (Ferreira et al., 2003) utilizaron lodos de curtiduría ricos en Cr como fertilizante para soja y maíz y observaron un aumento en el contenido de Cr en el suelo, pero ningún efecto sobre el rendimiento de los cultivos en comparación con la aplicación de fertilizantes minerales.

La disponibilidad de cromo para las plantas y la lixiviación al agua subterránea influyen en la capacidad de adsorción de Cr en el suelo, que depende de la cantidad de Cr presente y su estado de oxidación, así como de las propiedades fisicoquímicas del suelo (Brantley & Mellott, 2000; Ghosh et al., 2013; Mclean & Bledsoe, 1992; Sposito, 1984). En comparación con los suelos arenosos, los suelos arcillosos suelen tener más cargas y área de superficie específica (SSA) y, por lo tanto, una mayor capacidad de adsorción de Cr (Alcântara & Camargo, 2001; Cao et al., 2011).

El cromo en el suelo puede causar degradación de la estructura del cloroplasto en las plantas, la inhibición de la fotosíntesis, y la alteración de las concentraciones de Fe, K, Ca y Mg. Pero desde el punto de vista biológico el rol del Cr en plantas es desconocido, tanto para el metabolismo fisiológico como el bioquímico. Los niveles altos del metal en tejidos vegetales pueden provocar efectos tóxicos tanto a nivel fisiológico como morfológico o bioquímico (Sharma et al., 2020). La toxicidad de éste se atribuye a la acción en procesos genéticos, vías metabólicas e interacción con macromoléculas celulares.

El efecto tóxico del cromo detiene el crecimiento de plantas, genera modificaciones ultraestructurales en membranas celulares y cloroplastos, induce la clorosis de las

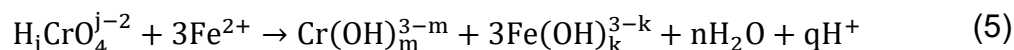
hojas, daña las células de la raíz, reduce el contenido de pigmentos, altera tanto las relaciones hídricas como la nutrición y las actividades enzimáticas (UdDin et al., 2015). Además, la acumulación de cromo en plantas genera especies reactivas de oxígeno (ROS) a nivel celular. Al estar presentes en valores elevados, las ROS, pueden provocar la muerte celular debido a procesos oxidativos como la mutilación de ADN y ARN, la inhibición de enzimas, la peroxidación de lípidos y la oxidación de proteínas, suprime el funcionamiento y la regulación de varias proteínas y causa aberraciones cromosómicas en los tejidos de las plantas. Las plantas han desarrollado numerosas estrategias de defensa frente a la exposición a cromo como mecanismos donde se producen enzimas antioxidantes que reaccionan frente al exceso de ROS y otras enzimas resistentes al metal. Otro mecanismo de defensa es el de quelar al cromo mediante moléculas orgánicas seguido por el secuestro del complejo dentro de vacuolas y la exudación (Sharma et al., 2020).

1.8 Métodos de extracción y remediación de suelos contaminados con Cr

Por causa de los graves problemas de salud y ambientales que surgen por la presencia de altas concentraciones de cromo en cuerpos de agua, como consecuencia de los diversos procesos industriales, alrededor del mundo se han estudiado los métodos y procesos más eficaces para remover este metal (Dubey & Gopal, 2007; Higuera et al., 2005; Olivia Cañizares-villanueva, 2000). De hecho, existen métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con metales que incluyen: precipitación, oxidación-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y adsorción. (Dubey & Gopal, 2007; Higuera et al., 2005; Olivia Cañizares-villanueva, 2000). Como se ha mencionado antes, el cromo hexavalente es un agente oxidante fuerte que es soluble en agua en su forma aniónica. Debido a su solubilidad, es muy móvil en el suelo y en ambientes acuáticos y penetra fácilmente en la epidermis de plantas y animales, donde irrita los tejidos (Egashira et al., 2012). Para cumplir con estrictas regulaciones ambientales, el Cr(VI) en las aguas residuales generalmente se elimina mediante adsorción o mediante un método de reducción + precipitación, los cuales presentan problemas. La adsorción de aniones Cr(VI) por sorbentes a base de celulosa es relativamente ineficaz, mientras que el carbono es caro. Por lo tanto, los aniones Cr(VI) deben reducirse primero a cationes Cr(III) para una sorción efectiva. Asimismo, para precipitar Cr(VI) primero se debe reducir a Cr(III). La reducción del Cr(VI) es ventajosa en sí misma porque la forma trivalente es mil veces menos tóxica (Li et al., 2007) y puede adsorberse o precipitarse eficazmente.

La remediación de suelos contaminados con Cr(VI) se basan en reducir el Cr(VI) cancerígeno, soluble y móvil (pH ácido) a Cr(III), menos tóxico y menos móvil, que forma precipitados insolubles o escasamente solubles (pH ~ 9 – 10). Como se mencionó anteriormente la reducción del Cr(VI) se ve favorecida por la presencia

de organismos vivos y material orgánico (soluble o insoluble), sulfuros y hierro ferroso. Los sulfuros (pirita), los óxidos (magnetita) y los silicatos (olivino y fayalita) son algunos de los minerales que contienen Fe(II) implicados en este proceso (Choppala et al., 2013; Døssing et al., 2011). La reacción general de reducción de Cr(VI) con Fe(II), dada por (5), fue descrita por Eary y Rai (1989) (Pettine et al., 1998):



donde las posibles especies hidrolizadas se definen por $j = 0$ a 2 , $k = 0$ a 4 , $m = 0$ a 3 , $n = 4 - (3k + m)$, y $q = j - (3k + m + 2n)$. Algunos autores como (Salem et al., 1989), estudiaron las transformaciones del Cr en condiciones ambientales típicas utilizando experimentos discontinuos, de microcosmos y de columnas. La reducción instantánea de Cr(VI) se observó por la presencia de Fe^{2+} y S^{2-} en condiciones anaeróbicas, mientras que la oxidación de Cr(III) promovida por MnO_2 fue mucho más lenta (tasa de oxidación 2.1×10^{-4} días $^{-1}$) y requirió control cinético. Los minerales arcillosos, como la vermiculita y la montmorillonita, también han demostrado influencia en la reducción de Cr en los suelos. Se observó una reducción de hasta el 60% de Cr(VI) por el Fe(II) adsorbido y liberado de los minerales arcillosos en la fase acuosa (Kwak et al., 2018). Una vez que el Cr(VI) se ha reducido a Cr(III), el Cr(III) puede adsorberse en partículas suspendidas y sedimentos de ríos (Saputro et al., 2014).

Resumiendo, la reducción del Cr(VI) a Cr(III) se puede dar de tres formas: mediante la aplicación biológica, química o electroquímica; ante ello, la reducción biológica emplea diversos tipos de microorganismos que presenten capacidad de descontaminación del Cr(VI) (Tan et al., 2020). Entre las tres, la reducción biológica del Cr(VI) es una de las más atractivas, debido a su eficiencia, rentabilidad, reutilización de la biomasa y el respeto al medio ambiente (Zheng et al., 2021).

La biorreducción (o reducción biológica) tiene las ventajas de ser rentable y respetuosa con el medio ambiente; sin embargo, tarda mucho tiempo en tener un efecto deseable y no es adecuada para lugares con alta concentración de cromo hexavalente (Xia et al., 2020). Por otro lado, la reducción electroquímica se refiere a la tecnología de aplicar un gradiente de bajo voltaje eléctrico directo o una corriente directa baja a través de un par de electrodos insertados en el suelo contaminado para migrar el anión Cr(VI) hacia el cátodo y reducirlo eventualmente (Yuan et al., 2017). Este proceso está ganando recientemente la atención de la investigación como una tecnología de remediación de suelos *in situ* que puede aplicarse a suelos de baja permeabilidad contaminados con varios contaminantes, incluyendo Cr(VI) (Dong et al., 2020).

En el proceso electroquímico destinado a la recuperación de cromo como Cr(III) de los suelos contaminados con Cr(VI), y los papeles respectivos del proceso electrocinético, podrían describirse mediante la fracción disuelta de Cr(VI), que está presente principalmente como aniones cromato (CrO_4^{2-}) o cromato ácido (HCrO_4^-) y es transportada hacia el ánodo por migración iónica (Yuan et al., 2017). El reductor del equipo usado en el proceso electroquímico junto al ánodo reduce el Cr(VI) a un estado menos tóxico y menos soluble, es decir, en cromo trivalente (Cr(III)) (Villen-Guzman et al., 2015). Por otro lado, aunque la remediación por reducción química no remueve o extrae el elemento cromo del suelo, puede disminuir drásticamente la concentración y movilidad / biodisponibilidad / accesibilidad del Cr(VI) en el suelo mediante la incorporación de una sustancia reductora exógena en el suelo contaminado (Liu et al., 2018). En comparación con los otros métodos, la reducción química es el enfoque más utilizado debido a su alta eficiencia, adaptabilidad y bajo coste (Yuan et al., 2017).

1.9 Isotermas de adsorción

La adsorción es el resultado de la atracción entre las moléculas de la superficie de un sólido y especies gaseosas o en solución. En los procesos de adsorción, al soluto retenido se le denomina adsorbato y el sólido sobre el que se retiene es el adsorbente o simplemente sorbente. Como adsorbentes se utilizan sólidos que se presentan una gran superficie de contacto y, en general, suelen ser porosos. Una isoterma de adsorción o, más generalmente, una isoterma de sorción, es una relación de equilibrio entre la actividad (o fugacidad) de la especie a unir, el sorbato, en la fase masiva, y la actividad del sorbato unido a una superficie; en otras palabras, es una relación analítica que correlaciona la cantidad de un determinado componente adsorbido en una interfaz con la concentración de este componente en el seno de la fase.

El proceso puede considerarse formalmente como una reacción química. Por ejemplo, en el caso de la adsorción de una solución acuosa (Molina, 2013), dada por la ecuación (6):



donde A es el adsorbato y S es un sitio de superficie.

La cantidad de adsorbato unido generalmente se expresa en términos de exceso de superficie o concentración Γ_A , o como cantidad por unidad de masa de adsorbente, lo cual se representa en la ecuación (7):

$$Q_A = \frac{n_A}{m_s} = \Gamma_A A_s \quad (7)$$

donde A_s = área superficial específica o área por unidad de masa (m^2/kg), Q_A = cantidad de adsorbato unido (mol/kg), Γ_A = concentración superficial o número de sitios ocupados por A (mol/m^2), n_A es el número de moles de adsorbato y m_s es la masa de sorbente (fase sólida).

También se puede expresar de manera relativa, como grado de cobertura, según la ecuación (8):

$$\theta_A = \frac{\Gamma_A}{\Gamma_s} = \frac{Q_A}{Q_s} \quad (8)$$

donde Γ_s y Q_s representan la cantidad máxima unida en una sola capa que cubre la superficie (cobertura de saturación), θ_A = grado de cobertura o de cubrimiento = sitios ocupados por A sobre sitios totales en S, Γ_s = sitios totales del adsorbente.

Por lo tanto, la isoterma de adsorción para el proceso de adsorción es formalmente una función la cual se muestra en la ecuación (9):

$$\Gamma_A = f(\alpha_A) \text{ o } Q_A = f'(\alpha_A) \text{ o } \theta_A = f''(\alpha_A) \quad (9)$$

donde los primos significan funciones formalmente diferentes, no derivadas.

1.9.1 Factores que afectan al proceso de adsorción

Existen diferentes variables que pueden controlar el proceso de adsorción, algunas relativas al medio y otras dependientes de las especies que interactúan. Entre los más importantes se encuentran los siguientes (Tchobanoglous et al., 1991):

- **pH:** El pH de la disolución acuosa afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a eliminar, y es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. En el caso de moléculas orgánicas, el pH va a ser un factor clave en el proceso de adsorción, pues va a determinar con qué fuerza son atraídas hacia la superficie del adsorbente.
- **Temperatura:** Generalmente, cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, lo que indica que la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. Por el contrario, cuando la adsorción es de tipo químico, el calor de adsorción puede ser positivo o negativo, aunque generalmente se da el segundo caso, indicando que el proceso es exotérmico. A pesar de ello, las variaciones normales de temperatura sólo tienen pequeños efectos sobre el proceso de adsorción.
- **Fuerza iónica:** La fuerza iónica de la solución afecta a la intensidad de la adsorción en el caso de adsorbentes y adsorbatos cargados, pues la salinidad de la solución apantalla las interacciones electrostáticas.

- **Concentraciones respectivas del adsorbato en el adsorbente y el líquido:**

Una mayor concentración de adsorbato aumenta la probabilidad de que se adhiera a la superficie, lo que resulta en una mayor adsorción.

- **Masa del adsorbente:** A pesar de que no influye en el equilibrio de adsorción, es un parámetro que condiciona hasta cierto punto la velocidad del proceso, siendo más rápido cuanto mayor sea la dosis del material empleado como adsorbente.

1.10 Clasificación de las isotermas de adsorción

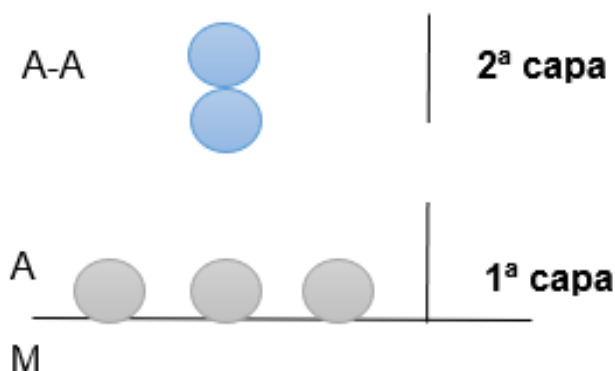
Atendiendo a las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, se acepta la existencia de dos tipos fundamentales de adsorción:

Adsorción física: Cuando las moléculas se mantienen unidas a la superficie del sólido debido a las fuerzas de van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción) se usa el término de adsorción física o fisisorción. En este tipo de adsorción las características de este tipo de adsorción son:

- Es una interacción débil.
- Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20-40 kJ/mol), son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.
- La energía liberada es absorbida en forma de vibración por la red del sólido y ΔH_{ads} se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.
- La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace, aunque su geometría puede estar distorsionada.
- La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente.
- La fisisorción se produce a menudo en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación.

En la figura 10 se muestra un esquema de cómo es la formación de multicapa en la sorción física:

Figura 10. Esquema de la formación de multicapa en la fisisorción.



Fuente: Modificado de (Melgar Fiz, 2010)

Adsorción química (quimisorción): Fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Las características de este tipo de adsorción son:

- Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción.
- Las entalpias de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos $|\Delta H_{\text{ads}}| = (100-500)$ kJ/mol. Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de ΔH_{ads}^0 tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, normalmente la quimisorción es exotérmica. La razón es que es un proceso espontáneo y requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, ΔS es menor que cero y necesariamente ΔH debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbente se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie. Por ejemplo, el H_2 se adsorbe endotérmicamente sobre vidrio ya que aumenta la entropía como muestra la ecuación (10).



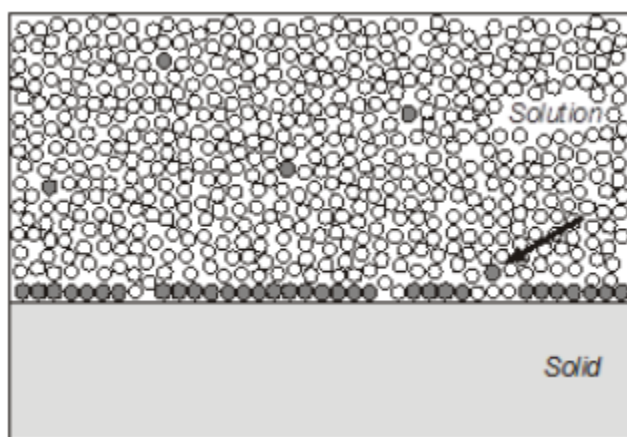
- La quimisorción es específica. Por ejemplo, el N_2 es quimisorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Zn, Ag, Cu o Pb. El Au quimisorbe O_2 , C_2H_2 y CO, pero no H_2 , CO_2 o N_2 .
- Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque solo una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.

- En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.

1.10.1 Clasificación de las isothermas de sorción en solución

Cuando los procesos de sorción ocurren en fases condensadas lo habitual es la sorción de un soluto de una fase líquida (solución) en un sólido. En una solución, las moléculas de solvente están presentes en casi todas partes, de modo que la adsorción de las moléculas de un soluto en el sólido es en realidad un proceso de intercambio entre solvente y superficie. La Figura 11 ilustra como están adsorbidas las moléculas en un soluto y distribuidas en la solución donde la molécula señalada por una flecha necesita la eliminación de una molécula solvente de la superficie para adsorberse en la misma.

Figura 11. Representación esquemática de las moléculas de solvente y soluto en la adsorción de una solución.

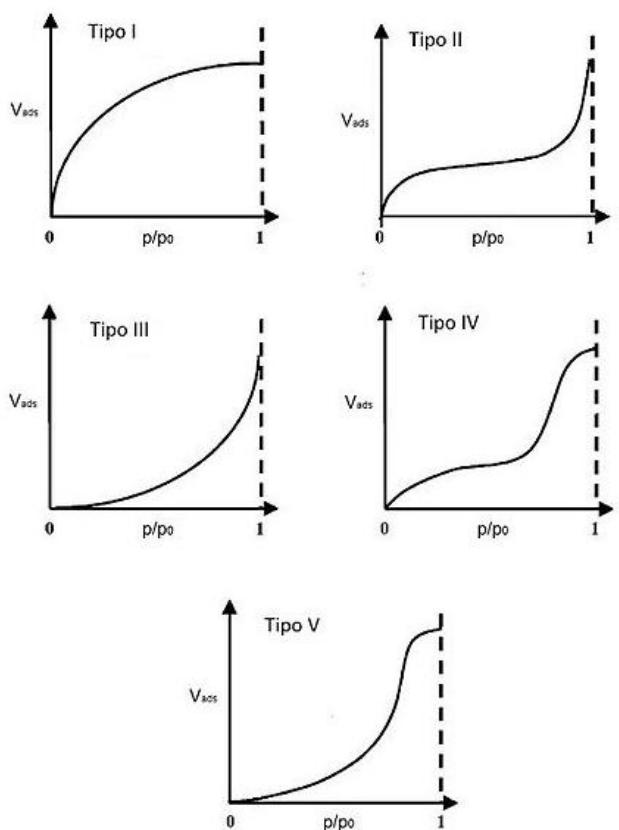


Fuente: (Molina, 2013).

Los círculos blancos representan moléculas de solvente y los círculos rellenos grises son moléculas de soluto. La unión de una molécula de soluto a la superficie, tal como indica la flecha, requiere la eliminación de una o varias moléculas de solvente de la superficie.

Las isothermas de sorción en solución han sido clasificadas por (Giles et al., 1974), y revisado por otros autores, por ejemplo, (Hinz, 2001). Se clasifican principalmente por la forma inicial y la pendiente, y se dividen en subtipos o subgrupos. Por otra parte, (Brunauer et al., 1938) clasifica las isothermas experimentales en 5 tipos para fase gaseosa, que pueden ser aplicadas para la fase líquida, como se muestra en la Figura 12, donde se ilustra Cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión, P , del gas en equilibrio.

Figura 12. Propuesta de Brunauer de clasificación de las Isotermas de sorción para gases.



Fuente: (Brunauer et al., 1938)

Tipo I: denominado isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa.

Tipo II: es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de las capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de las capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

Tipo III: corresponde también a una adsorción física en multicapas, pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto).

Tipos IV y V: corresponde a adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y III por la presencia de una rama horizontal (saturación) y un

ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren). El ciclo de histéresis es debido a la condensación por la forma irregular de los capilares. Este tipo de isothermas se da en muchos adsorbentes mesoporosos.

1.11 Teoría de las Isothermas de adsorción

1.11.1 Isotherma limite (de Henry)

Consideraremos brevemente el comportamiento limitante que se debe esperar cuando la actividad del adsorbato es lo suficientemente baja. De acuerdo con la ecuación (9), la expresión de la isoterma debe ser una función de la actividad del adsorbato (α). Esta función se puede desarrollar en serie de Taylor alrededor de $\alpha_A = 0$, obteniéndose la ecuación (11):

$$\Gamma_A = f(0) + \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_A} \right)_{\alpha_A=0} \alpha_A + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \alpha_A^2} \right)_{\alpha_A=0} \alpha_A^2 + \dots \quad (11)$$

Para valores suficientemente bajos de α_A todos los términos para potencias mayores que 1 se anulan; además, debe hacerse $f(0) = 0$ de modo que para $\alpha_A \rightarrow 0$ se obtiene, la ecuación (12):

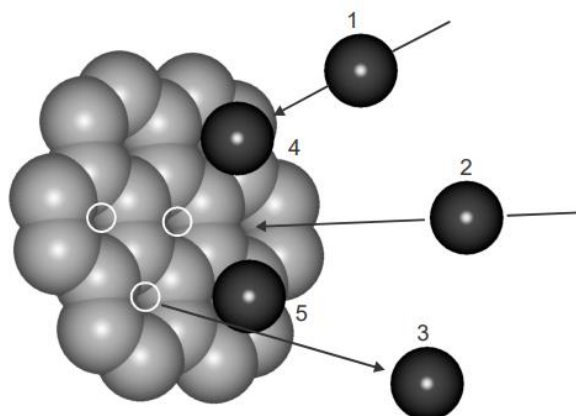
$$\Gamma_A = \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha_A} \right)_{\alpha_A=0} \alpha_A = K_h \alpha_A \quad (12)$$

Se trata de una relación lineal entre la actividad y la cantidad adsorbida, que tiene la misma forma que la ley de Henry en química de soluciones, por lo que a menudo se la denomina isoterma de Henry, y K_h es la constante de Henry. En principio, se espera que las ecuaciones de isoterma se aproximen a la isoterma de Henry para actividades suficientemente bajas de sorbato.

1.11.2 Monocapa Ideal: Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir fue propuesta por Irving Langmuir hace más de un siglo (Langmuir, 1916), utilizando un razonamiento cinético para la adsorción de gases sobre sólidos. Desde entonces ha sido revisada desde el punto de vista de la mecánica estadística (Hiemenz & Rajagopalan, 1997). Siguiendo el enfoque cinético, se considera la situación representada en la Figura 13, donde se dibuja un fragmento de una superficie (esferas grises) —considerada esencialmente infinita, en comparación con las dimensiones moleculares— con algunas moléculas de adsorbato (esferas negras) ya sea en estado gaseoso (1, 2 y 3) o adsorbidas (4 y 5).

Figura 13. Imagen esquemática de la adsorción de un gas en un sólido.



Fuente: (Molina, 2013). Los círculos blancos indican (algunos) sitios vacíos. La molécula 1 rebotará contra una molécula ya adsorbida (4), entonces no podrá adsorberse. La molécula 2 podría adsorberse. La molécula 3 acaba de desorberse. La molécula 5 todavía está adsorbida.

El modelo de Langmuir se basa en algunos supuestos fundamentales:

- La superficie está compuesta de sitios localizados, donde las moléculas de adsorbato eventualmente se adsorberán. En la Figura 13, algunos sitios vacíos están marcados con un círculo blanco. Se muestran dos sitios ocupados por moléculas de adsorbato.
- Todos estos sitios son equivalentes e independientes, lo que significa que la energía de interacción adsorbato-superficie es la misma para todos los sitios y no se ve afectada por el estado (vacío u ocupado) de los sitios vecinos. (Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí).
- La adsorción de una molécula que se adsorbe solo puede proceder en sitios vacíos.

En la Figura 13, se ilustran estas consideraciones: la molécula 1 está a punto de chocar contra la superficie en un sitio ya ocupado (por la molécula 4), por lo que no puede adsorberse y volverá a la fase gaseosa. La molécula 2 golpeará en un sitio vacío donde puede ser absorbida con cierta probabilidad, y la molécula 3 acaba de ser desorbida; este último proceso debe ocurrir con una probabilidad dependiente de la temperatura. Este modelo fue desarrollado para adsorción en fase gaseosa, pero puede aplicarse también en solución.

La velocidad de adsorción y de desorción se muestran en las ecuaciones (13) y (14), y estas dependen de (considerando adsorción en solución):

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} c_A \Gamma_0 \quad (13)$$

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} \Gamma_A \quad (14)$$

donde Γ_0 es el número de sitios libres en el adsorbente, Γ_A es el número de sitios ocupados por A, c_A es la concentración del adsorbato y k_{ads} y k_{des} son las constantes de adsorción y desorción, respectivamente, y dependen de la temperatura, de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato.

La expresión matemática de la isoterma de Langmuir (cuando las velocidades de adsorción y desorción se igualan y se alcanza el equilibrio,) viene dada por la ecuación (15):

$$Kc_A = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} \quad (15)$$

También se puede despejar θ_A y se obtiene la ecuación (16):

$$\theta_A = \frac{Kc_A}{1 + Kc_A} \quad (16)$$

En cualquiera de sus expresiones, la Isoterma de Langmuir es la ecuación de la adsorción ideal. Por otro lado, para concentraciones suficientemente bajas $Kc_A \ll 1$ y la ecuación (16) se convierte en la ecuación (17):

$$\theta_A = Kc_A \quad (17)$$

prediciendo la isoterma de Henry, que es la forma límite a bajas concentraciones.

1.11.3 Casos fuera de la idealidad

Hay varias causas para que la ecuación "ideal" (Langmuir) pueda fallar; las más importantes son (Molina, 2013):

- Pocas superficies sólidas son homogéneas a nivel molecular. El supuesto de homogeneidad de la superficie es esencial en la ecuación de Langmuir; de lo contrario, se aplicaría un valor diferente de K a las ecuaciones, y eventualmente en cada sitio de la superficie.
- Pocas monocapas son ideales. En muchos casos, las interacciones laterales, es decir, las interacciones entre los adsorbatos vecinos están presentes, lo que hace que los adsorbatos que se adsorben en una superficie no vacía encuentren condiciones diferentes en comparación con los que llegan a una superficie "limpia" (en el sentido de ausencia de adsorbatos distintos del solvente).
- Las soluciones no suelen ser diluidas. El proceso de adsorción en medios condensados es complejo e involucra varios tipos diferentes de interacciones:

solvente-soluto, solvente-adsorbente y soluto-adsorbente. En las adsorciones que ocurren en solución, lo que sucede en realidad es un proceso de intercambio entre el soluto y el solvente; un requisito para que la isoterma de Langmuir siga siendo válida es que la interacción solvente-superficie sea más débil que la interacción soluto-superficie (Hiemenz & Rajagopalan, 1997).

Es importante tener en cuenta que a partir de los datos de equilibrio de adsorción (es decir, la isoterma experimental) en general no se puede distinguir entre los efectos de la heterogeneidad de la superficie y las interacciones laterales. Considerando que la constante de equilibrio de adsorción K se puede relacionar con el cambio de la energía de adsorción libre estándar de Gibbs mediante la ecuación (18):

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln K \quad (18)$$

Si una superficie es heterogénea, diferentes sitios tendrán diferentes energías de adsorción y, en consecuencia, diferentes valores de ΔG_{ads}^0 y K . Pero en una superficie homogénea, si hay una energía de interacción w entre dos adsorbatos en un par de sitios vecinos, entonces la primera molécula de adsorbato se adsorberá con un cambio de energía libre igual a ΔG_{ads}^0 , pero la segunda que se adsorba al lado de la primera lo hará con un cambio de energía libre (aproximadamente) igual a $\Delta G_{\text{ads}}^0 + w$, y resultará en un valor efectivo diferente de K . La isoterma sola no permite distinguir entre estas dos circunstancias; se necesitará otra información experimental (espectroscópica).

La discusión anterior lleva a señalar que el análisis de isotermas por sí solo produce poca información sobre la naturaleza molecular de la adsorción, simplemente porque no es lo suficientemente sensible a los detalles moleculares. No debería sorprender, por lo tanto, que, en muchos sistemas complejos, las isotermas simples, como la de Langmuir, describan razonablemente bien los resultados experimentales.

1.11.4 Heterogeneidad superficial

Un adsorbente, especialmente en ambientes naturales como los suelos, generalmente no está compuesto de sitios iguales y equivalentes, sino de varios tipos diferentes, cada uno con sus propias características. Para el caso de una superficie en parches relativamente simple (algunos tipos de sitios), se aplicarán expresiones relativamente sencillas. Sin embargo, para superficies altamente heterogéneas, estará presente un gran número de energías de adsorción diferentes; en estos casos, es mejor tratar la superficie como compuesta de sitios que pertenecen a una distribución continua de energías de adsorción.

1.11.5 Isotermas de Langmuir-Freundlich

Autores como (Sips, 1948) han demostrado que una función de distribución cuasi-gaussiana, conduce a una solución analítica, dada por la ecuación (19), para calcular la cantidad adsorbida en un sorbente con heterogeneidad superficial. K_m es el valor de K correspondiente al máximo (centro) de la distribución y n es un parámetro que define el ancho de la distribución.

$$\theta_A = \frac{Q_A}{Q_S} = \frac{(K_m a_A)^n}{1 + (K_m a_A)^n} \quad (19)$$

donde a_A es la actividad termodinámica de A, que se ha incluido en lugar de la concentración para generalizar a soluciones no ideales. Esta es una isoterma que difiere de Langmuir en el exponente n que afecta la actividad. Para $a_A \rightarrow 0$, la ecuación (19), se simplifica a la ecuación (20):

$$Q_A = Q_S (K_m a_A)^n = Q_S K'_m a_A^n = B_F a_A^n \quad (20)$$

La parte derecha de la ecuación (20) se conoce desde hace mucho tiempo como la isoterma de Freundlich (Freundlich, 1926), originalmente propuesta en forma puramente empírica. Por lo tanto, la ecuación (20) se conoce como la isoterma de Langmuir-Freundlich (LF) y es una de las expresiones más comúnmente empleadas en los estudios de adsorción, donde B_F y n son los coeficientes relacionados con la capacidad de adsorción y la afinidad de adsorción. En la ciencia del suelo en particular, esta isoterma es la base para algunos modelos modernos de interacción entre iones y moléculas con partículas del suelo.

1.12 Otras isotermas

Desde casi un siglo, a partir de los trabajos anteriores de Langmuir y Freundlich, se han propuesto y comparado muchos modelos e isotermas diferentes (Aranovich & Donohue, 1996; Delahay, 1965; Kinniburgh, 1986; Marczewski & Jaroniec, 1983; Parsons, 1964; Tóth, 1995), especialmente en la ciencia de los alimentos (C. Van den Berg & S. Bruin, 1981; Iglesias & Chirife, 1982).

La Tabla 2 resume las ecuaciones de isoterma discutidas hasta ahora más algunas otras, agregadas para comparación. La isoterma generalizada de Langmuir es una generalización de la isoterma de LF (Marczewski & Jaroniec, 1983), que permite distribuciones asimétricas de energía libre: el parámetro m caracteriza la parte de alta energía de la distribución, mientras que el parámetro n hace lo mismo para la parte de baja energía. Además, dependiendo de estos parámetros, la ecuación de Langmuir generalizada (GL) se reduce a otras formas: para $m = n = 1$ se obtiene la isoterma de Langmuir; para $m = n \leq 1$ se obtiene la ecuación LF; para $n = 1$ y $m \leq 1$ se encuentra una forma de "Freundlich generalizado" (Jaroniec & Marczewski,

1984)y para $m = 1$ y $n \leq 1$ se recupera otra isoterma (de Tóth). Sin embargo, la isoterma GL se basa, parcialmente, en bases empíricas.

Tabla 2. Algunas Isotermas comunes y sus ecuaciones.

Nombre	Isoterma	Supuestos básicos
Henry	$\theta_A = \frac{Q_A}{Q_S} = K_A \alpha_A$	$\theta_A \rightarrow 0$ (Monocapa)
Langmuir	$\theta_A = \frac{K_A \alpha_A}{1 + K_A \alpha_A}$	Adsorción localizada, sitios idénticos, sin interacciones laterales (Monocapa)
Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$\theta_A = \frac{c \alpha_A}{(1 - \alpha_A)[1 + (C - 1)\alpha_A]}$ $\alpha_A = P_A/P_V$	Adsorción localizada, sitios idénticos, sin interacciones laterales, multicapa, similar a un líquido desde la segunda capa hacia arriba. (Multicapa)
Langmuir-Freundlinch	$\theta_A = \frac{(K_A \alpha_A)^n}{1 + (K_A \alpha_A)^n}$ $0 < n \leq 1$	Isoterma de Langmuir con heterogeneidad de superficie cuasi-gaussiana (distribución de energía). (Monocapa)
Freundlich	$\theta_A = K \alpha_A^n$ $0 < n \leq 1$	Langmuir-Freundlich para $\alpha_A \rightarrow 0$; anteriormente empírico (Monocapa)
Langmuir generalizada	$\theta_A = \left[\frac{(K_A \alpha_A)^n}{1 + (K_A \alpha_A)^n} \right]^{\frac{m}{n}}$	Sorbente heterogéneo con distribución asimétrica. Extensión de LF (Monocapa)

1.13 Isotherma BET, multicapa

El concepto de la teoría BET es una extensión de la teoría de Langmuir, que es una teoría para la adsorción molecular monocapa, a la adsorción multicapa asumiendo una serie de hipótesis. La isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisorción sobre la inicial, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Si se admite la posibilidad de formación de multicapas, el crecimiento sería indefinido hasta producirse la condensación del gas.

La isoterma más usada para analizar la adsorción en multicapas se debe a (Brunauer et al., 1938) denominada isoterma BET. Para su deducción se parte de tres supuestos:

1. Todos los sitios de adsorción de la superficie son equivalentes.
2. La capacidad de adsorción de un sitio no depende del grado de ocupación de los sitios vecinos.
3. Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

El objetivo es calcular la relación entre el número total de moléculas adsorbidas (n) y el número total de sitios de adsorción (n_0). A diferencia de la isoterma de Langmuir, ahora el número de moléculas adsorbidas no coincide con el de posiciones ocupadas, ya que puede haber posiciones con más de una molécula.

La isoterma BET normalmente se expresa de la forma dada por la ecuación (21):

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (21)$$

donde V es el volumen de gas adsorbido, V_{mon} es el volumen del gas adsorbido en monocapa, c es la constante que depende de la energía de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Esta fórmula se utiliza para describir la adsorción multicapa de gases en superficies sólidas, donde la adsorción se produce primero en una monocapa y luego en capas adicionales.

1.14 Metales pesados

1.14.1 Metales pesados en el suelo

Los metales pesados constituyen un grupo cercano a los 40 elementos de la Tabla Periódica que tienen una densidad mayor o igual a 5 g/cm³. El rasgo distintivo de la fisiología de los metales pesados es que aun cuando muchos de ellos son esenciales para el crecimiento de las plantas como el Na, K, Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo, se ha reportado que también tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas (Olivia Cañizares-Villanueva, 2000).

En la Tabla 3 se muestran algunas especies dominantes de metales traza en suelos, su contenido promedio y las posibles consecuencias sobre los componentes bióticos del medio.

Tabla 3. Algunos metales, especies dominantes y posibles efectos en los componentes bióticos del medio.

Elemento	Especie dominante en suelos	Contenido promedio en suelos (ppm)	Efectos en la salud de la biota
Ag	Ag^+	0.05	Tóxico para animales
As	AsO_4^{3-}	6	Tóxico para plantas y animales.
Cd	Cd^{2+}	0.35	Tóxico para animales
Co	Co^{2+}	8	Nutriente para plantas y animales
Cr	Cr^{3+} , CrO_4^{2-}	70	Cr(III) es esencial para animales, Cr(VI) es carcinogénico.
Cu	Cu^{2+}	30	Nutriente para plantas y animales; tóxico sobre determinados niveles
Mo	MoO_4^{2-}	1.2	Nutriente para plantas y animales; tóxico sobre determinados niveles
Pb	Pb^{2+}	19	Tóxico para plantas y animales
Zn	Zn^{2+}	70	Nutriente para plantas y animales; tóxico sobre determinados niveles

Debido a su movilidad en los ecosistemas acuáticos naturales y a su toxicidad para las formas superiores de vida, a los iones de metales pesados presentes en los abastecimientos de agua superficiales y subterráneos, se les ha dado prioridad como los contaminantes inorgánicos más importantes en el ambiente. Aun cuando se encuentren presentes en cantidades bajas e indetectables, la recalcitrancia y consiguiente persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua implica que, a través de procesos naturales como la biomagnificación, su concentración puede llegar a ser tan elevada que empieza a ser tóxica. Los metales pesados pueden ser detectados ya sea en su estado libre o acuocomplejo, lo que implica que no sufren modificaciones, o enlazados en varios complejos. De cualquier manera, los iones metálicos no pueden ser mineralizados (Olivia Cañizares-Villanueva, 2000).

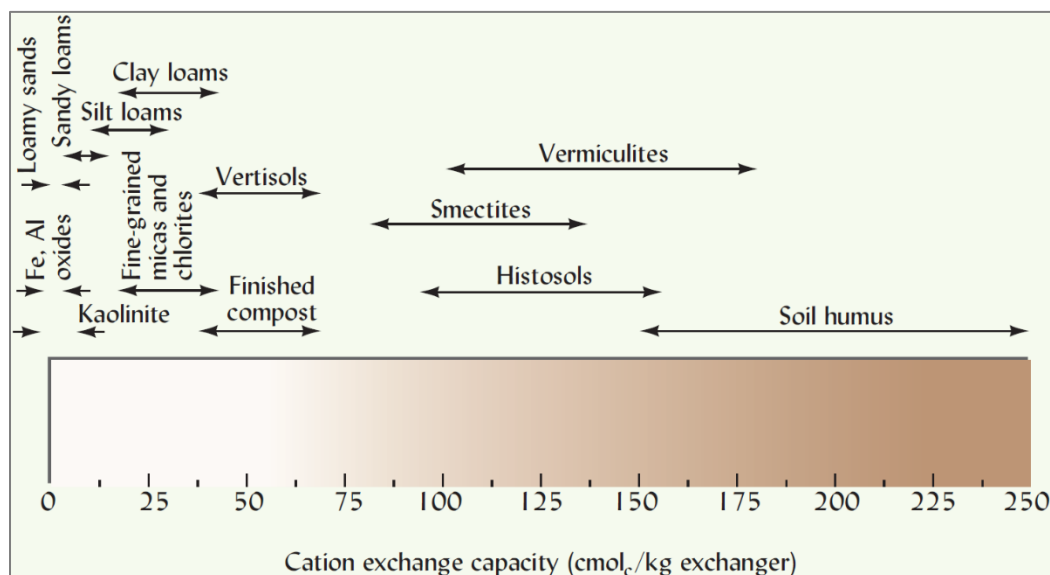
Una vez en el ambiente, los metales pueden sufrir transformaciones a diferentes formas móviles y/o pueden ser inmovilizados por diferentes mecanismos. En cuanto al suelo, de acuerdo con (Shuman, 2018), los metales una vez ingresan a este pueden estar en las siguientes condiciones o estratos:

- Disuelto en la solución del suelo.
- Ocupando sitios de intercambio en constituyentes inorgánicos del suelo.
- Específicamente adsorbidos en constituyentes inorgánicos del suelo.
- Asociado con materia orgánica insoluble del suelo.
- Precipitado como sólidos puros o mixtos.
- Presente en la estructura de minerales secundarios; y/o
- Presente en la estructura de los minerales primarios.

Se deben considerar los equilibrios multifásicos al definir el comportamiento de los metales en los suelos y que los metales en la solución del suelo están sujetos a transferencia de masa fuera del sistema mediante lixiviación al agua subterránea, absorción por las plantas o volatilización, un mecanismo potencialmente importante para el Hg, Se y As. Al mismo tiempo, los metales participan en reacciones químicas con la fase sólida del suelo. La concentración de metales en la solución del suelo, en un momento dado, se rige por una serie de procesos interrelacionados que incluyen la complejación orgánica e inorgánica, reacciones de oxidación-reducción, reacciones de precipitación/disolución y reacciones de adsorción/desorción. La capacidad de predecir la concentración de un metal determinado en la solución del suelo depende de la precisión con la que se puedan determinar o calcular los equilibrios multifásicos (Mclean & Bledsoe, 1992).

Uno de los factores que puede influir en cómo es el comportamiento de los metales pesado en el suelo es la capacidad de intercambio catiónico (CIC), la cual es una propiedad química importante del suelo utilizada para clasificar los suelos en la Taxonomía de Suelos (por ejemplo, para definir un horizonte diagnóstico Óxico, Mólico o Kándico) y para evaluar su fertilidad y comportamiento ambiental (Weil & Brady, 2017). La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de una muestra de suelo específica se determina por las cantidades relativas de los diferentes coloides presentes en ese suelo y por la CIC de cada uno de ellos. La Figura 14 ilustra el rango común de CIC para distintos suelos y otros materiales de intercambio orgánicos e inorgánicos.

Figura 14. Rangos de la Capacidad de intercambio Catiónico (CIC) típicos de algunos suelos y materiales del suelo.



Fuente: (Weil & Brady, 2017)

Es importante destacar que los suelos arenosos, que generalmente tienen un bajo contenido de material coloidal, presentan una CIC baja en comparación con la que muestran los francos limosos y los francos arcillosos. Además, obsérvese la CIC muy elevada asociada al humus en comparación con la que exhiben las arcillas inorgánicas, especialmente la caolinita y los óxidos de hierro (Fe) y aluminio (Al).

La CIC proveniente del humus suele desempeñar un papel muy destacado, y a veces dominante, en las reacciones de intercambio catiónico en los horizontes A. Por ejemplo, en un Ultisol arcilloso (pH = 5.5) que contiene 2.5% de humus y 30% de caolinita, aproximadamente el 75% de la CIC está asociada al humus (Weil & Brady, 2017).

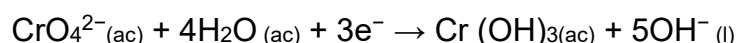
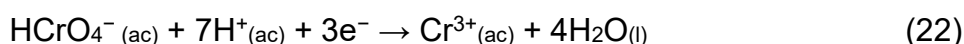
1.15 Efecto del pH

El pH es un parámetro que afecta el comportamiento de los metales en el suelo y sus propiedades (Tack, 2010; Young, 2013). La carga negativa presente en la superficie de la fase sólida del suelo determinará el número de sitios de sorción disponibles para la interacción con especies catiónicas. Entonces, se observará menor sorción en suelos ácidos a causa de la protonación de los grupos funcionales de la fase sólida, con una disminución del coeficiente de distribución entre ambas fases (Elliott & Huang, 1981). En cambio, un entorno alcalino favorecerá la desprotonación de los grupos funcionales, el aumento de la carga negativa en la fase sólida con coeficientes más elevados y el consecuente incremento de la sorción

de cationes metálicos. En el caso de especies aniónicas como Cr(VI) o V(V) obviamente se da la situación inversa.

En forma indirecta, el pH también influye sobre la movilidad de metales pesados en el suelo. Ambientes neutros o ligeramente alcalinos se asocian a una menor solubilidad de los metales pesados debido a la formación de complejos de esfera interna e hidróxidos metálicos relativamente insolubles en los constituyentes del suelo (D. Sparks, 2003). Asimismo, los entornos alcalinos pueden promover la formación de complejos hidroxilados o de bicarbonatos solubles, o disolver aniones complejantes formando complejos en solución de ácidos húmicos o fúlvicos, con la consecuente lixiviación de metales desde la fase sólida (B. J. Alloway, 2013).

Hablando específicamente del cromo, la reducción natural de Cr(VI) en partículas del suelo está influenciada principalmente por las condiciones de pH, el potencial redox y los donantes de electrones orgánicos e inorgánicos (Leita et al., 2009). Para la adsorción de Cr(VI), las condiciones de pH determinan principalmente el carácter de carga variable de las partículas del suelo según el punto de carga cero (PZC), pero para la reducción de Cr(VI), las condiciones de pH determinan principalmente la concentración de protones, que es un componente necesario que participa en esta reacción como se muestra en la ecuación (22) (la primera reacción ocurre a pH 5 y la segunda a pH 9):



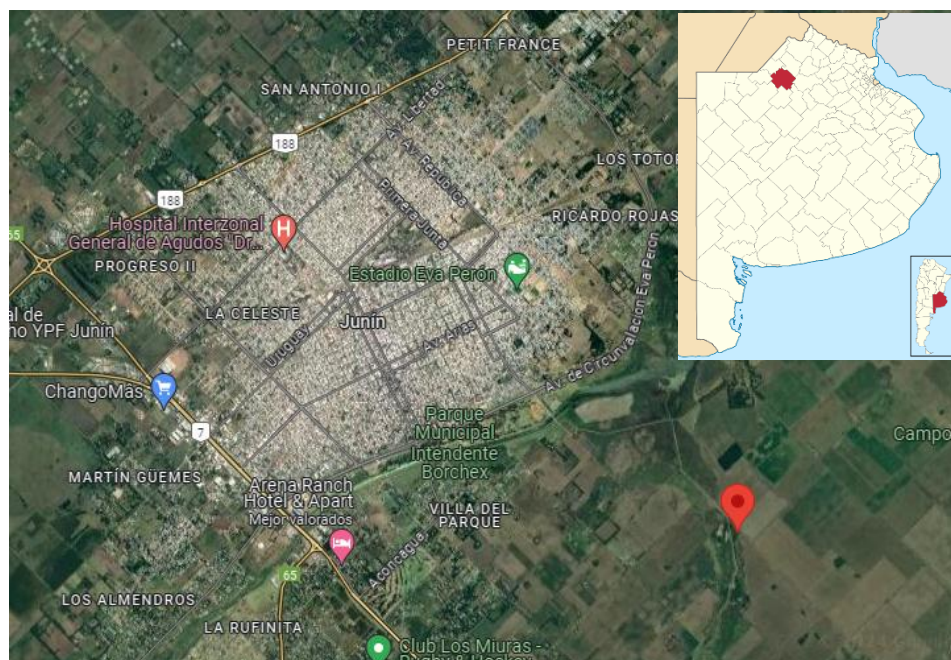
De acuerdo con lo anterior el pH del sistema del suelo es un parámetro muy importante que influye directamente en la sorción/desorción, precipitación/disolución, formación de complejos y reacciones de oxidación-reducción. En general, la retención máxima de metales catiónicos se produce a un pH > 7 y la retención máxima de metales aniónicos se produce a un pH < 7. Debido a la complejidad del sistema suelo-residuo, con su gran variedad de tipos de superficies y composición de la solución, tal generalización puede no ser cierta. Por ejemplo, se ha observado que la movilidad de los metales catiónicos aumenta con el aumento del pH debido a la formación de complejos metálicos con materia orgánica disuelta (Mclean & Bledsoe, 1992).

2. Materiales y Métodos

2.1 Muestra de suelo

Se utilizó una muestra de suelo previamente colectada (Orellana, 2016), proveniente de un suelo de la Pampa húmeda, de la zona de Junín, Provincia de Buenos Aires. Se tomaron diversas porciones con una profundidad de 0 a 20 cm del horizonte superficial (A), en un área de 1000 m², y se combinaron en una única muestra. El suelo utilizado corresponde a un suelo ácido proveniente de una loma, con coordenadas 34°37'08.3"S 60°53'28.6"W (ver Figura 15).

Figura 15. Localización del sitio de extracción de la muestra.



2.1.1 Caracterización de las muestras de suelo

Las muestras de suelos se secaron al aire, se tamizaron con un tamiz de 2 mm y luego se cuartearon para homogenizarlas. Posteriormente se procedió a la caracterización que comprende a medidas de pH, materia orgánica, y difracción de rayos X de la fracción mineral.

Textura

Los datos de textura y otras características se obtuvieron de bibliografía y consultando los estudios realizados por (Duval et al., 2015; y el Instituto de Suelos-CIRN-INTA, 2023).

El suelo de Junín es un suelo profundo y oscuro con aptitud agrícola que se encuentra en un paisaje ondulado, ocupando los sitios de lomas de la subregión

Pampa Arenosa, bien a algo excesivamente drenado, relativamente joven con escaso desarrollo, habiendo evolucionado sobre un sedimento eólico franco arenoso, no alcalino, no salino con pendiente predominante de 0-1 % (hasta 3 % en pendientes muy cortas).

- Clasificación Taxonómica: Hapludol Éntico Limosa gruesa, mixta, térmica (USDA- Soil Taxonomy V. 2006).
- Descripción del perfil típico: Profundidad de 0-16 cm; color: pardo muy oscuro (10YR* 2/2) en húmedo, pardo grisáceo a pardo grisáceo oscuro (10YR 4.5/2) en seco; clasificación: franco arenoso; bloques subangulares finos moderados que rompe a granular; friable; ligeramente plástico, no adhesivo; límite inferior abrupto, suave. Los códigos 10YR* 2/2 y 10YR 4.5/2 hacen referencia a la nomenclatura del sistema de notación Munsell para describir el color del suelo.

En la Tabla 4 se resumen la características físicas y químicas del suelo estudiado, las cuales fueron realizadas por (Costamagna et al., 2024), y comparadas con lo estudiado por (Duval et al., 2015; y el Instituto de Suelos-CIRN-INTA, 2023).

Tabla 4. Características químicas y físicas del suelo estudiado.

Propiedad	Valor
Textura (fracción volumétrica) - %	
Arena gruesa $r > 500 \mu\text{m}$	4
Arena fina $500 \mu\text{m} > r > 62 \mu\text{m}$	65
Limo + arcilla $r < 62 \mu\text{m}$	31
* r representa el tamaño de partícula en la dirección más grande	
Carbón Orgánico (SOC) fracción (w/w) %	1.12
N Total (w/w) %	0.11
Conductividad Eléctrica dSm^{-1}	0.42
Densidad aparente (g cm^{-3})	1.09
Porosidad total (%)	58
Capacidad de intercambio de Catiónico (cmol kg^{-1})	14.2
Cationes de cambio (cmol kg^{-1})	
Ca(II)	9.2
Mg(II)	1.7
Na(I)	0.4
K(I)	1.2
H(I)	4.5
Fosforo Disponible (mg kg^{-1})	32.71

De la Tabla 4 se puede observar que el suelo es en efecto franco arenoso ácido (69% de arenas, 31% limo + arcilla), típico de la región pampeana. Por otro lado, también se puede decir que se encuentra libre de cromo dentro del error experimental. Además, como se discutió antes, en base al valor obtenido en la Tabla 4, se puede decir que el valor de la CIC obtenida es bajo (teniendo en cuenta una escala de 0-250 cmol kg⁻¹), lo cual está en concordancia con la clasificación del suelo utilizado (franco arenoso).

Otra característica importante que hay que mencionar del suelo utilizado es que, de acuerdo con los estudios y caracterizaciones realizadas en otras investigaciones, este suelo presumiblemente tiene una carga neta positiva en condiciones naturales (Instituto de Suelos-CIRN-INTA, 2023). Lo cual tiene sentido debido al bajo valor de la CIC que tiene el suelo estudiado.

2.2 Determinación del pH

Para la determinación del pH, se siguió la metodología propuesta por (Thomas, 2018), la cual realiza la medición utilizando tres medios, como se explica a continuación:

- **Determinación de pH en agua (H₂O)**

Se preparó una solución mezclando 10 g de suelo secado al aire con 10 ml de agua, y se mezcló bien. Se esperó 10 minutos y luego se insertó el electrodo en la suspensión. Se procedió a la lectura y se registró como pH(H₂O).

- **Determinación de pH en 0.01 M de cloruro de calcio (CaCl₂)**

Se preparó una suspensión mezclando 10 g de suelo secado al aire con 10 ml de solución 0.01 M de CaCl₂ en lugar del agua para hacer la suspensión. Luego se realizó la lectura del pH y se registró como pH(CaCl₂).

- **Determinación de pH en 1.0 M de cloruro de potasio (KCl)**

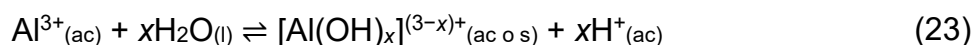
Se preparó una suspensión mezclando 10 g de suelo secado al aire con 10 ml de solución 1.0 M de KCl en lugar del agua para hacer la suspensión. Se registró el pH como pH(KCl).

La determinación del pH del suelo se realiza utilizando tres medios con el objetivo de obtener un resultado que represente mejor las condiciones de campo, por eso se usa comúnmente una solución de KCl 1.0 M o CaCl₂ 0.01 M. El potasio (K⁺) o el calcio (Ca²⁺) en las soluciones de extracción reemplazan algunos de los protones (H⁺) adsorbidos a las partículas del suelo, (también puede ocurrir que los (Cl⁻) reemplacen a los (OH⁻) y, por lo tanto, el pH medido con estos métodos suele estar más cerca del pH real del suelo. La determinación del pH también es indispensable

para caracterizar el suelo en cuanto a la disponibilidad de nutrientes, su estado físico, su estructura, su permeabilidad, etc. (FAO, 2021).

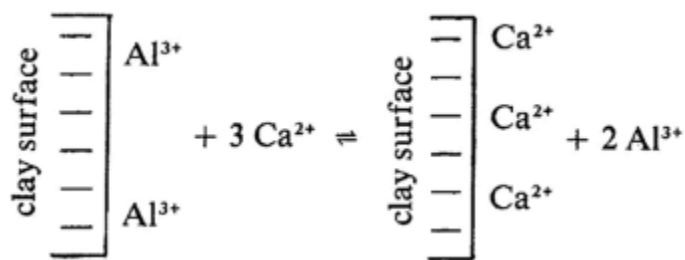
Cuando el suelo se mezcla con agua, la mayoría de los protones o hidroxilos (según la carga del suelo) tienden a permanecer fijados a las partículas del suelo y no se liberan a la solución. La medición del pH en una solución de CaCl_2 0.01 M fue propuesta por (Schofield & Taylor, 1955), debido a que su concentración es casi igual a la concentración de sales en la solución del suelo (Traian, 2012). En consecuencia, el pH medido está más cercado al real debido al intercambio de Ca^{2+} o Cl^- con H^+ u OH^- , respectivamente.

El uso principal de la medición del pH en una solución 1:1 de suelo con KCl 1.0 M es comprobar la presencia de aluminio intercambiable (Al^{3+}). El valor absoluto del pH medido con KCl guarda una fuerte correlación con la saturación de aluminio. Esta solución salina, más concentrada, desplaza completamente los H^+ y Al^{3+} , mientras que una solución de CaCl_2 0.01 M no siempre lo hace. El Al^{3+} , desplazado por el K^+ , reacciona con agua consumiendo iones OH^- y aumenta la concentración de H^+ . Como resultado, el pH de la solución disminuye, como se muestra en la reacción dada por la ecuación (23):



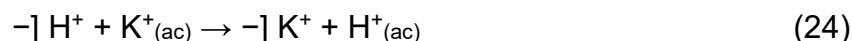
Generalmente, el aluminio intercambiable está presente si el pH medido con KCl 1.0 M es de 5.2 o inferior. Si el pH medido con KCl 1.0 M es superior a 5.2, el aluminio no es intercambiable debido a la hidrólisis, la polimerización y la precipitación de este (Sanchez, 2019). En la Figura 16 se ilustra como es el desplazamiento del Al^{3+} de la superficie del suelo al agregar K^+ o Ca^{2+} .

Figura 16. Reacción típica de intercambio catiónico en el suelo.

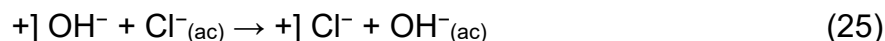


Fuente: (Sanchez, 2019)

En el caso de suelos cargados negativamente también está el efecto del K^+ desplazando los iones H^+ (no solo el Al^{3+}), lo cual también causa disminución en el pH. Esto se representa en la reacción dada por la ecuación (24), donde $[-]$ representa un suelo cargado negativamente:



En cambio, cuando el suelo está cargado positivamente (representado por +]) el efecto que se vería es el contrario y se observaría un aumento del pH ya que los iones OH^- son intercambiados por cloruros (Cl^-) como se muestra en la reacción dada por la ecuación (25):



La comparación del pH medido con KCl y con H_2O se denomina delta pH (ΔpH) que, en edafología, se refiere a la diferencia entre el pH del suelo medido en una solución de cloruro de potasio (KCl) y el pH medido en agua (H_2O). El resultado numérico de esa diferencia proporciona información sobre la carga superficial neta del suelo (carga coloidal) y puede utilizarse para comprender propiedades del suelo como la capacidad de intercambio catiónico o aniónico (Sanchez, 2019).

El ΔpH se calcula restando el pH medido con agua del pH medido con KCl, como se muestra en la ecuación (26):

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{KCl}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O}) \quad (26)$$

Como se mencionó anteriormente, el $\text{pH}(\text{KCl})$ disminuirá o aumentará respecto del $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ según la carga del suelo sea negativa o positiva, respectivamente. Por lo tanto, ΔpH proporciona información sobre la carga superficial del suelo:

- Cuando el resultado de ΔpH es negativo, indica una carga neta negativa en la superficie del suelo, típica de suelos con alta capacidad de intercambio catiónico.
- Cuando el resultado de ΔpH es positivo, indica una carga neta positiva en la superficie del suelo, lo cual es menos común, y sugiere una mayor capacidad de intercambio aniónico.

Cabe mencionar que la utilización del ΔpH para determinar la carga neta del suelo solo aplica para suelos de carga permanente, y es un resultado presumible o aparente ya que solo nos da información de algunos coloides del suelo y no de los minerales. Para determinar la carga neta del suelo se deben realizar otros estudios como la determinación de la acidez o basicidad del suelo, mediante un análisis químico (titulación).

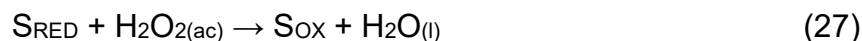
2.3 Metodología para la determinación/destrucción de materia orgánica

La materia orgánica (MO) es fundamental para mantener las propiedades fisicoquímicas del suelo en condiciones óptimas (pH, permeabilidad, absorción, conservación y temperatura). Además, su determinación es crucial debido a su interacción con los metales, como el cromo. Los minerales arcillosos y la materia orgánica, en conjunto, influyen en el comportamiento geoquímico del cromo en el

suelo, lo que afecta la reducción de Cr(VI) a Cr(III). Por esta razón, se considera esencial cuantificar la materia orgánica y, para ello, se llevó a cabo el siguiente procedimiento, siguiendo el protocolo de (Robinson, 1927) el cual se basa en la oxidación de la MO: Se pesó 1 g de suelo en un vaso de precipitados de 50 ml. Se pesó el vaso con el suelo. Se agregaron 10 ml de H₂O destilada y 4 ml de *buffer* HAc/NaAcO 0.05 M ajustado a pH 5 – 5.5. Para la oxidación de la materia orgánica se añadió 10 ml de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 30% a la muestra acidificada, y se colocó en una plancha calefactora para acelerar la digestión.

El agregado de H₂O₂ se realizó en dos fracciones de 5 ml: se agregó la primera, se esperó que la reacción se detenga y luego se agregó la segunda; se mezcló con varilla de vidrio, evitando que la ebullición fuera violenta para evitar proyecciones. Se continuó el proceso hasta que se descompuso todo el H₂O₂. Se agregó *buffer* diluido a la mitad en agua, se continuó el secado en plancha calefactora a 85°C y luego en estufa hasta su desecación total. Luego de la desecación se pesó la masa del vaso con la muestra y se determinó el contenido de MO por diferencia.

Aunque la descomposición del H₂O₂ en los suelos puede ocurrir a través de varios mecanismos, a continuación, en la ecuación (27), se presenta una reacción que se puede tomar como la general para describir lo que le pasa al H₂O₂ en el suelo:



donde el H₂O₂ oxida a un componente reducido del suelo (S_{RED}) mediante un proceso de dos electrones, mientras que a su vez se reduce a H₂O. Cuando el H₂O₂ entra en contacto con la materia orgánica se cree que se forman [•]OH en una reacción tipo Fenton. El [•]OH es un oxidante extremadamente potente que reacciona con la mayoría de los compuestos orgánicos y muchos inorgánicos a velocidades cercanas al límite de difusión. Los procesos oxidativos iniciados por el [•]OH podrían alterar sustancialmente la naturaleza y la especiación de los componentes orgánicos e inorgánicos del suelo (Petigara et al., 2002). Por lo tanto, es importante mencionar que la adición de H₂O₂ también influye fuertemente en las propiedades del suelo analizado. Las sustancias inorgánicas se descomponen y se forman nuevos minerales. Aumenta el contenido de Al₂O₃ y Fe₂O₃, y afecta la distribución del tamaño de las partículas del suelo (Petigara et al., 2002).

2.4 Difracción de rayos X

Es importante determinar qué minerales integran el suelo utilizado ya que esto (junto con la materia orgánica) son los que interactuarán con el cromo, y dicha interacción será la que estudiaremos más adelante. Por lo tanto, para estudiar minerales que componen las muestras de suelo en estudio, se analizó la difracción de rayos X (DRX), donde cada señal de rayos X detectada corresponde a una refracción para

la que se cumple la ley de Bragg (Poole Jr & Owens, 2007) dada por la ecuación (28).

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (28)$$

donde d es el espacio entre los planos de la red cristalina, θ es el ángulo de incidencia que hace el haz de rayos X respecto del plano, λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda = 1.54046 \text{ \AA}$ en este caso), y n es un número entero que corresponde al orden de difracción; normalmente se analiza el primer orden, $n = 1$.

Utilizando la ecuación (28) se convirtieron los datos de 2θ a d para conocer los espacios entre los planos de distracción (nm) en las que se encontró picos de refracción. Se consultó en las bases de datos de MinData.org y webmineral.com para identificar los minerales que se encuentran en el suelo estudiado según los picos característicos detectados.

Las medidas de DRX de polvos se realizó en el DQIAQF-INQUIMAE donde se utilizó un difractómetro de polvos Panalytical Empyrean. La radiación aplicada fue: Ánodo de Cu, $K\alpha_1 = 1.54046 \text{ \AA}$, equipado con un detector de área PLXcel^{3D}, en el rango de 4 hasta 70 grados, en configuración theta/2 theta, con un paso de 0.026 grados y tiempo de conteo de 200 segundos. Se utilizaron dos muestras de suelo una con materia orgánica y la otra sin materia orgánica.

2.5 Espectroscopia IR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) es una herramienta útil para el estudio de los componentes minerales y orgánicos de las muestras de suelo. Estas muestras pueden analizarse utilizando una variedad de métodos, siendo los más comunes la transmisión, la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS) y la reflectancia total atenuada (ATR), la cual consiste en que la luz infrarroja pasa a través de un cristal de un determinado material (diamante, ZnSe o germanio) e interactúa con la muestra, que se presiona sobre el cristal. Los espectros ATR-FTIR proporcionan información sobre los grupos funcionales cercanos a la superficie ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$) (Margenot et al., 2017). Este estudio se realizó con la finalidad de complementar los resultados obtenidos por DRX y de caracterización del suelo.

Se utilizó un espectrómetro FT-IR Thermo Scientific Nicolet iS50, con un accesorio ATR de cristal de diamante, y se promediaron 1000 barridos por cada espectro, con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras fueron secadas previamente para disminuir la señal del agua, y así obtener mejores resultados, ya que el agua absorbe fuertemente en el rango del infrarrojo medio, donde también ocurre la absorbancia de los componentes del suelo.

2.6 Análisis de área superficial del suelo

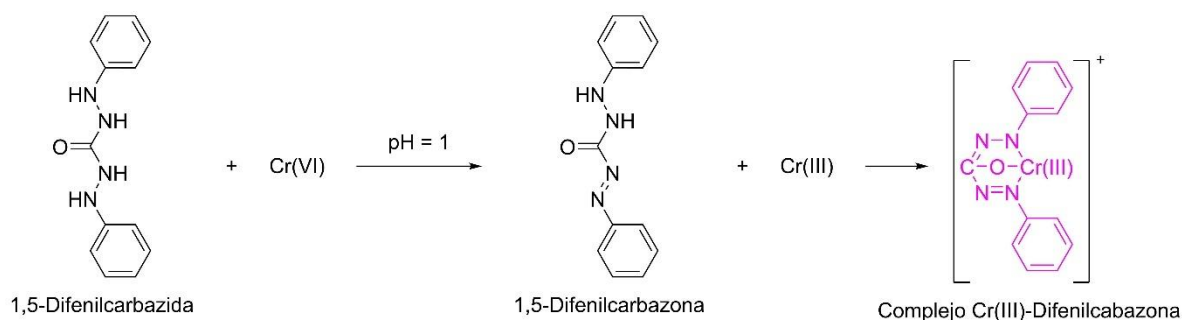
Para la determinación del área superficial del suelo se utilizaron 5 g de suelo, el que fue previamente secado en estufa a 80 °C. No se le realizó ningún otro tratamiento previo. Para la determinación se utilizó un porosímetro ASAP 2020 marca Micromeritics, con un tiempo de desgasado de 48 horas a 130°C, el cual funciona mediante la medición de la adsorción y desorción de un gas (generalmente nitrógeno, N₂) a diferentes presiones sobre una muestra sólida, lo que permite determinar el área superficial, el tamaño y la distribución del volumen de los poros.

Se utilizan modelos matemáticos, como el método BET para el área superficial y el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) para la distribución del tamaño de los poros. Los valores de superficie específica se calcularon mediante el método BET (aplicación de la isoterma BET) con el programa ASAP2020 para la muestra de suelo.

2.7 Método colorimétrico para medición de Cr(VI)

El Cr(VI) se determinó colorimétricamente mediante reacción con 1,5-difenilcarbazida en solución ácida. El Cr(VI) se reduce a Cr(III) mientras que la 1,5-difenilcarbazida se oxida a 1,5-difenilcarbazona como se muestra en la Figura 17. El Cr(III) junto a la 1,5-difenilcarbazona produce un complejo de color rojo violeta o rosado cuya intensidad fotométrica a 540 nm es proporcional a la concentración de Cr(VI) presente en la muestra de agua.

Figura 17. Reacción de la 1,5-difenilcarbazida con el Cr(VI).



Fuente: (Duffy et al., 2018)

Si bien las sales de molibdeno hexavalente, Mo(VI), y de mercurio divalente, Hg(II), reaccionan dando color con el reactivo, las intensidades son mucho más bajas que para el Cr(VI) y son detectables concentraciones hasta 200 mg/L. El vanadio sólo causa problemas a concentraciones 10 veces superiores a las del Cr(VI). El Fe(III) en concentraciones mayores de 1 mg/L puede producir coloración amarilla pero no causa problemas si se lee a la longitud de onda adecuada. Se siguió el método 3500

Cr-B del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Clesceri et al., 1999).

2.7.1 Preparación de la curva de calibración

Antes de la medición en el suelo, se construyó una curva de calibración de Cr(VI). Para eso, se utilizó un patrón de Cr(VI) de 1000 mg/L (± 4 mg/L) y agua desionizada. Todos los reactivos utilizados son de grado analítico, excepto que se indique lo contrario.

Se preparó una solución de Cr(VI) diluyendo 10.00 ml del estándar con 90 ml de agua desionizada obteniendo así una solución 100 mg/L. Posteriormente, en 6 matraces de 100 ml, se aplicaron alícuotas de 0.100, 0.200, 0.400, 0.600, 0.800 y 1.000 ml. Se adicionan 0.25 ml (5 gotas) de H_3PO_4 (conc.) y 0.1 ml (2 gotas) de H_2SO_4 (conc.) para acidificar las muestras y que el pH de la solución sea 2.0 ± 0.5 . Luego se llevaron a volumen (es decir, a 100 ml), cada uno de los matraces para obtener concentraciones de 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mg/L, respectivamente. Posteriormente se añadió 2 ml de la solución de 1,5-difenilcarbazida 0.02 M en cada uno de los matraces, se agitaron y se dejaron reposar por 10 minutos para el desarrollo del color. Por último, se realizó la lectura en espectrofotómetro a 540 nm con celdas plásticas de 1 cm (10 mm) de paso óptico como se describe a continuación.

2.7.2 Determinación de Cr(VI) por espectrofotometría

La espectrofotometría UV-Vis es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal con la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución, y medir la cantidad de luz absorbida por la misma. La base de la espectrofotometría de absorción UV-Vis y su uso en el análisis cuantitativo están dados por la relación conocida como ley de Lambert–Beer, que establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración del analito en esa solución (Litter et al., 2009).

Las determinaciones de Cr(VI) se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-3600, utilizando una celda plástica de 1 cm a 540 nm. Se realizaron curvas de calibración con el equipo, y los resultados obtenidos fueron corregidos con el blanco (agua desionizada), utilizando la siguiente ecuación (29):

$$A_c = A_r - A_b \quad (29)$$

dónde A_b = Absorbancia de la muestra sin cromo y con reactivos, A_r = Absorbancia de la muestra con cromo y reactivos, y A_c = Absorbancia de la muestra (corregida).

2.7.3 Variación de la concentración de Cr(VI) en la fase acuosa

Antes de realizar los experimentos de adsorción de Cr(VI) en el suelo es necesario establecer el tiempo en que el suelo y el Cr(VI) alcanzan el equilibrio dinámico de adsorción. El equilibrio dinámico de adsorción se refiere al estado en el que la velocidad de adsorción (moléculas uniéndose a una superficie) es igual a la velocidad de desorción (moléculas abandonando la superficie). Este equilibrio es dinámico porque ambos procesos ocurren simultáneamente, y la cantidad de sustancia adsorbida se mantiene constante en el tiempo.

La finalidad de realizar estos experimentos es la de conocer el tiempo en que se tarda el suelo en llegar al equilibrio dinámico de adsorción, y de esta manera establecer el tiempo en que se deben dejar las muestras en agitación. Para ello en varios tubos Falcon de 15 mL se colocaron 0.5 g de suelo, 100 μ L de Cr(VI) 1000 mg/L y 10 ml de una solución de nitrato de potasio (KNO_3) 0.01 M (de tal forma que la concentración final de Cr(VI) es de 10 mg/L aproximadamente), por duplicado, y se dejó en agitación durante tiempos variables: 4 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas, 96 horas, 120 horas, 144 horas, 168 horas, 192 horas; transcurrido cada tiempo se retiraron las muestras y se realizaron las mediciones siguiendo el método de la 1,5-difenilcabazida para determinar las absorbancias de cada muestra. Cabe mencionar que el pH trabajado en este experimento fue de 4.

2.8 Aplicación del método en las muestras de suelo

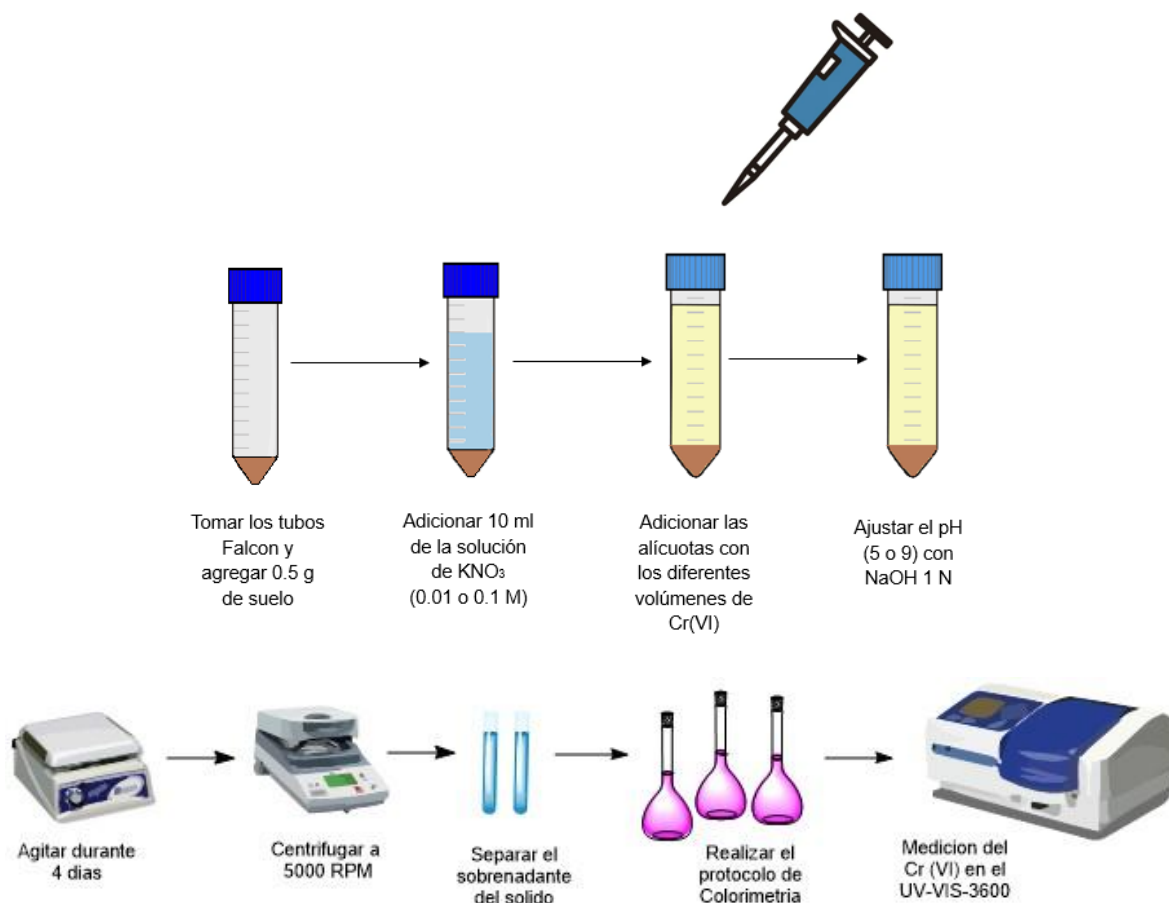
Para los experimentos de adsorción de Cr(VI) en el suelo se utilizó el método *batch* o por lote, donde se coloca el material sólido en suspensión en soluciones conteniendo diferentes concentraciones de Cr(VI), variando el pH y la fuerza iónica. La finalidad de los experimentos de adsorción es determinar la capacidad de adsorción del suelo y como interactúa este con el metal.

El experimento empleó suelo, una solución patrón de Cr(VI) de 1000 mg/L (± 4 mg/L) y agua desionizada. Se prepararon dos concentraciones de solución de nitrato de potasio (KNO_3): 0.01 M y 0.1 M para establecer la fuerza iónica. En un tubo Falcon de 15 mL, se combinaron 10 ml de la solución de KNO_3 con 0.5 gramos de suelo. A esta mezcla se le añadió una alícuota de la solución patrón de Cr(VI), variando entre 30 y 1500 μ L. Los volúmenes finales, que incluyen el NaOH 1 M utilizado para ajustar el pH a 5 o 9, se tuvieron en cuenta para calcular las concentraciones finales de Cr(VI), las cuales oscilaron entre 3 y 130 mg/L. Se escogió un pH netamente ácido y uno alcalino entre los pH típicos del suelo para estudiar el fenómeno de adsorción. Se dejó en agitación en un agitador orbital horizontal durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y luego se separó el sólido centrifugando a 5000 RPM durante 10 minutos. Se analizó el sobrenadante para determinar las

concentraciones de Cr(VI) mediante el método de la 1,5-difenilcarbazida y realizando mediciones por espectrofotometría UV-Vis.

En la Figura 18 se representa en un esquema los experimentos de adsorción.

Figura 18. Esquema de los experimentos de adsorción.



2.9 Determinación de Cr(III) mediante oxidación

Se realizaron ensayos para la determinación de Cr(III) en las muestras. Para esto se llevó a cabo una oxidación con permanganato de potasio (KMnO_4) siguiendo el siguiente protocolo:

Se realiza la primera parte del método colorimétrico mencionado anteriormente hasta la parte de la agitación. Luego de que la solución de KNO_3 , suelo y Cr(VI) estuvieron en agitación durante 4 días, como se menciona en la sección anterior, se centrifugan los tubos falcón a 5000 RPM, se separa el sólido (suelo), y se toman 2 ml del sobrenadante y se agregan en un Erlenmeyer de 125 ml, con 50 ml de agua

desionizada. Se agregaron 4 gotas del indicador de naranja de metilo, se agitó, y se agregó NH_4OH (conc.) hasta que la solución comenzó a volverse amarilla. Luego, se agregaron 2 gotas de H_2SO_4 (conc.), se agitó hasta que la solución tomó un color rosado pálido (si es necesario se agrega una gota más). Se colocó en una plancha calefactora y se calentó hasta llevar a punto de ebullición durante un minuto. Este primer proceso se conoce como digestión ácida y se realiza antes de agregar el KMnO_4 , con la finalidad de liberar el cromo de la matriz de la solución.

Luego, se agregaron 2 gotas de KMnO_4 0.25 M, y se dejó hervir durante 2 minutos. Se agregó 1 ml de solución de NaN_3 76 mM (con la finalidad de eliminar el exceso de permanganato), y se continuó hirviendo suavemente durante 1 minuto hasta obtener una solución marrón o incolora, luego se dejó enfriar y se filtró la solución con un filtro de jeringa de PES (polietersulfona) de $0.22\ \mu\text{m}$, para retirar el precipitado (en el caso que se forme). Se siguió el método 3500 Cr-B del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Clesceri et al., 1999).

Luego de que la solución estuviera fría, se extrajeron alícuotas que se llevaron a matraces aforado de 100 ml, se adicionaron 0.25 ml (5 gotas) de H_3PO_4 (conc.), y 0.1 ml (2 gotas) de H_2SO_4 (conc), y se completó volumen, por último, se adicionó 2 ml de la solución 1,5-difenilcarbazida. Se esperaron 10 minutos y se procedió a hacer la lectura de absorbancia a una longitud de onda de 540 nm con un espectrofotómetro UV-Vis.

Lo que se pretende con este protocolo es oxidar el Cr(III) presente en la muestra a Cr(VI), ya que el método de la 1,5-difenilcarbazida es casi que específico para el Cr(VI) y no para el Cr(III). Por lo tanto, es necesario realizar una oxidación del Cr(III) para luego poder aplicar el método de la 1,5-difenilcarbazida. Una vez oxidado el Cr(III) se mide la absorbancia de cada muestra, en donde se está determinando el cromo total, a ese valor se le resta el valor de Cr(VI) medido originalmente, y de esta manera se conoce la concentración de Cr(III) presente en cada muestra.

2.10 Determinación de Cr(VI) y Cr(III) mediante extracción química

Si bien parte del Cr(VI) se queda en la solución, también hay una parte que queda adsorbido en suelo. Por lo tanto, para intentar conocer la cantidad de Cr(VI) y, eventualmente, Cr(III) adsorbidos por el suelo, se realiza la extracción siguiendo el protocolo establecido por (Bartlett & James, 1996). El principio de este protocolo se basa en el hecho de que el Cr(VI) está presente principalmente en forma aniónica, que puede formar complejos superficiales lábiles con óxidos de Fe y puede ser desplazado por fosfatos (Bartlett & James, 1996). De manera similar, el Cr(III) puede en principio extraerse mediante intercambio con K^+ .

El suelo utilizado en este protocolo es suelo al que se le realizó la primera parte del método colorimétrico mencionado anteriormente hasta la parte de la agitación.

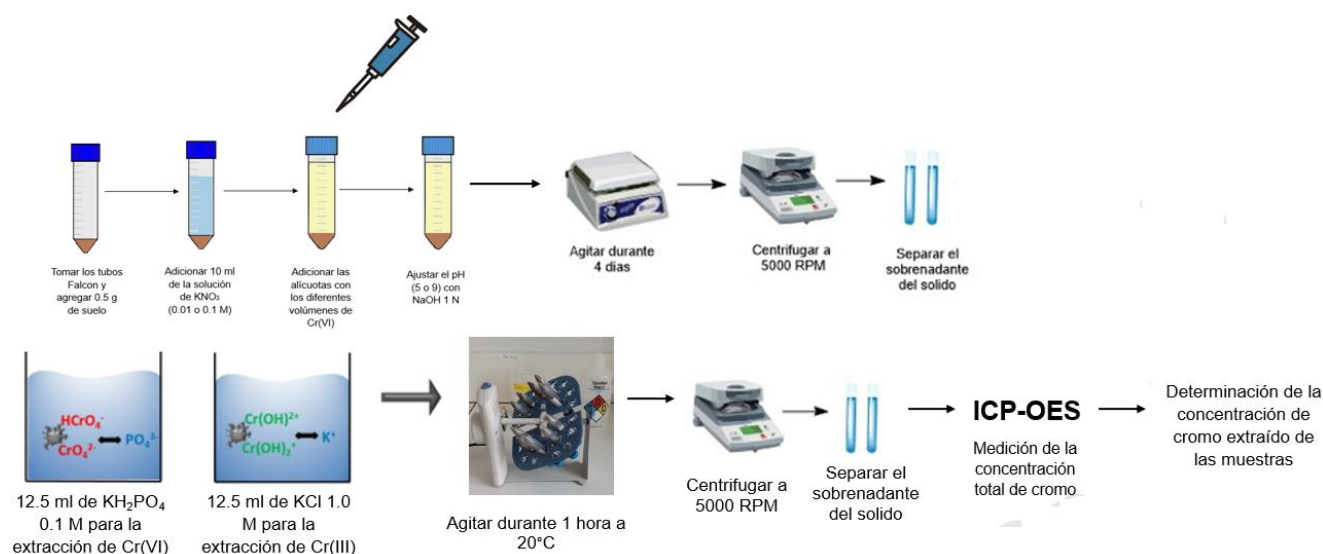
Luego de que se deja en agitación el tiempo establecido, se centrifuga a 5000 RPM por 10 minutos, luego se separa el sólido del sobrenadante y se utiliza para realizar el protocolo descrito a continuación:

Para la extracción, a 0.5 g de suelo resultante de los experimentos de adsorción, se le adicionaron 12.5 ml de 0.1 M KH_2PO_4 para la extracción de Cr(VI), mientras que para la extracción de Cr(III) se utilizaron 12.5 ml de 1.0 M KCl. La mezcla se colocó en un agitador orbital horizontal durante 1 hora a 20°C. Luego, la muestra se centrifugó para separar la fase sólida de la líquida, y el sobrenadante se extrajo y filtró con un filtro de jeringa de PES (polietersulfona) de 0.22 μm . La concentración total de Cr se midió en el instrumento Spectrogreen ICP-OES (Spectro AMETEK) en la plataforma PARI, ubicada en el Institut de Physique du Globe de Paris, Francia.

La espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una técnica analítica que determina la cantidad de elementos en una muestra. Funciona excitando átomos e iones con el calor de un plasma de argón a 10,000 Kelvin. La luz emitida por estos elementos al volver a su estado fundamental se mide, y su intensidad en cada longitud de onda es proporcional a la concentración del elemento.

En la Figura 19 se muestra un esquema del protocolo de la extracción química de Cr(VI) y Cr(III).

Figura 19. Esquema del protocolo de extracción química de Cr(VI) con KH_2PO_4 y Cr(III) con KCl.



Fuente: modificado de (Bolaños Benitez, 2018)

3. Resultados y Discusión

3.1 Suelo

3.1.1 Caracterización de la muestra de suelo

Como primera etapa del trabajo experimental se procedió a la caracterización de la muestra de suelo procedente de la Pampa húmeda, con alto contenido de materia orgánica. La caracterización comprende esencialmente medidas de pH, textura, materia orgánica y difracción de rayos X de la fracción mineral.

3.1.2 pH del suelo

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores de pH de la muestra de suelo.

Valor de pH medido al suspender el suelo en		
Agua	0.01 M CaCl ₂	1.0 M KCl
4.90	4.19	3.78

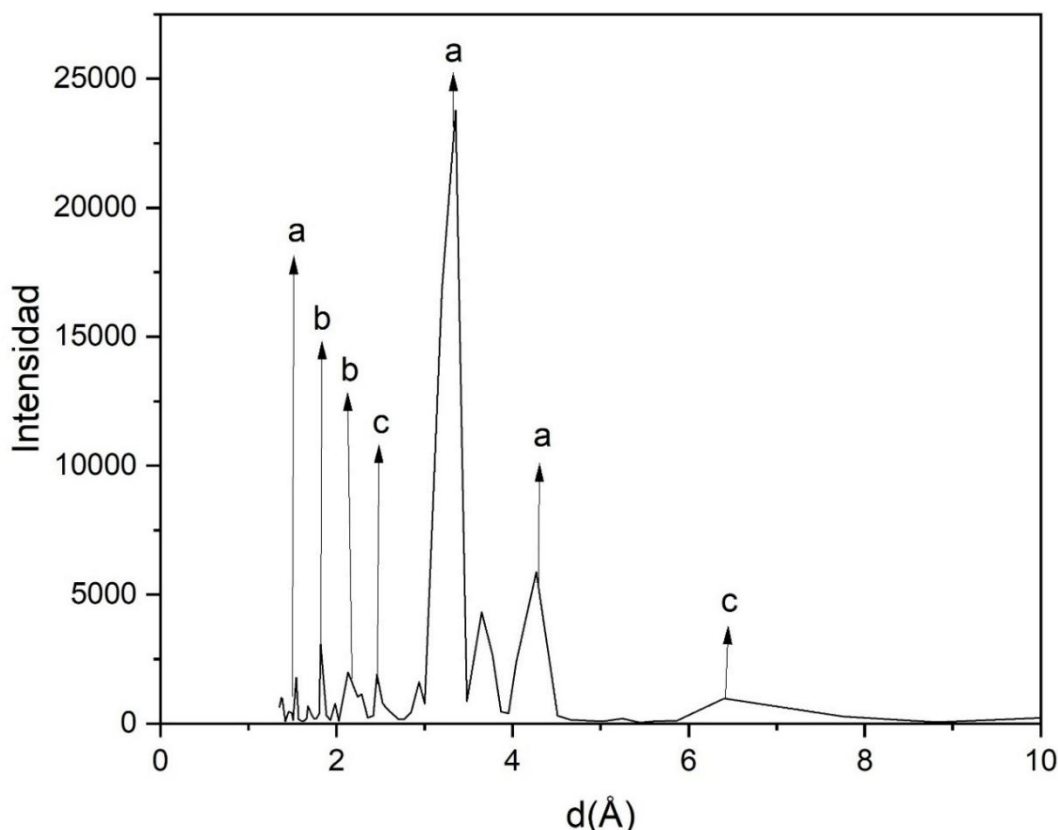
Como es sabido, el pH medido depende del medio en que se realizó la prueba. En la Tabla 5, se puede observar que el mayor valor de pH se obtuvo para el agua y el menor valor se obtuvo utilizando la solución de 1.0 M KCl. Como se mencionó anteriormente, la determinación del pH del suelo se realizó utilizando tres medios con el objetivo de obtener un resultado que represente mejor las condiciones de campo, siendo que los resultados de las mediciones realizadas con 0.01 M CaCl₂ y 1.0 M KCl pueden ser de 0.5 a 1.5 unidades más bajas que el pH medido en agua a causa de la mayor concentración de H⁺ en la solución extraída debido al fenómeno de intercambio catiónico. Cuando se utiliza KCl 1 M, se produce un intercambio iónico con el aluminio (Al³⁺) si está presente, que se encontraba en los sitios de intercambio del suelo, se libera e hidroliza de acuerdo con la reacción dada por la ecuación (23), lo que hace que el pH(KCl) sea menor que el pH(H₂O).

En general, de acuerdo con los resultados de pH obtenidos, se puede decir que el suelo utilizado es un suelo ácido, típico de la zona (Thomas, 2018). Por otro lado, si este suelo fuera de carga permanente estos resultados también servirían para determinar la carga superficial aparente del suelo. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, este suelo es de carga variable y por tanto no se puede aplicar la ecuación (26) del ΔpH .

3.1.3 Difracción de rayos X

La Figura 20 y Figura 21 muestran los diagramas de difracción de rayos X para el suelo con y sin materia orgánica (MO), respectivamente. Como se mencionó en la sección 2.4, se consultó en las bases de datos de MinData.org y webmineral.com para identificar los minerales que se encuentran en el suelo estudiado según los picos característicos detectados.

Figura 20. Diagrama DRX del suelo con MO.

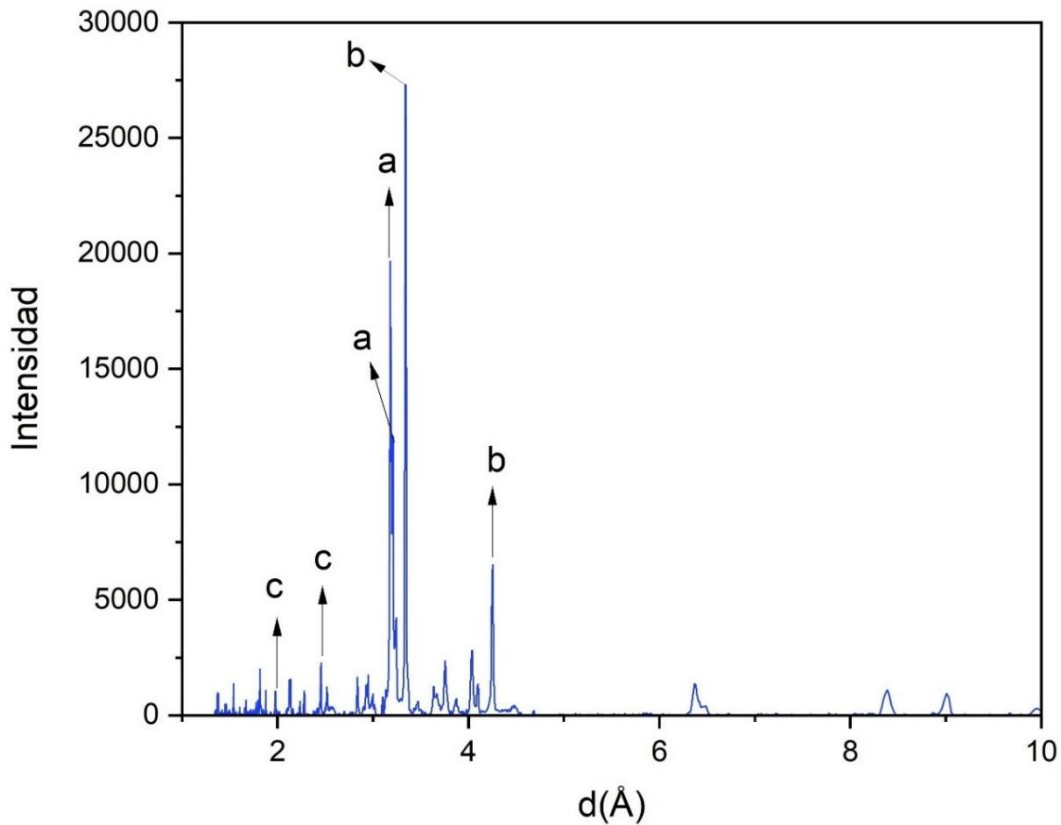


En la Figura 20 se observa que los principales minerales hallados en el suelo sin haber retirado la MO son:

- a)** Cuarzo, un mineral compuesto de sílice (SiO_2).
- b)** Dolomita, que es compuesto de carbonato de calcio y magnesio.
- c)** Lepidocrocita, que es un oxihidróxido de hierro (III), $\gamma\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$.

La mineralogía de las fracciones de arena, limo y arcilla de la región Pampeana ha sido estudiada durante muchos años (Iñiguez & Scoppa, 1970; Tessier et al., 1979), por eso es conocido que la fracción arcilla de estos suelos contiene principalmente illitas, y algo de cuarzo y esmectitas pobremente cristalizadas, y no contiene alófanos (Imbellone & Barbosa, 2020).

Figura 21. Diagrama DRX del suelo sin MO.



De acuerdo con el gráfico de la Figura 21 se puede confirmar que los minerales más importantes que se encuentran presentes luego de retirar la MO en el suelo son:

- a)** Oligoclasas, mineral del grupo de los silicatos.
- b)** Cuarzo.
- c)** Lepidocrocita γ -FeOOH.

El suelo estudiado está clasificado como un Phaeozem Háplico (clasificación de suelos WRB), o Hapludol Éntico (Taxonomía de Suelos del U.S.D.A.). Este suelo franco arenoso, común en la región Pampeana, presenta una naturaleza ácida y no salina. Se caracteriza por la presencia de óxidos de aluminio, hierro y manganeso. Si bien contiene una proporción menor de estos óxidos en su forma amorfa, predominan en su composición las formas cristalinas (Imbellone & Barbosa, 2020) .

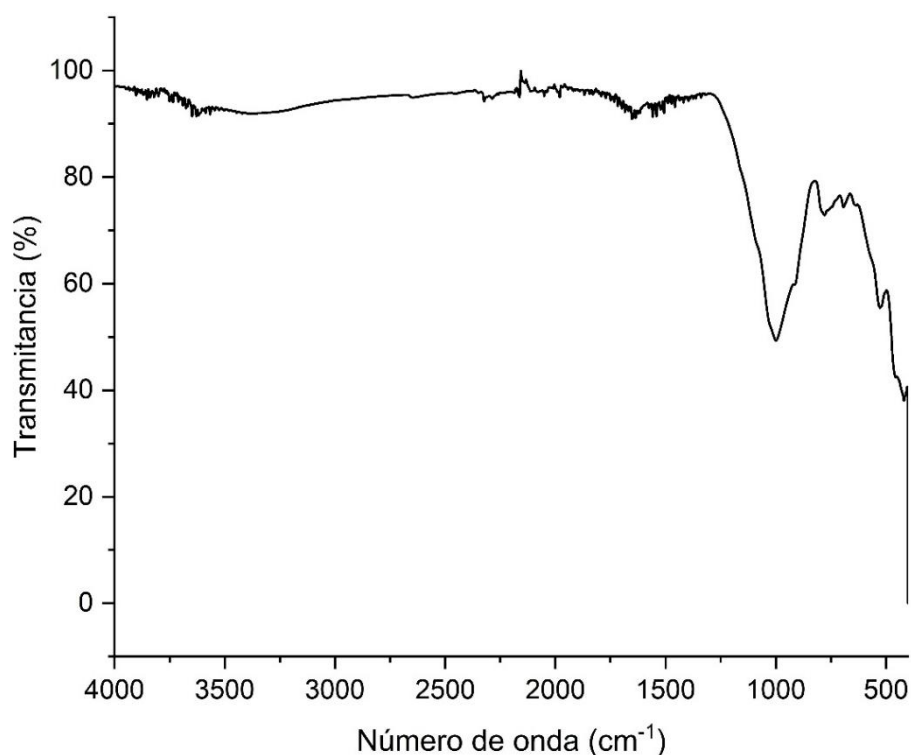
Como se puede observar el diagrama DRX obtenido para el suelo con y sin MO, son un poco distintos, lo cual se debe a que la MO puede afectar la intensidad de las señales de difracción de algunos minerales, por lo que la señal de algunos minerales se aprecia mejor cuando se retira la MO.

Un aspecto importante para resaltar respecto a los minerales identificados que posee el suelo utilizado es que las superficies de los óxidos de hierro y aluminio a menudo presentan cargas positivas en medio ácido (Weil & Brady, 2017), lo cual dará una idea de cómo será la interacción del cromato con el suelo, dependiendo del pH utilizado.

3.1.4 Espectroscopía infrarroja

En la Figura 22 se muestra el espectro IR realizado a la muestra control, que corresponde al suelo sin contaminar. En general, las características son consistentes con la naturaleza de la muestra. Se observa una banda prominente en el entorno de 1000 cm^{-1} atribuible a grupos tetraédricos de los minerales; bandas mucho menos intensas se observan en la región de 3500 cm^{-1} , atribuibles a grupos -OH de minerales y materia orgánica, así como NH de ésta última. También se observan bandas débiles en la región de $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ presumiblemente debidas a la materia orgánica presente. Finalmente, se encuentran bandas en la zona de $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ atribuibles a minerales (Nakamoto, 2009).

Figura 22. Gráfico IR del suelo sin contaminar.



3.1.5 Análisis superficial

En la Tabla 6 se muestra el resultado del área superficial obtenida utilizando el método BET junto con otras especificaciones:

Tabla 6. Resultados del área superficial mediante el método BET.

Área superficial (m ² /g)	Ord. al origen (g/cm ³ STP)	c	Q _m (cm ³ /g STP)	Coefficiente de correlación
9.265 ± 0.062	0.00082 ± 0.00043	576.416	2.1283	0.99987

De la Tabla 6 el dato más relevante, como se mencionó, es el del área superficial de la muestra de suelo, la cual es de 9.265 ± 0.062 m²/g. Por otra parte, Q_m y c corresponde a V/V_{mon} y c de la ecuación (21) de la isoterma BET, respectivamente. Q_m representa cantidad de adsorbato en una cobertura de monocapa de la muestra y c es una constante adimensional relacionada con el cambio de entalpía de adsorción de las moléculas de gas en la superficie de la muestra (Heister, 2014)

Por otra parte, en cuanto al resultado del área superficial obtenida, esta se puede comparar con datos de bibliografía para verificar si el resultado obtenido está dentro de lo esperado, para lo cual se utiliza la información de la Tabla 7:

Tabla 7. Rangos de superficies específicas de minerales arcillosos, componentes de suelo seleccionados y suelos completos, recopilados de una variedad de fuentes.

Tipos de Suelos	Área Superficial (m ² /g)
Arenoso	< 10
Franco arenoso y Franco limoso	5-20
Franco arcilloso	15-40
Arcilloso	< 25

Fuente: modificado de (Borggaard, 1982; Bower & Gschwend, 1952; Nelson & Hendricks, 1943; Orchiston, 1955; Suarez & Wood, 1984)

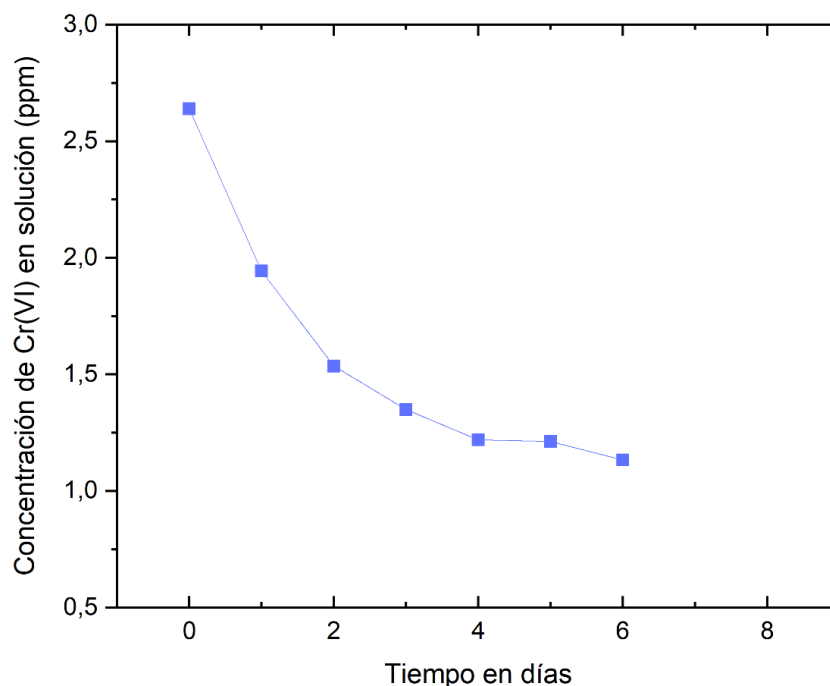
Tenido en cuenta que el suelo utilizado es de tipo Franco arenoso (ver Tabla 4), podemos decir de acuerdo a la información de la Tabla 7 que el resultado obtenido (9.265 m²/g) está dentro del rango esperado (5-20 m²/g).

3.2 Adsorción del cromo en el suelo

3.2.1 Variación de la concentración de Cr(VI) en la fase acuosa

En la Figura 23 se muestra el gráfico con las mediciones realizadas para determinar cómo varía la concentración de Cr(VI) en la solución en función del tiempo, y cuánto tarda en llegar al estado estacionario.

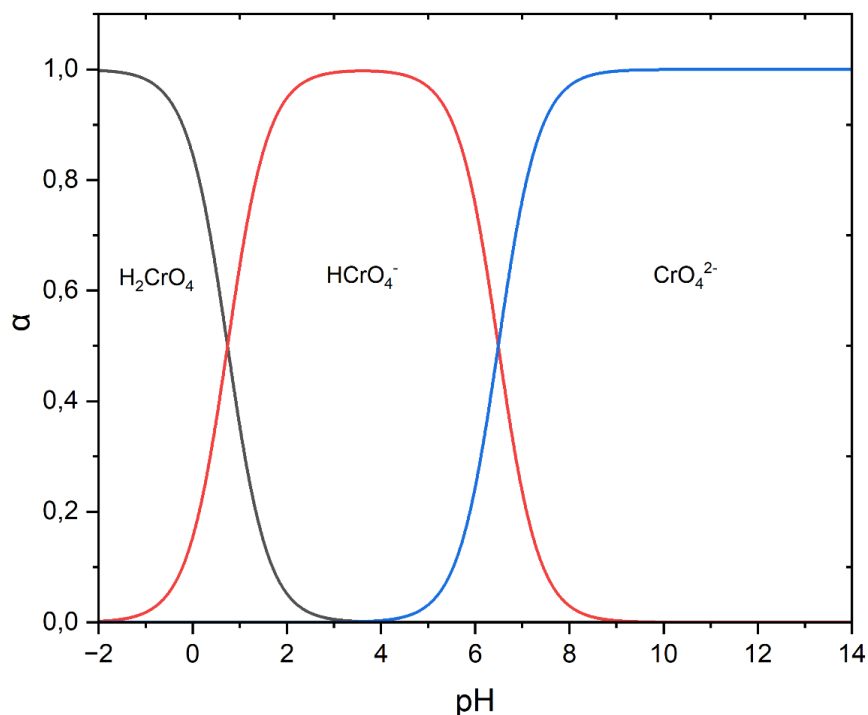
Figura 23. Variación de la concentración de Cr(VI) en la solución con el tiempo.



Se puede observar que a partir del cuarto día comienza a estabilizarse la concentración de Cr(VI) en el sobrenadante, manteniéndose en el quinto día (120 horas), a partir del cual se puede establecer que no ocurren más disminuciones significativas. Por tanto, se puede establecer que en ese punto la concentración es estable y se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. De acuerdo con este resultado se determinó realizar los experimentos de adsorción dejándolos cuatro días en agitación y realizar las mediciones en el quinto día.

También se construyó el diagrama de especiación del ácido crómico, H_2CrO_4 , en función del pH en solución acuosa (Figura 24) considerando H_2CrO_4 , HCrO_4^- y CrO_4^{2-} ($\text{pK}_{a1} = 0.75$; $\text{pK}_{a2} = 6.4$). De acuerdo con el diagrama de especiación, las especies predominantes a pH 5.0 y 9.0 serían HCrO_4^- y CrO_4^{2-} , respectivamente. Dadas las concentraciones empleadas, la concentración de dicromato es despreciable (Shahid et al., 2017). Lo anterior ayudará a tener una idea de la o las interacciones que tendrán las especies de Cr(VI) con el suelo estudiado.

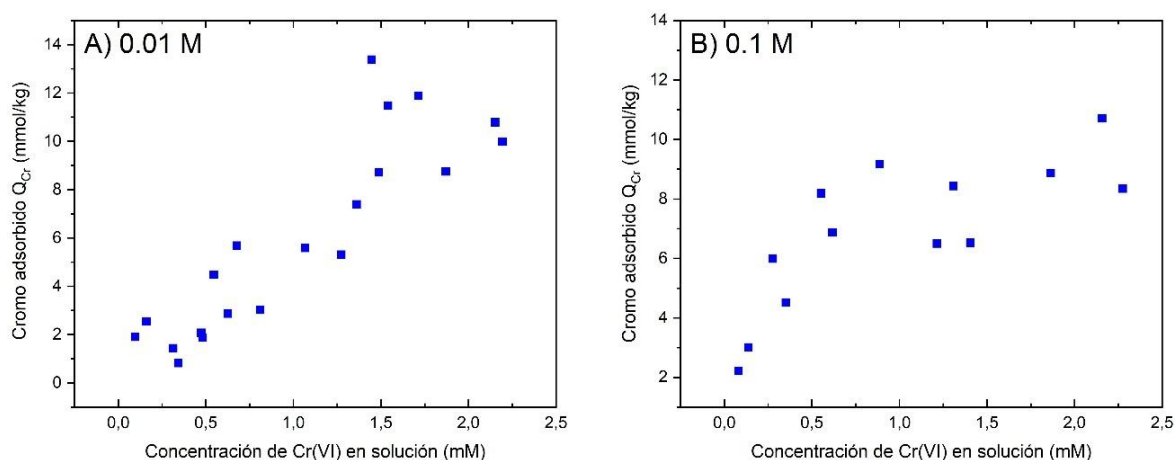
Figura 24. Diagrama de especiación del H_2CrO_4 en solución acuosa.



3.2.2 Concentración de Cr(VI) en el sobrenadante y en el suelo a pH 9

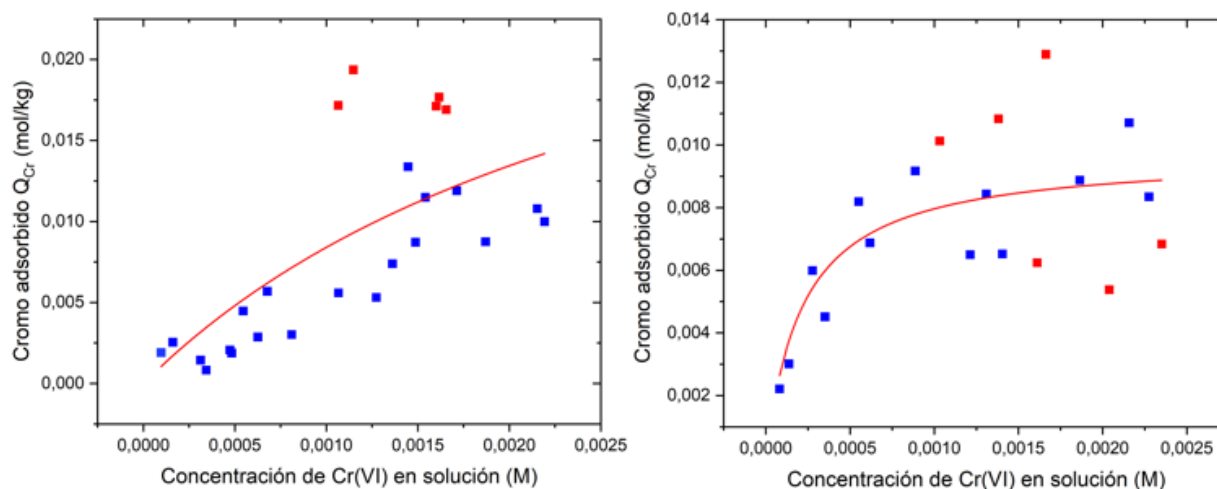
En la Figura 25, se representa la concentración de Cr(VI) adsorbido por el suelo en función de la concentración de Cr(VI) en solución para una fuerza iónica de 0.01 M (A) y 0.1 M (B), respectivamente. La cantidad de Cr(VI) adsorbido se determinó como diferencia entre la concentración inicial y lo hallado en solución.

Figura 25. Concentración de Cr(VI) adsorbido por el suelo en función de Cr(VI) en solución a pH 9.0, fuerza iónica 0.01 M (A) y 0.1 M (B).



En ambos gráficos (A y B) se puede apreciar que a las dos fuerzas iónicas la distribución del Cr(VI) adsorbido por el suelo en función de la concentración en solución, son diferentes. A la fuerza iónica de 0.1 M (panel B), se alcanza una saturación al aumentar la concentración de Cr(VI), mientras que a la fuerza iónica de 0,01 M (panel A) no es tan evidente el alcance de la saturación, además a pesar de la dispersión de los datos también se puede observar que la cantidad de Cr(VI) adsorbida por el suelo es muy parecida a ambas fuerzas iónicas. Esto puede deberse a la fuerza iónica utilizada y las interacciones electrostáticas entre el Cr(VI) y el suelo. Para tener una mejor idea de cómo es la distribución del Cr(VI) en la fase sólida y en la líquida, se realizó un análisis previo de los datos para descartar datos muy dispersos como los que se observan en la Figura 25 panel (A) y (B), y así tener una mejor visión del comportamiento del Cr(VI), lo cual se hizo a través de un análisis de residuos. Luego, se realizó un ajuste utilizando primero la isoterma de Langmuir (Ver Figura 26) dada por la ecuación (16), y luego la isoterma de Freundlich, dada por la ecuación (20), colocando concentraciones en lugar de actividad, encontrándose que esta última se ajusta mejor a la tendencia de los datos.

Figura 26. Ajuste mediante isoterma de Langmuir para pH 9 fuerza iónica 0.01 M y 0.01 M



En la Figura 27 se muestran los ajustes realizados utilizando la isoterma de Freundlich para pH 9.0 y ambas fuerzas iónicas, y en la Tabla 8, se encuentran los parámetros resultantes de la ecuación. Al realizar los ajustes, y con el objeto de reducir el número de parámetros ajustables, se fijó que ambas curvas tengan el mismo valor de n , ya que no es esperable que el mismo, relacionado con la heterogeneidad del adsorbente, dependa de la fuerza iónica.

Figura 27. Ajuste mediante isoterma de Freundlich para pH 9.0, fuerza iónica 0.01 M y 0.1 M.

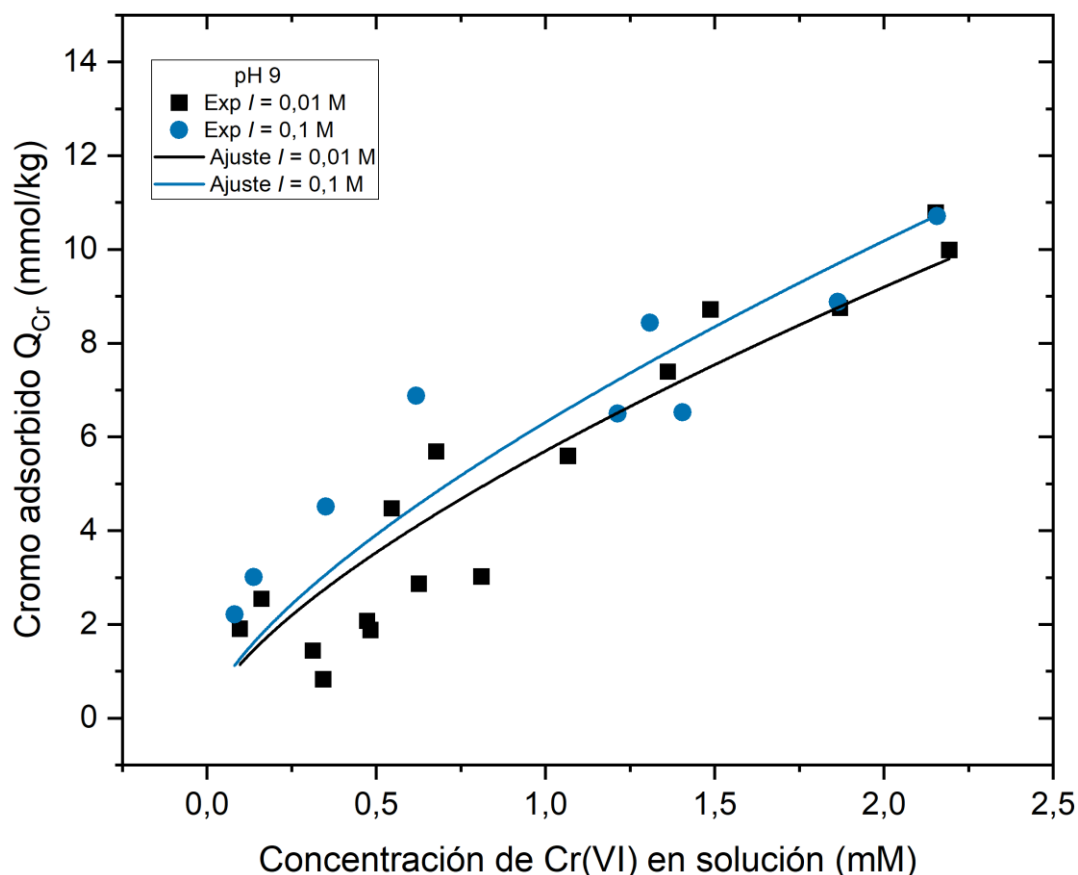


Tabla 8. Parámetros para la isoterma de Freundlich para pH 9, fuerzas iónicas 0.01 M y 0.1 M.

pH = 9.0	0.01 M	0.1 M
B_F	5.70 ± 0.34	6.31 ± 0.44
n	0.69 ± 0.08	0.69 ± 0.08
Chi-cuadrado reducido	1.628	1.628
R^2	0.872	0.7604

A pH 9.0, tanto los óxidos de hierro y aluminio como el Cr(VI) poseen carga negativa (Acevedo Sandoval et al., 2004; Weil & Brady, 2017). El diagrama de especiación del cromo en medio acuoso (Figura 24) confirma que a este pH la especie predominante es el cromato, CrO_4^{2-} , y los óxidos del suelo están cargados negativamente, por lo que en un principio el efecto es de repulsión, aun así, se observa que hay una adsorción del Cr(VI) en el suelo. Por otro lado, en cuanto a la cantidad adsorbida de Cr(VI) en el suelo, se puede observar que es muy parecida a ambas fuerzas iónicas (0.01 M y 0.1 M), por lo que se puede decir que a pH 9 la

fuerza iónica tiene escasa o casi nula influencia en la adsorción del Cr(VI) en el suelo (ver figura Figura 27), pero para dilucidar esto es necesario realizar otros experimentos, utilizando otros valores de fuerza iónica.

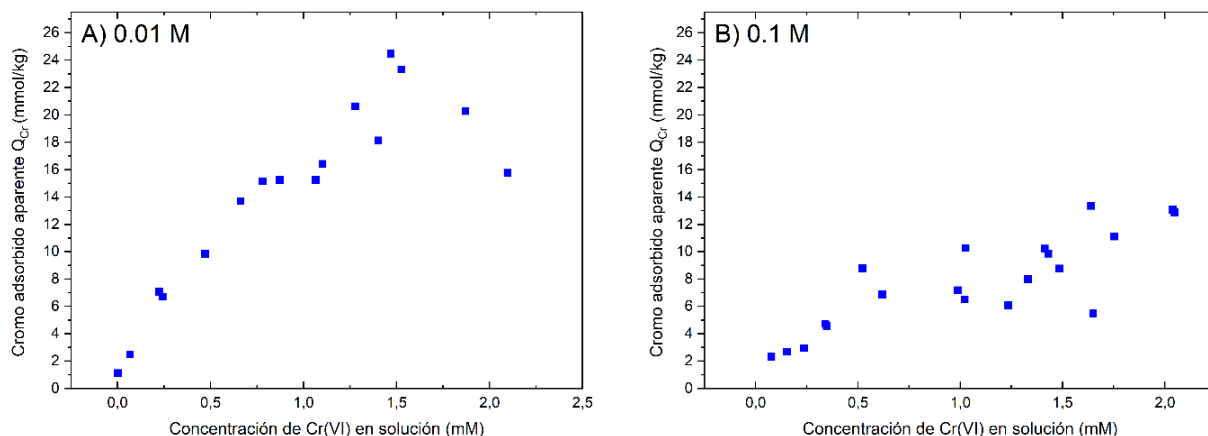
En cuanto a los resultados de la Tabla 8, los valores de B_F y n son coeficientes que están relacionados con la capacidad y la afinidad de adsorción, respetivamente. En este caso los valores de B_F para ambas fuerzas iónicas (0.01 M y 0.1M), fueron muy parecidos lo cual es consistente con lo que se observa en el gráfico en donde la cantidad de Cr(VI) adsorbido por el suelo no varía mucho al aumentar la fuerza iónica. En cuanto a los valores del coeficiente de determinación (R^2) de 0.897 y 0.98, para la fuerza iónica de 0.01 M y 0.1 M, respectivamente, muestran una buena correlación. Estos resultados con consistentes con los obtenidos por (Bavaresco et al., 2017).

Cabe mencionar que antes de realizar los ajustes de los datos, se verifico la reducción de Cr(VI) a Cr(III), para lo cual se llevó a cabo el protocolo de oxidación para las dos fuerzas iónicas. De acuerdo con los resultados obtenidos se determinó que a pH 9.0 y a las dos fuerzas iónicas trabajadas, no hay formación de Cr(III) en las muestras. Es decir que a pH 9.0 y las fuerzas iónicas de 0.01 M y 0.1 M, el Cr(VI) no se reduce a Cr(III).

3.2.3 Concentración de Cr(VI) en el sobrenadante y en el suelo a pH 5

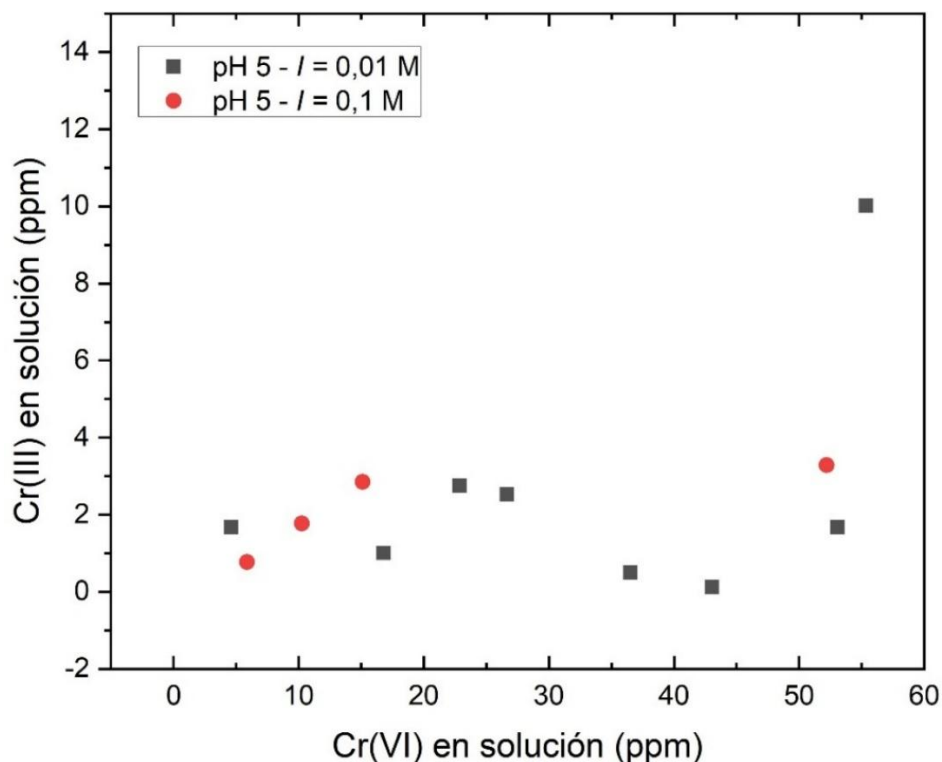
En la Figura 28, se representa la concentración del Cr(VI) adsorbido por el suelo en función de la concentración del Cr(VI) en solución para una fuerza iónica de 0.01 M (A) y 0.1 M (B), respectivamente. Al igual que a pH 9.0, la cantidad de Cr(VI) adsorbido se determinó en un principio como diferencia entre la concentración inicial y lo hallado en solución, siendo este un valor aparente o hipotético, realizado antes del proceso de oxidación.

Figura 28. Concentración de cromo en solución vs cromo adsorbido aparente por el suelo a pH 5, fuerza iónica 0.01 M (A) y 0.1 M (B).



Una vez obtenidos los gráficos de Cr(VI) aparente adsorbido por el suelo en función de en solución, se llevó a cabo el protocolo para determinar Cr(III) mediante oxidación para las dos fuerzas iónicas. De acuerdo con los resultados obtenidos se determinó que a pH 5.0 a las dos fuerzas iónicas hay reducción del Cr(VI) a Cr(III). En la Figura 29, se representa el resultado obtenido para las dos fuerzas iónicas.

Figura 29. Cr(III) en solución en función de Cr(VI) en solución a pH 5.0, fuerzas iónicas 0.01 M y 0.1 M.



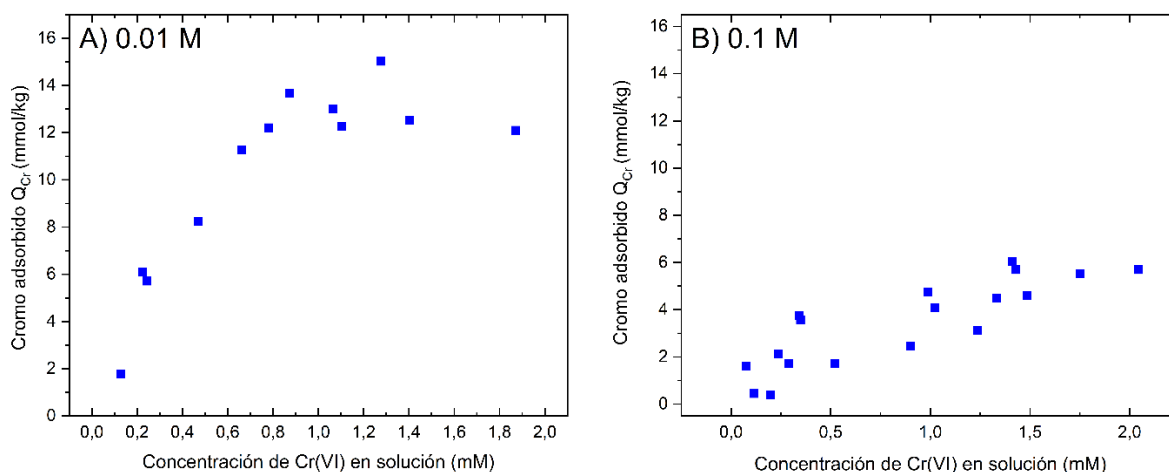
Se puede observar que la concentración de Cr(III) es casi constante y, haciendo un promedio de los datos, se estableció que la concentración obtenida de Cr(III) es de 1.73 ppm aproximadamente. Por lo tanto, es necesario hacer una corrección a la Figura 28 panel (A) y (B), ya que el cromo adsorbido por el suelo debe calcularse como muestra la ecuación (30):

$$Q_{\text{ads}} = ([\text{Cr}]_{\text{inic}} - [\text{Cr(VI)}] - [\text{Cr(III)}]) \times \frac{V_{\text{sol}}}{m} \quad (30)$$

donde $[\text{Cr}]_{\text{inic}}$: es la concentración de cromo inicial, $[\text{Cr(VI)}]$: es la concentración de Cr(VI) en el sobrenadante medido mediante UV-Vis, antes de realizar el protocolo de oxidación, $[\text{Cr(III)}]$: es la concentración de Cr(III) establecida de 1.73 ppm, V_{sol} : volumen de la solución y m : masa de suelo utilizada.

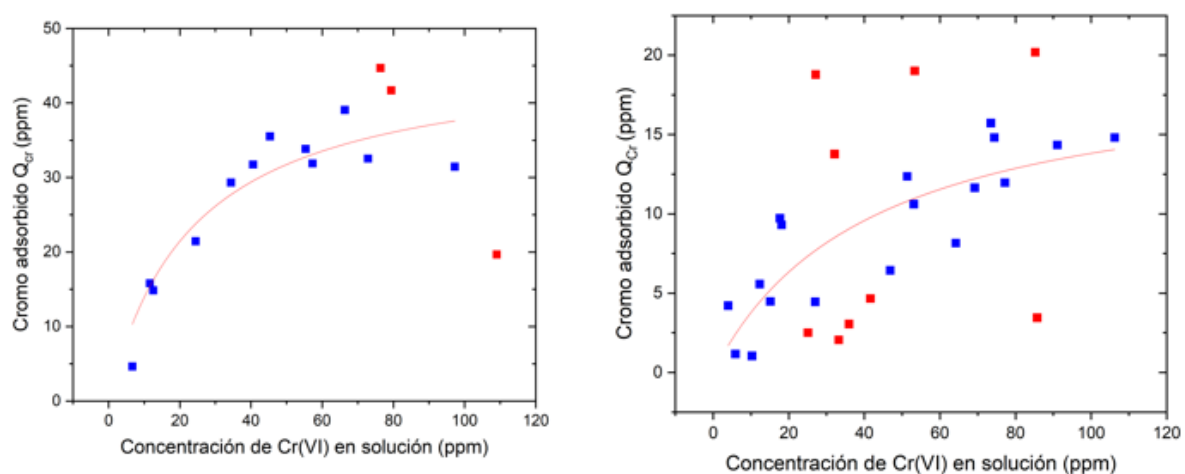
En la Figura 30 se graficó la concentración de Cr(VI) adsorbido por el suelo versus la concentración en solución, utilizando la ecuación (30), teniendo en cuenta la concentración de Cr(III) establecida de 1.73 ppm.

Figura 30. Concentración de cromo adsorbido por el suelo vs cromo en solución a pH 5.0, fuerza iónica 0.01 M (A) y 0.1 M (B).



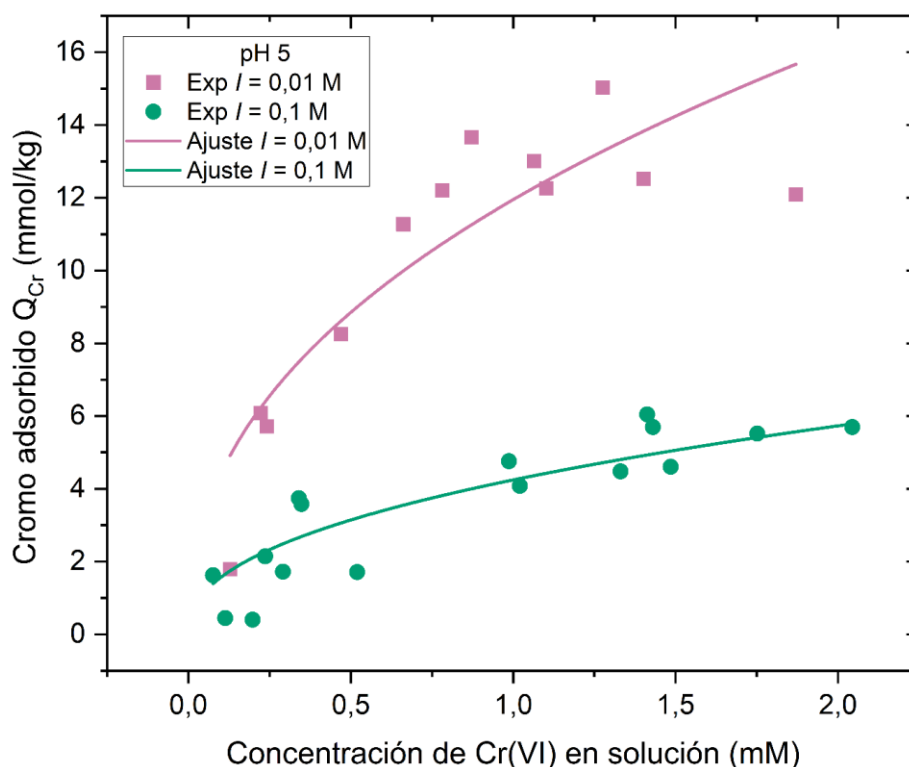
De la Figura 30 se puede observar una clara diferencia de la adsorción del cromo en el suelo, a las dos fuerzas iónicas (A y B), observándose que cuando se aumenta la fuerza iónica disminuye la adsorción del cromo en el suelo. Es decir, a la fuerza iónica de 0.01 M (A) se tuvieron mayores valores de cromo adsorbido en el suelo que a la fuerza iónica 0.1 M (B). Esto puede ser atribuido a las atracciones electrostáticas, en este caso atractivas como se discutirá más adelante. Al igual que a pH 9.0, se realizó un análisis de los datos para descartar datos muy dispersos y tener una mayor idea de cómo es la distribución del cromo en la fase sólida y líquida (Ver Figura 31).

Figura 31. Ajuste mediante isoterma de Langmuir para pH 5.0, fuerza iónica 0.01 M y 0.1 M.



Luego, al igual que a pH 9.0, se hizo un ajuste utilizando la isoterma de Freundlich para ambas fuerzas iónicas, como se observa en la Figura 32. En la Tabla 9 se encuentran los parámetros resultantes de la ecuación.

Figura 32. Ajuste mediante isoterma de Freundlich para pH 5.0, fuerza iónica 0.01 M y 0.1 M.



En la Figura 32 se puede observar una clara diferencia en la adsorción del cromo en el suelo a las dos fuerzas iónicas; como se indicó previamente cuando se trabaja con una fuerza iónica de 0.01 M se tiene una mayor adsorción del cromo en el suelo que cuando se trabaja con una fuerza iónica de 0.1 M. Como se ha mencionado los óxidos de hierro y aluminio, en este suelo poseen carga positiva en medio ácido, por eso es de esperar que estos componentes minerales, que son los que interactúan más fuertemente con Cr(VI), posean una carga positiva a este pH. Por otro lado, la especie predominante de cromo es HCrO_4^- , de modo que las interacciones son atractivas y el Cr(VI) se adsorbe fuertemente al tener una carga opuesta. Al aumentar la fuerza iónica hay un mayor apantallamiento y las interacciones se hacen más débiles, por eso se puede apreciar que hay una menor adsorción del cromo en el suelo; la diferencia es importante, por lo que el efecto electrostático a este pH es significativo.

Como se mencionó previamente los valores de B_F y n son coeficientes que están relacionados con la capacidad y la afinidad de adsorción, en este caso de acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 9, se obtuvo un mayor valor de B_F a la

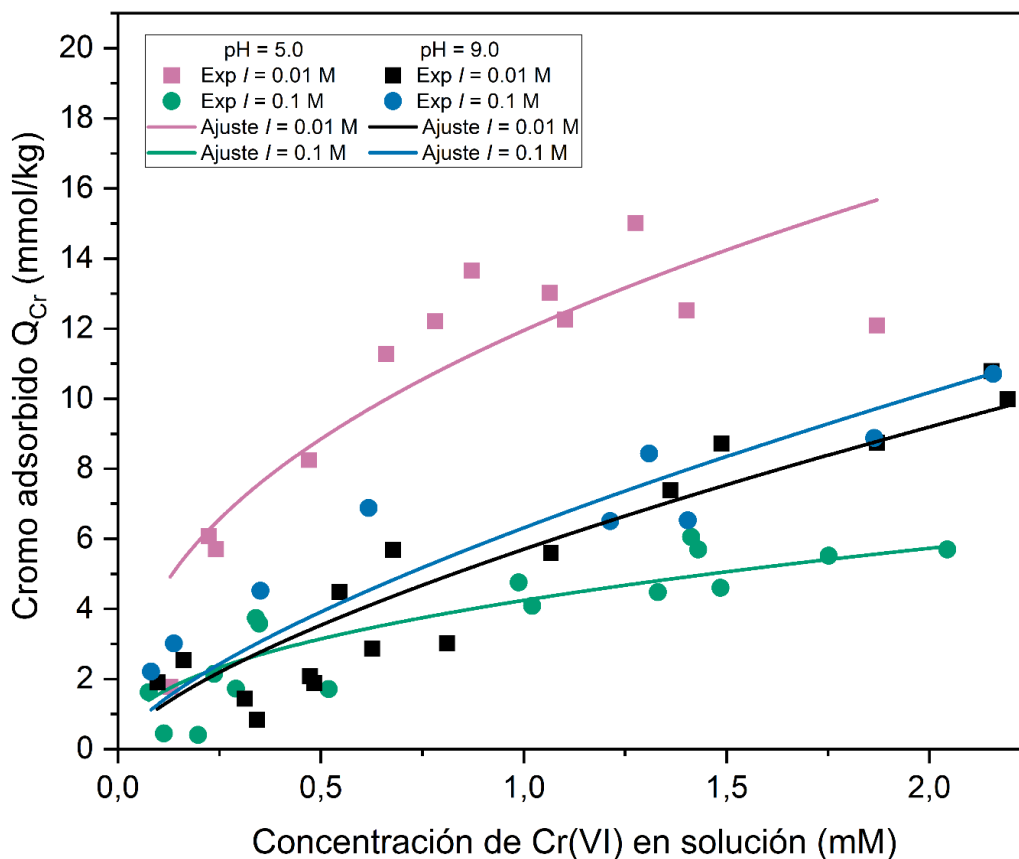
fuerza iónica de 0.01 M que a 0.1 M, lo cual es consistente con lo que se observa en el gráfico en donde hay una mayor adsorción del cromo en el suelo al trabajar con una fuerza iónica de 0.01 M. En cuanto a los valores del coeficiente de determinación (R^2) fueron de 0.79 y 0.80, para la fuerza iónica de 0.01 M y 0.1 M respectivamente, valores que indican un ajuste razonable. Estos resultados coinciden con los obtenidos por (Alcântara & Camargo, 2001).

Tabla 9. Parámetros para la isoterma de Freundlich para pH 5.0, fuerzas iónicas 0.01 M y 0.1 M.

pH = 5.0	0.01 M	0.1 M
B_F	11.94 ± 0,42	4.24 ± 0.39
n	0.433 ± 0.057	0.433 ± 0.057
Chi-cuadrado reducido	1.979	1.979
R^2	0.77	0.789

En la Figura 33 se comparan los resultados obtenidos para pH 5 y pH 9, y fuerzas iónicas 0.01 M y 0.1 M, del Cr(VI) adsorbido por el suelo versus Cr(VI) en solución, incluyendo el ajuste utilizando la isoterma de Freundlich. A partir de lo graficado, se puede hacer una comparación de cómo es la adsorción del Cr(VI) en el suelo al tener un pH bajo y a un valor superior. Como se observa en la Figura 33 a pH más ácido y $I = 0.01$ M se tiene una mayor adsorción del Cr(VI) en el suelo; en cambio, a $I = 0.1$ M la cantidad adsorbida es comparable a la que se observa a pH = 9.0, en ambas fuerzas iónicas. La diferencia es importante, y sugiere que hay un efecto muy marcado de la fuerza iónica a este pH. Como a pH = 9.0 el efecto electrostático es bajo, se puede suponerse que el Cr(VI) adsorbido a pH = 9.0 es esencialmente por adsorción específica y que el efecto electrostático se manifiesta fuertemente a pH = 5.0 y $I = 0.01$ M. Pero una explicación alternativa puede ser que a $I = 0.1$ M el ion nitrato, NO_3^- , compita por la adsorción electrostática inespecífica y por eso se observa menor retención del Cr(VI) a mayor fuerza iónica.

Figura 33. Concentración de cromo en solución vs cromo adsorbido por el suelo para pH 5.0 y pH 9.0, ambas fuerzas iónicas.

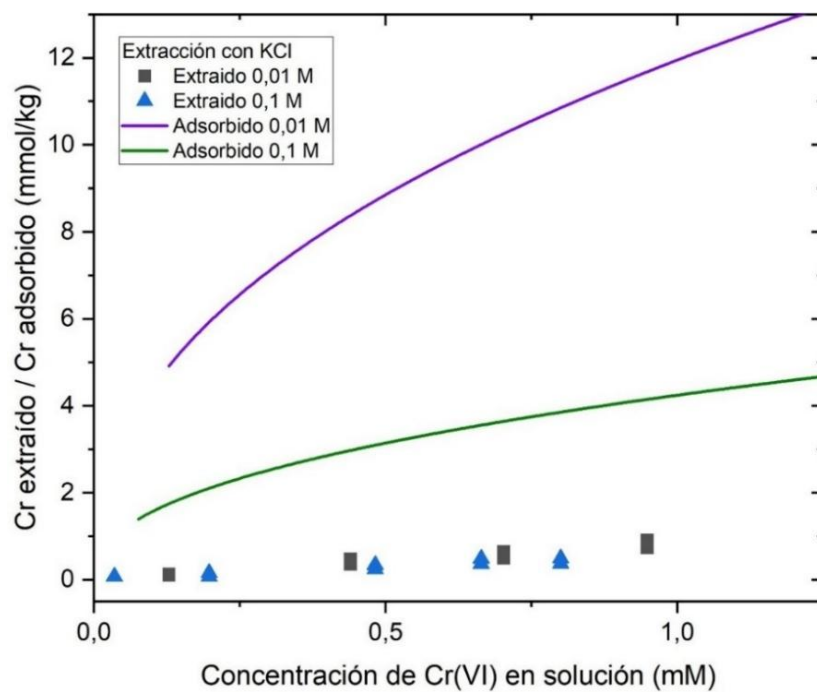


Como se mencionó anteriormente de acuerdo con el diagrama de especiación del $Cr(VI)$, la especie predominante entre pH 1 y 5 es $HCrO_4^-$, la cual es atraída a la superficie del suelo a pH ácido, debido a que los óxidos del suelo están cargados positivamente. Sin embargo, como tiene la misma carga que el NO_3^- , este puede competir eficazmente en la adsorción electrostática. Sería necesario, sin embargo, para dilucidar este punto otros experimentos; pero ellos caen fuera del propósito de este trabajo por lo que quedan planteados como perspectivas a futuro.

3.2.4 Extracción de cromo del suelo

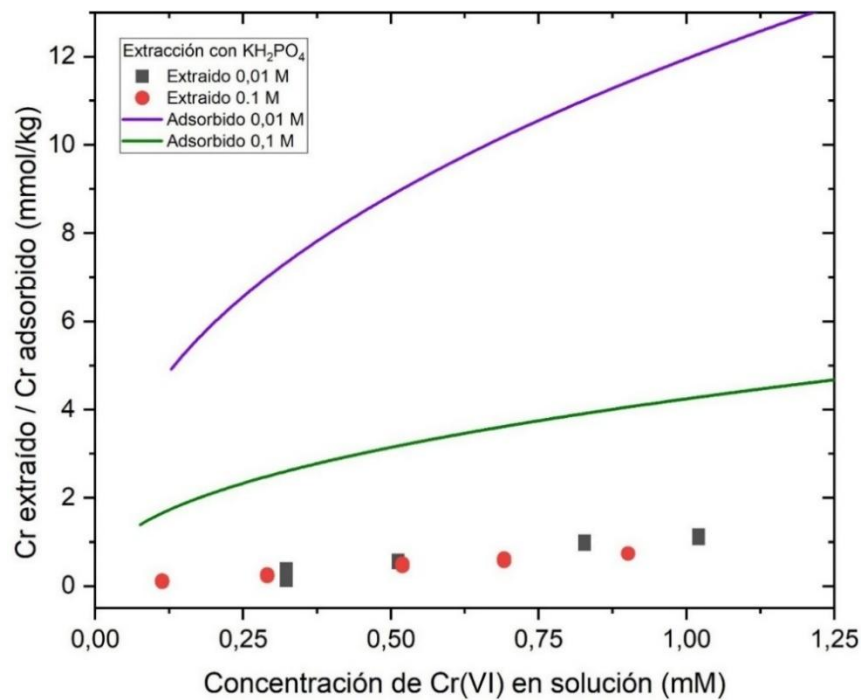
Para investigar la retención tanto del $Cr(III)$ como del $Cr(VI)$ en el suelo, se llevó a cabo un experimento de extracción. Se utilizaron soluciones de KH_2PO_4 0.1 M y KCl 1.0 M a pH = 5.0 como ya se especificó en la sección 2.10. La Figura 34 representa la variación del cromo extraído del suelo con KCl a pH 5.0, a las fuerzas iónicas de 0.01 M y 0.1 M, comparándolo al cromo adsorbido calculado para ese pH, y las dos fuerzas iónicas.

Figura 34. Extracción de Cr(III) con KCl 1.0 M.



La Figura 35 representa lo mismo para una extracción realizada con KH_2PO_4 .

Figura 35. Extracción de Cr(VI) con KH_2PO_4 0.1 M.



Como se mencionó anteriormente, el experimento de extracción se realizó para determinar la cantidad de Cr(VI) y Cr(III) adsorbido por el suelo, y luego realizar una comparación entre la cantidad extraída y la cantidad adsorbida medida mediante UV-Vis y por diferencia. En la Figura 34 y Figura 35, donde se representan los resultados de la extracción de cromo y el cromo adsorbido a pH 5.0 y ambas fuerzas iónicas, se puede observar que los resultados de extracción tanto para KCl y KH_2PO_4 son muy similares, y que solo una pequeña fracción es extraíble con KCl y KH_2PO_4 . La similitud en las cantidades extraídas puede deberse a que presumiblemente se extrae Cr(VI) mediante las dos técnicas ya que aparentemente no hay Cr(III) adsorbido en el suelo, lo cual no se puede asegurar del todo debido a que en estos experimentos se realizaron los análisis por ICP que no diferencia las distintas especies de Cr(III).

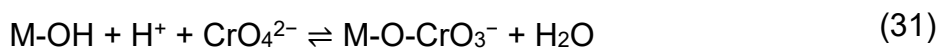
Se utilizó K_2HPO_4 0.1 M para extraer Cr(VI) debido a que en el suelo el fosfato se intercambiaría con el cromato y de esta manera sería extraído; en cuanto a la extracción del Cr(III), se utilizó KCl 1 M con la idea de que por la alta concentración se produciría el intercambio de K^+ por Cr(III). Adicionalmente existía la posibilidad de que lo mismo ocurriera con el Cl^- respecto del HCrO_4^- . Sin embargo, en este caso tanto el cloruro como el potasio no tuvieron gran efecto, dado que los resultados de la cantidad de cromo extraído fue algo menor, pero muy parecido al obtenido cuando se utilizó K_2HPO_4 , por lo que se puede presumir que lo extraído utilizando KCl es nuevamente Cr(VI), y que no hay Cr(III) adsorbido en el suelo como se señaló anteriormente.

En cuanto a la comparación de lo extraído contra lo adsorbido por el suelo, como se observa en la Figura 34 y en la Figura 35, solo una pequeña fracción es extraíble con K_2HPO_4 y KCl, lo cual muestra que solo una pequeña parte (aproximadamente 10%) del cromo adsorbido es extraíble, indicando que la mayor parte no estaría biodisponible. Presumiblemente, solo el Cr soluble o intercambiable es extraído. Este es un resultado importante porque muestra que este suelo tiene capacidad de retención de la especie tóxica Cr(VI).

Por otra parte, como lo establece (Flores Vélez, 1992), se deberán probar diferentes tipos y condiciones de extracción para obtener mejores porcentajes de recuperación de Cr(VI) y también para poder especiar el Cr(VI) y el Cr(III). Otro factor para tener en cuenta es lo estudiado por (James & Bartlett, 1983b), quienes establecen que la cantidad de cromo extraído se ve afectada por la cantidad de materia orgánica que posee el suelo y el pH utilizado durante los ensayos de adsorción.

3.3 Análisis de los resultados

Es bien conocido que el cromato (incluyendo cromato ácido) se adsorbe específicamente en superficies con grupos hidroxilo, principalmente Fe-OH y Al-OH, al igual que otros aniones similares como arseniato o fosfato (S. Fendorf et al., 1997; Rai et al., 1989). Esta adsorción procede por reacciones típicas de intercambio de ligandos del tipo mostrado en la ecuación (31):



donde M representa un átomo constitutivo del mineral, como Fe, Al, o en menor medida, Si. Esta conducta, como se ve, está favorecida a valores bajos de pH (Rai et al., 1989). Este comportamiento explica los resultados obtenidos, donde se observa una baja influencia del pH y fuerza iónica en la mayoría de los casos, excepto para pH = 5.0 e $I = 0.01$ M, donde el gran incremento sugiere una importante contribución electrostática, como queda dicho. Sin embargo, la retención por intercambio iónico puro debe ser descartada porque si así fuera se podría extraer una cantidad importante de cromato en los experimentos con fosfato y cloruro de potasio, pero esto no ocurre (Figura 34 y Figura 35). Debe concluirse entonces que el efecto electrostático resulta en una pequeña contribución a la energía libre de adsorción que lleva a un incremento de la cantidad de Cr(VI) adsorbida.

Las curvas de adsorción fueron ajustadas satisfactoriamente con la isoterma de Freundlich; la de Langmuir resultó menos adecuada ya que no es posible una determinación confiable de un valor de saturación, en concordancia con otras investigaciones (Fernández-Pazos et al., 2013).

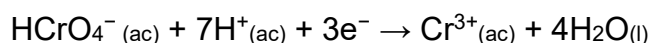
3.3.1 Influencia del pH

Como se ha mencionado anteriormente, el pH es un parámetro muy importante en el comportamiento de los metales en el suelo, a saber, la carga eléctrica presente en la superficie de la fase sólida del suelo determinará el número de sitios de adsorción disponibles para la interacción con especies iónicas. Un pH elevado incrementa las cargas negativas en el suelo y en el caso del Cr(III) promueve la forma de especies hidrolizadas, mientras que para el Cr(VI) promueve la especie con mayor carga negativa (Sposito, 1984).

El efecto del pH sobre la adsorción de iones metálicos resulta principalmente de cambios en la carga protónica neta de las partículas del suelo. Los grupos superficiales ionizables, principalmente Al-OH o Fe-OH, pueden protonarse a bajos pHs, adquiriendo carga positiva, o disociarse en el caso opuesto, tomando carga negativa. Es decir, que a medida que aumenta el pH, la carga neta protónica se hace más negativa, lo que produce un aumento de la atracción electrostática del adsorbente (suelo) por cationes metálicos (como sería Cr(III), con carga positiva)

(Alcântara & Camargo, 2001). Pero, en nuestro caso, las especies de cromo presentes son cromatos con carga negativa, por lo cual la adsorción disminuye cuando se aumenta el pH como se observa en la Figura 33 en donde a pH 5.0, y especialmente a fuerza iónica de 0.01 M, se obtuvo una mayor adsorción del Cr(VI) en el suelo, que a pH 9.0 a ambas fuerzas iónicas. Esto es consistente, además, con los resultados de otros investigadores (Tejada Tovar et al., 2015).

En cuanto a la reducción del Cr(VI) a Cr(III), se puede observar que también está influenciada por el pH, como es de esperar teniendo en cuenta la reducción del cromato como se mostró en la ecuación (22).



Dado el consumo de H^+ en la reacción, ésta será fuertemente influenciada por el pH. En efecto, se puede hacer una estimación utilizando la ecuación de Nernst considerando iguales concentraciones de HCrO_4^- y Cr^{3+} , y teniendo en cuenta que $E^0(\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}) = 1.37 \text{ V}$ a 25°C para pH 5 y $E^0(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 0.13 \text{ V}$ a 25°C para pH 9. Resulta que el potencial de reducción cae de 0.682 V a pH = 5.0 hasta 0.36 V a pH = 9.0, es decir que el cromato es mucho más estable frente a reductores a altos valores de pH, lo cual es consistente con lo expuesto por (James & Bartlett, 1983c). Por otra parte, la pequeña cantidad constante de Cr(III) hallada se puede adjudicar a que el suelo es aireado por ende el oxígeno actúa como un oxidante, que puede estar favoreciendo la oxidación del Cr(III) a Cr(VI), además como es sabido cuando un suelo es aireado no se espera una alta capacidad reductora. Por otra parte, tiene bajo contenido de materia orgánica (~1%), por lo que la capacidad reductora debería ser muy baja y saturar rápidamente. En suelos aerobios, los compuestos orgánicos fácilmente oxidables actúan como agentes reductores de Cr(VI) (pero pueden ser oxidados por el aire). Por otro lado, en condiciones anaeróbicas, el (Fe^{2+}) y el (S^{2-}) también pueden ser importantes. En ambos regímenes de aireación, un pH bajo del suelo favorece una rápida reducción (Bartlett y Kimble, 1976; Kamadaan y Doki, 1977). En nuestro caso el suelo utilizado, aunque es aireado, no posee suficiente cantidad de materia orgánica para obtener una mayor reducción del Cr(VI) a Cr(III).

Por otra parte, no hay evidencias de adsorción de Cr(III) en el suelo, porque a pH 9.0 no se observa reducción del Cr(VI) y a pH 5 los resultados, al menos a $I = 0.1 \text{ M}$, muestran adsorción similar (Figura 33). Esto es consistente con la constancia de la cantidad de Cr(III) hallada en solución a pH 5.0, y que a este pH los minerales más importantes en la interacción con el Cr (óxidos de Fe y Al) tienen carga positiva por lo que la adsorción de cationes se ve desfavorecida. Es posible que exista Cr(III) complejoado con materia orgánica; nuevamente, por la relativamente baja cantidad de materia orgánica esto no debería ser importante. En un estudio sobre la interacción de Cr(VI) con un suelo negro (*black soil*) (J. Zhang et al., 2019), se

observó reducción del Cr(VI) adsorbido y retención de Cr(III) en el suelo. Sin embargo, el suelo empleado tenía un alto contenido de materia orgánica (11.64 %) lo cual explica la mayor extensión de la reducción y la retención de Cr(III) que ocurre preferentemente por complejación con la materia orgánica (James & Bartlett, 1983a). En el presente caso el relativamente bajo contenido de materia orgánica (aproximadamente 1%) explica la escasa reducción de Cr(VI) y la falta de retención del Cr(III).

3.3.2 Influencia de la fuerza iónica

A pH 9.0, la escasa influencia de la fuerza iónica (ver Figura 27), sugiere que la adsorción es específica, y que hay una atenuación de la repulsión electrostática. A pH 5.0 el efecto electrostático es mucho más marcado (ver Figura 32), consistente con atracción entre el suelo positivo y el anión HCrO_4^- . Sin embargo, las extracciones (Figura 34 y Figura 35) sugieren también interacción fuerte (específica), que en este caso deben incluir una contribución electrostática a la energía libre de adsorción.

3.3.3 Discusión del ajuste

Se realizaron varios ajustes con los datos experimentales, utilizando primero la isoterma de Langmuir y luego la isoterma de Freundlich, para determinar cuál de las dos isotermas describía de mejor forma el proceso de adsorción. Obteniéndose que el modelo que mejor representó el proceso de adsorción es el propuesto por Freundlich, lo cual es consistente con que la superficie del suelo es heterogénea, y que presenta una adsorción en monocapa sin una distribución uniforme de energía o afinidad de adsorción sobre su superficie (Sun-Kou et al., 2014, J. Zhang et al., 2019).

(Cunha et al., 1994) llevaron a cabo experimentos de adsorción utilizando muestras superficiales y subsuperficiales de diferentes suelos, en los que evaluaron la idoneidad de diferentes isotermas para describir el comportamiento de la adsorción de zinc. Los autores encontraron que la isoterma de Freundlich (exponencial) era la que mejor se ajustaba a los datos, seguida de cerca por la isoterma de Langmuir lo cual es consistente con los resultados obtenidos. Por tanto, los resultados obtenidos por (Cunha et al., 1994), corroboran el uso del modelo de Freundlich para describir la adsorción de cromo en el suelo estudiado.

3.3.4 Importancia ambiental

Como se mencionó anteriormente de acuerdo con los resultados de los experimentos de extracción solo una pequeña fracción del cromo adsorbido es extraíble del suelo estudiado, indicando que la mayor parte no estaría biodisponible y que el suelo estudiado tiene la capacidad de retener la especie toxica Cr(VI). Esto

está en concordancia con el ya descubierto efecto de retención significativo que tiene el suelo en la migración del Cr(VI) hacia las aguas subterráneas, y los resultados de las investigaciones de (Mpouras et al., 2017; Xu et al., 2020). También se ha informado ampliamente que los aniones de Cr(VI) ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- y CrO_4^{2-}) tienden a unirse a minerales de suelo formando complejos de esfera interna (adsorción específica) o de esfera externa (adsorción no específica), además que la adsorción de Cr(VI) por el suelo está influenciada principalmente por la condición de pH, como lo vimos en los resultados obtenidos, y las especies de electrolitos, los minerales inorgánicos (p. ej., óxidos de hierro, óxidos de aluminio, óxidos de manganeso y arcilla) y las materias orgánicas (C. Zhang et al., 2015). Este resultado es importante ya que como es sabido, cuando un contaminante entra en el suelo puede ser neutralizado, degradado o adsorbido por procesos de adsorción específica, intercambio iónico, complejación o precipitado. Por tanto, el suelo puede actuar como filtro, reteniendo el contaminante, evitando que llegue a las aguas subterráneas y reduciendo también la incorporación por plantas y animales.

Por otra parte, también se tiene que el suelo a pH ácido tiene la capacidad de reducir el Cr(VI) a Cr(III) aunque, como se mencionó antes, esta reducción está limitada en el suelo estudiado aquí por el bajo porcentaje de materia orgánica del suelo y por la aeración que presenta. Sin embargo, el Cr(III) es considerablemente menos tóxico que el Cr(VI), por lo que también limita la peligrosidad.

Se espera que los resultados obtenidos aporten al conocimiento en el área de contaminación de suelos por metales traza y contribuyan a una mejor predicción del estado y movilidad de dichos contaminantes. Además, que también permitirá implementar mejores estrategias de remediación.

4. Conclusiones

Como se ha mencionado, el cromo es un elemento inofensivo en su estado elemental, pero en medio acuoso existe en sus estados de oxidación (III) y (VI), que son tóxicos para los organismos vivos (Owlad et al., 2010), mucho más el hexavalente, que además es el más móvil. En general los compuestos del cromo son contaminantes y se encuentran presentes en aguas y suelos, como resultado de las diferentes actividades industriales. En la actualidad existe un problema de contaminación del agua con metales pesados, incluyendo el bien conocido caso del Riachuelo (Defensor del Pueblo de la Nación, 2003) lo cual ha impulsado la búsqueda de técnicas y materiales respetuosos con el medio ambiente para eliminar dichos metales; existen diversas tecnologías disponibles para la remediación del cromo, pero ninguna es aplicable a todas las situaciones. Además, que también hay que tener en cuenta cuando hay contaminación del suelo por contacto o riego con aguas contaminadas, lo cual conlleva a un factor extra para tener en cuenta.

Los resultados de los experimentos son importantes ya que se encontró que solo una pequeña fracción de Cr(VI) adsorbido es extraíble del suelo pampeano estudiado. Esto sugiere que la mayor parte del Cr(VI) no estaría biodisponible, indicando una fuerte capacidad de retención de esta especie tóxica por parte del suelo investigado

Por otra parte, también se observa que a pH 5.0 el suelo tiene una baja capacidad reductora, ya que se obtuvo una ligera reducción del Cr(VI) a Cr(III), lo cual puede ser atribuible a que el suelo es aireado, por lo cual no se espera una alta capacidad reductora, y además tiene un bajo contenido de materia orgánica, lo cual también afecta la capacidad reductora del suelo. Sin embargo, el Cr(III) es considerablemente menos tóxico que el Cr(VI), por lo que también limita la peligrosidad.

En cuanto a la interacción del Cr(VI) con el suelo, los resultados son consistentes con interacciones esencialmente específicas, siendo que el Cr(VI) queda fuertemente adsorbido en el suelo. A pH 9.0 se observa una escasa influencia de la fuerza iónica y el efecto es de atenuación de la repulsión electrostática. A pH 5 se observa un fuerte efecto de la fuerza iónica, sugiriendo una contribución electrostática importante en las interacciones.

Por otra parte, el comportamiento experimental se describe satisfactoriamente por la isoterma de Freundlich.

Como perspectivas a futuro se propone realizar más experimentos de adsorción para profundizar sobre las diferencias observadas con la variación de la fuerza iónica a pH = 5.0, como también realizar otros experimentos de extracción de cromo adsorbido en el suelo, para dilucidar el estado del cromo en el mismo.

Bibliografía

- Acevedo Sandoval, O., Ortiz Hernández, E., Cruz Sánchez, M., & Cruz Chávez, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Lationamericana*, 22, 485–497.
- Alcântara, M. A. K. de, & Camargo, O. A. de. (2001). Isotermas de adsorção de Freundlich para o crômio (III) em Latossolos. *Scientia Agricola*, 58(3), 567–572. <https://doi.org/10.1590/S0103-90162001000300020>
- Alloway, B. J. (2013). *Heavy Metals and Metalloids as Micronutrients for Plants and Animals* (pp. 195–209). https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_7
- Amundson, R. (2014). Soil Formation. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 1–26). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00501-5>
- Anderson, R. A. (1997). Chromium as an Essential Nutrient for Humans. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 26(1), S35–S41. <https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1136>
- Aranovich, G. L., & Donohue, M. D. (1996). Universal Singularities of Multilayer Adsorption Isotherms and Determination of Surface Area of Adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 181(1), 313–318. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0383>
- Arauzo, M., Rivera, M., Valladolid, M., Noreña, C., & Cedenilla, O. (2003). Contaminación por cromo en el agua intersticial, en el agua del cauce y en los sedimentos del río Jarama. *Limnetica*, 22(4), 85–98.
- ATSDR. (2016). *Chromium-ToxFAQs™ CAS # 7440-47-3*. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/index.asp>.
- Barbalace Kenneth. (1995). *Periodic Table of Elements: Chromium*. <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/Cr.html>
- Bartlett, R., & James, B. (1996). Methods of soil analysis. Part 3 - chemical methods. *Chemistry, Environmental Science, Madison, WI, USA*(Chromium), 683–701.
- Battista, G., Comba, P., Orsi, D., Norpoth, K., & Maier, A. (1995). Nasal cancer in leather workers: an occupational disease. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 121(1), 1–6. <https://doi.org/10.1007/BF01202722>
- Bavaresco, J., FINK, J. R., Rodrigues, M. L. K., Gianello, C., Barrón, V., & Torrent, J. (2017). Chromium Adsorption in Different Mineralogical Fractions from Subtropical Soils. *Pedosphere*, 27(1), 106–111. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60300-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60300-X)

- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., & Boudot, J. P. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of The Total Environment*, 301(1–3), 251–261. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00298-X](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00298-X)
- Berger, A., & Frei, R. (2014). The fate of chromium during tropical weathering: A laterite profile from Central Madagascar. *Geoderma*, 213, 521–532. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.09.004>
- Bolaños Benitez, S. V. (2018). *Understanding of (bio)geochemical processes which control chromium release, speciation and isotopic fractionation in ultramafic environments impacted by mining activities* [Joint PhD degree in Environmental Technology]. Universite Paris-EST.
- Borggaard, O. K. (1982). The influence of iron oxides on the surface area of soil. *Soil Sci*, 33, 443–449.
- Bower, C. A., & Gschwend, F. B. (1952). Ethylene glycol retention by soils as a measure of surface area and interlayer swelling. *Soil Sci*, 16, 342–345.
- Brantley, S. L., & Mellott, N. P. (2000). Surface area and porosity of primary silicate minerals. *American Mineralogist*, 85(11–12), 1767–1783. <https://doi.org/10.2138/am-2000-11-1220>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Buol, S. W., Southard, R. J., Graham, R. C., & McDaniel, P. A. (1997). *Soil Genesis and Classification* (4th ed.). Iowa State University Press.
- C. Van den Berg, & S. Bruin. (1981). Water activity and its estimation in food Systems: theoretical aspects. In L.B. Rockland & G.F. Stewart (Eds.), *Water activity: Influences on food quality* (pp. 2–61). Academic Press.
- Cao, X., Guo, J., Mao, J., & Lan, Y. (2011). Adsorption and mobility of Cr(III)–organic acid complexes in soils. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1533–1538. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.076>
- Cao, X., Wang, S., Bi, R., Tian, S., Huo, Y., & Liu, J. (2019). Toxic effects of Cr(VI) on the bovine hemoglobin and human vascular endothelial cells: Molecular interaction and cell damage. *Chemosphere*, 222, 355–363. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.137>
- Carter, W., Dennis-Flagler, D., Drehobl, P., Gehle, K., Johnson, D., Ralph O'connor, M., Becker, C., Borak, J., Cannella, J., Goldstein, ; Bernard, Hall, A., Jackson, R. J., Wheeler, R., & Wummer, B. (2006). *ATSDR - CSEM - Chromium Toxicity: Environmental Medicine Case Study*. www.cdc.gov/atsdr/index.html

- Chebeir, M., Chen, G., & Liu, H. (2016). Emerging investigators series: frontier review: occurrence and speciation of chromium in drinking water distribution systems. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2(6), 906–914. <https://doi.org/10.1039/C6EW00214E>
- Choppala, G., Bolan, N., & Park, J. H. (2013). *Chromium Contamination and Its Risk Management in Complex Environmental Settings* (pp. 129–172). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407686-0.00002-6>
- Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Eaton, A. D. (1999). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th ed.). American Public Health Association.
- Clíavez Porras', Á., Rodríguez Oonzález, A., Fabián, ", & Oonzález Gómez, E. (2013). *Análisis de la Dinámica Biológica Presente en un Sistema Piloto de Lombricultura para el Manejo de Biosólidos Provenientes de Aguas Residuales*.
- Cooper, G. R. C. (2002). Oxidation and toxicity of chromium in ultramafic soils in Zimbabwe. *Applied Geochemistry*, 17(8), 981–986. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00014-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00014-8)
- Costamagna, C. A., Orellana Benítez, M. A., Benedetti, M., Lavado, R. S., & Molina, F. V. (2024). Arsenic(V) and vanadium(V) fractionation after its incorporation into a sandy loam soil from Pampas region, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment*, 197(1), 79. <https://doi.org/10.1007/s10661-024-13575-1>
- Covelo, E. F., Vega, F. A., & Andrade, M. L. (2008). Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2–3), 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.025>
- Cuberos, E., Rodríguez, A. I., & Prieto, E. (2009). Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembres en Bogotá, Colombia. *Revista de Salud Pública*, 11(2), 278–289. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0124-00642009000200012&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- Cunha, R. C. de A., Camargo, O. A., & Kinjo, T. (1994). Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em oxissolos, alfissolos e ultissolos. *Revista Brasileira de Ciência Do Solo*, 18, 15–20.
- Dai, R., Liu, J., Yu, C., Sun, R., Lan, Y., & Mao, J.-D. (2009). A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite). *Chemosphere*, 76(4), 536–541. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.03.009>

- Data Mexico. (2023). *Minerales de Cromo y sus Concentrados: Intercambio comercial, compras y ventas internacionales, mercado y especialización*. <https://www.economia.gob.mx/datamexico/es/profile/product/chromium-ores-and-concentrates>
- Dayan, A. D., & Paine, A. J. (2001). Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000. *Human & Experimental Toxicology*, 20(9), 439–451. <https://doi.org/10.1191/096032701682693062>
- Defensor del Pueblo de la Nación, A. V. L. B. C. de E. L. y S. D. A. de la ciudad de B. A. F. A. y R. N. F. C. P. C. U. T. N. (2003). *Informe Especial sobre la Cuenca Matanza-Riachuelo*. <https://www.dpn.gob.ar/articulo.php?id=1603&pagN=54>.
- Delahay, P. (1965). *Double layer and electrode kinetics*. New York, Interscience Publishers.
- Dimos, V., Haralambous, K. J., & Malamis, S. (2012). A Review on the Recent Studies for Chromium Species Adsorption on Raw and Modified Natural Minerals. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(19), 1977–2016. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.574102>
- Dong, H., Wei, G., Cao, T., Shao, B., Guan, X., & Strathmann, T. J. (2020). Insights into the Oxidation of Organic Cocontaminants during Cr(VI) Reduction by Sulfite: The Overlooked Significance of Cr(V). *Environmental Science & Technology*, 54(2), 1157–1166. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03356>
- Døssing, L. N., Dideriksen, K., Stipp, S. L. S., & Frei, R. (2011). Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron: A process of chromium isotope fractionation and its relevance to natural environments. *Chemical Geology*, 285(1–4), 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.04.005>
- Dubey, S., & Gopal, K. (2007). Adsorption of chromium(VI) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 145(3), 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.041>
- Duffus, J. H. (2005). Chemical speciation terminology: chromium chemistry and cancer. *Mineralogical Magazine*, 69(5), 557–562. <https://doi.org/10.1180/0026461056950270>
- Duffy, G., Maguire, I., Heery, B., Gers, P., Ducrée, J., & Regan, F. (2018). ChromiSense: A colourimetric lab-on-a-disc sensor for chromium speciation in water. *Talanta*, 178, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.066>

- Duval, M. E., Galantini, J. A., Martinez, J. M., Lopez, F. M., & Wall, L. G. (2015). *Evaluación de la calidad física de los suelos de la región pampeana: Efecto de las prácticas de manejo*. www.fao.org/prods/
- Egashira, R., Tanabe, S., & Habaki, H. (2012). Adsorption of heavy metals in mine wastewater by Mongolian natural zeolite. *Procedia Engineering*, 42, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.394>
- Elliott, H. A., & Huang, C. P. (1981). Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates. *Water Research*, 15(7), 849–855. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(81\)90139-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(81)90139-1)
- Emsley, J. (2003). *Nature's building blocks: an A - Z guide to the elements*. Oxford: Oxford University Press.
- EPA ORD NCEA Integrated Risk Information System, U. (1988). *Toxicological Review of Trivalent Chromium (CAS No. 16065-83-1)*. <http://www.epa.gov/iris>.
- Equipo editorial Etecé. (2021). *Contaminación del Suelo: Concepto, causas y consecuencias*. <https://concepto.de/contaminacion-del-suelo/>
- European Environment Agency. (2023, December 6). *Descripción general del Suelo*. <https://www.eea.europa.eu/en/topics/in-depth/soil>
- Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Olivi, L., Cognigni, A., Webb, S. M., Ambrosi, J.-P., Fritsch, E., Guyot, F., & Brown, Jr., G. E. (2009a). XANES Evidence for Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-Oxides in a Lateritic Regolith Developed on Serpentinized Ultramafic Rocks of New Caledonia. *Environmental Science & Technology*, 43(19), 7384–7390. <https://doi.org/10.1021/es900498r>
- Fandeur, D., Juillot, F., Morin, G., Olivi, L., Cognigni, A., Webb, S. M., Ambrosi, J.-P., Fritsch, E., Guyot, F., & Brown, Jr., G. E. (2009b). XANES Evidence for Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-Oxides in a Lateritic Regolith Developed on Serpentinized Ultramafic Rocks of New Caledonia. *Environmental Science & Technology*, 43(19), 7384–7390. <https://doi.org/10.1021/es900498r>
- FAO. (2021). *Standard operating procedure for soil pH determination*. <http://www.wipo.int/amc/en/mediation/rules>
- Fendorf, S. E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, 67(1–2), 55–71. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(94\)00062-F](https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)00062-F)
- Fendorf, S. E., & Zasoski, R. J. (1992). Chromium(III) oxidation by δ -manganese oxide (MnO₂). 1. Characterization. *Environmental Science & Technology*, 26(1), 79–85. <https://doi.org/10.1021/es00025a006>
- Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl, P., & Sparks, D. L. (1997). Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environmental Science & Technology*, 31(2), 315–320. <https://doi.org/10.1021/es950653t>

- Fernandez, R. (2024, March 13). *Cromo: principales países productores 2023*. <https://es.statista.com/estadisticas/1140148/paises-lideres-en-la-produccion-de-cromo-a-nivel-mundial/>
- Fernández-Pazos, M. T., Garrido-Rodríguez, B., Nóvoa-Muñoz, J. C., Arias-Estévez, M., Fernández-Sanjurjo, M. J., Núñez-Delgado, A., & Álvarez, E. (2013). Cr(VI) Adsorption and Desorption on Soils and Biosorbents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(1), 1366. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1366-3>
- Ferreira, A. S., Camargo, F. A. O., Tedesco, M. J., & Bissani, C. A. (2003). Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. *Revista Brasileira de Ciência Do Solo*, 27(4), 755–763. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832003000400020>
- Flores Velez, L. M. (1992). *Metodo de especiacion de Cromo (VI) y cromo (III) para extractos de suelo con alto contenido de materi a organica natural*. Universidad Nacional, Autónoma de Mexico.
- Frank, A. B., Klæbe, R. M., & Frei, R. (2019). Fractionation Behavior of Chromium Isotopes during the Sorption of Cr (VI) on Kaolin and its Implications for Using Black Shales as a Paleoredox Archive. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20(5), 2290–2302. <https://doi.org/10.1029/2019GC008284>
- Freundlich, H. (1926). *Colloid and Capillary Chemistry* (3°). E.P. Dutton and Company.
- Garnier, J., Quantin, C., Echevarria, G., & Becquer, T. (2009). Assessing chromate availability in tropical ultramafic soils using isotopic exchange kinetics. *Journal of Soils and Sediments*, 9(5), 468–475. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0062-4>
- Garnier, J., Quantin, C., Guimarães, E., Garg, V. K., Martins, E. S., & Becquer, T. (2009). Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelândia, Brazil. *Geoderma*, 151(3–4), 204–214. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.04.020>
- Garnier, J., Quantin, C., Guimarães, E. M., Vantelon, D., Montargès-Pelletier, E., & Becquer, T. (2013). Cr(VI) genesis and dynamics in Ferralsols developed from ultramafic rocks: The case of Niquelândia, Brazil. *Geoderma*, 193–194, 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.08.031>
- Ghosh, S., Mukherjee, S., Al-Hamdan, A. Z., & Reddy, K. R. (2013). Efficacy of Fine-Grained Soil as Landfill Liner Material for Containment of Chrome Tannery Sludge. *Geotechnical and Geological Engineering*, 31(2), 493–500. <https://doi.org/10.1007/s10706-012-9601-7>

- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755–765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
- Greenpeace. (2013). Análisis de Calidad del Agua Riachuelo 2008-2012. In *Greenpeace Argentina*.
- Hai, J., Liu, L., Tan, W., Hao, R., & Qiu, G. (2020). Catalytic oxidation and adsorption of Cr(III) on iron-manganese nodules under oxic conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122166>
- He, Z., Zhang, M., & Wilson, M. J. (2004). Distribution and Classification of Red Soils in China. In *The Red Soils of China* (pp. 29–33). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2138-1_3
- Heister, K. (2014). The measurement of the specific surface area of soils by gas and polar liquid adsorption methods—Limitations and potentials. *Geoderma*, 216, 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.015>
- Hiemenz, P., & Rajagopalan, R. (1997). *Principles of Colloid and Surface Chemistry* (Third Edition). Marcel Dekker, INC.
- Higuera, O., Hernandez, H., & Laverde, D. (2005). Reduccion del cromo contenido en efluentes liquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorcion-desorcion con algas marinas. *Sientia et Technica*.
- Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99(3–4), 225–243. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00071-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00071-9)
- Huang, L., Yu, C. H., Hopke, P. K., Shin, J. Y., & Fan, Z. (Tina). (2014). Trivalent chromium solubility and its influence on quantification of hexavalent chromium in ambient particulate matter using EPA method 6800. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 64(12), 1439–1445. <https://doi.org/10.1080/10962247.2014.951745>
- Iglesias, H. A., & Chirife, J. (1982). *Handbook of Food Isotherms* (B. Schweigert & J. Hawthorn, Eds.). AcademicPressINC.
- Imbellone, P. A., & Barbosa, O. A. (2020). *Soils and Volcanism* (1st ed.). Asociación Argentina de la Ciencias del Suelo.
- Iñiguez, A. M., & Scoppa, C. A. (1970). Clay Mineral in “Zonal” soils found between Parana and Salado rivers (Provincia de Buenos Aires). *Revista de Investigaciones Agropecuarias*, 7, 1–41.

- Instituto de Suelos-CIRN-INTA. (2023). *Cartas de Suelos República Argentina - Provincia de Buenos Aires*. Zenodo.
<https://zenodo.org/records/6353509#.YoeyejMLcd>
- International Chromium Development Association (ICDA). (2023). *What is chrome, where is it found and why is it important*. <https://www.icdacr.com/about-chrome/>
- James, B. R., & Bartlett, R. J. (1983a). Behavior of Chromium in Soils: V. Fate of Organically Complexed Cr(III) Added to Soil. *Journal of Environmental Quality*, 12(2), 169–172. <https://doi.org/10.2134/jeq1983.00472425001200020003x>
- James, B. R., & Bartlett, R. J. (1983b). Behavior of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms. *Journal of Environmental Quality*, 12(2), 177–181.
<https://doi.org/10.2134/jeq1983.00472425001200020005x>
- James, B. R., & Bartlett, R. J. (1983c). Behavior of Chromium in Soils: VII. Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms. *Journal of Environmental Quality*, 12(2), 177–181.
<https://doi.org/10.2134/jeq1983.00472425001200020005x>
- Jaroniec, M., & Marczewski, A. W. (1984). Physical adsorption of gases on energetically heterogeneous solids I. Generalized Langmuir equation and its energy distribution. *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly*, 115(8–9), 997–1012. <https://doi.org/10.1007/BF00798768>
- Kinniburgh, D. G. (1986). General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology*, 20(9), 895–904. <https://doi.org/10.1021/es00151a008>
- Kotaś, J., & Stasicka, Z. (2000). Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107(3), 263–283.
[https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00168-2)
- Kraemer, S. M. (2004). Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries*, 66(1), 3–18.
<https://doi.org/10.1007/s00027-003-0690-5>
- Kwak, S., Yoo, J.-C., Moon, D. H., & Baek, K. (2018). Role of clay minerals on reduction of Cr(VI). *Geoderma*, 312, 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.001>
- Langmuir, I. (1916). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Lauwerys, R. (2007). *Toxicologie Industrielle et Intoxications professionnelles* (5th ed.). Elsevier Masson.

- Leita, L., Margon, A., Pastrello, A., Arčon, I., Contin, M., & Mosetti, D. (2009). Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil. *Environmental Pollution*, 157(6), 1862–1866. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.01.020>
- Li, Z., Kirk Jones, H., Zhang, P., & Bowman, R. S. (2007). Chromate transport through columns packed with surfactant-modified zeolite/zero valent iron pellets. *Chemosphere*, 68(10), 1861–1866. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.011>
- Litter, M. I., Armienta, M. A., & Farias, S. S. (2009). *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos* (CYTED, Ed.; pp. 50–54). IBEROARSEN.
- Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M. (2018). Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of The Total Environment*, 633, 206–219. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.161>
- López-Luna, J., González-Chávez, M. C., Esparza-García, F. J., & Rodríguez-Vázquez, R. (2009). Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent chromium, using wheat, oat and sorghum plants. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 829–834. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.034>
- Marczewski, A. W., & Jaroniec, M. (1983). A new isotherm equation for single-solute adsorption from dilute solutions on energetically heterogeneous solids. *Monatshefte Fur Chemie - Chemical Monthly*, 114(6–7), 711–715. <https://doi.org/10.1007/BF01134184>
- Margenot, A. J., Calderón, F. J., Goyne, K. W., Mukome, F. N. D., & Parikh, S. J. (2017). IR Spectroscopy, Soil Analysis Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (pp. 448–454). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12170-5>
- Marrett, L. D., Hartge, P., & Meigs, J. W. (1986). Bladder cancer and occupational exposure to leather. *Occupational and Environmental Medicine*, 43(2), 96–100. <https://doi.org/10.1136/oem.43.2.96>
- McLean, J. E., & Bledsoe, B. E. (1992). *Ground Water Issue: Behavior of Metals in Soils*.
- Melgar Fiz, Á. (2010). *Adsorción de Hg(II) en disolución acuosa sobre materiales basados en TiO₂*. Universidad Rey Juan Carlos, Escuela superior de Ciencias Experimentales y Tecnología.
- Molina, F. V. (2013). *Soil Colloid: Properties and Ion Binding* (F. C. P. Boca Raton, Ed.). Surfactan Science Serie 156.

- Mpouras, T., Chrysochoou, M., & Dermatas, D. (2017). Investigation of hexavalent chromium sorption in serpentine sediments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 197, 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.12.009>
- Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in organic Chemistry*. (6th ed.). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9780470405840>
- Nelson, R. A., & Hendricks, S. B. (1943). Specific surface of some clay minerals, soils, and soil colloids. *Soils Sci*.
- Olivia Cañizares-villanueva, R. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. In *Revista Latinoamericana de Microbiología*.
- Orchiston, H. D. (1955). Adsorption of water vapor: III. Homoionic montmorillonites at 25°C. *Soil Sci*, 79, 71–78.
- Orellana, M. (2016). *Retención del Arsénico en suelos: Rol de la fracción mineral*. Universidad de Buenos Aires.
- Owlad, M., Aroua, M. K., & Wan Daud, W. M. A. (2010). Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine. *Bioresource Technology*, 101(14), 5098–5103. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.135>
- Oze, C., Bird, D. K., & Fendorf, S. (2007). Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(16), 6544–6549. <https://doi.org/10.1073/pnas.0701085104>
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D. K., & Coleman, R. G. (2004). Chromium Geochemistry of Serpentine Soils. *International Geology Review*, 46(2), 97–126. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.2.97>
- Papp, J. F., & Lipin, B. R. (2001). Chromium and Chromium Alloys. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0308181523051920.a01.pub2>
- Parsons, R. (1964). The description of adsorption at electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959), 7(2), 136–152. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(64\)85007-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(64)85007-5)
- Petigara, B. R., Blough, N. V., & Mignerey, A. C. (2002). Mechanisms of hydrogen peroxide decomposition in soils. *Environmental Science and Technology*, 36(4), 639–645. <https://doi.org/10.1021/es001726y>
- Pettine, M., D'Ottone, L., Campanella, L., Millero, F. J., & Passino, R. (1998). The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(9), 1509–1519. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00086-6)

- Poole Jr, C., & Owens, F. J. (2007). *Introducción a la nanotecnología*. Reverté S.A.
- Prasad, S., Yadav, K. K., Kumar, S., Gupta, N., Cabral-Pinto, M. M. S., Rezania, S., Radwan, N., & Alam, J. (2021). Chromium contamination and effect on environmental health and its remediation: A sustainable approaches. *Journal of Environmental Management*, 285, 112174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112174>
- Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J. H., & Berthelin, J. (2002). Redistribution of Metals in a New Caledonia Ferralsol After Microbial Weathering. *Soil Science Society of America Journal*, 66(6), 1797–1804. <https://doi.org/10.2136/sssaj2002.1797>
- Rai, D., Eary, L. E., & Zachara, J. M. (1989). Environmental chemistry of chromium. *Science of The Total Environment*, 86(1–2), 15–23. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90189-7](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90189-7)
- Ratto, S., Marceca, E., Moscatelli, G., Abbruzese, D., Bardi, H., Bossi, M., Bres, P., Cordón, G., Di Nano, M. P., Murrini, L., Potarsky, K., & Williams, F. (2004). Evaluación de la contaminación orgánica e inorgánica en un suelo aluvial de la costa del Riachuelo, Buenos Aires, Argentina. *Ecología Austral*, 14(2), 179–190. http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1667-782X2004000200009&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Rauch, J. N., & Pacyna, J. M. (2009). Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Global Biogeochemical Cycles*, 23(2). <https://doi.org/10.1029/2008GB003376>
- Robinson, W. O. (1927). *The determination of organic matter in soils by means of hydrogen peroxide* (Vol. 34). Journal of Agricultural Research.
- Rosales-Landeros, C., Barrera-Díaz, C. E., Bilyeu, B., Guerrero, V. V., & Núñez, F. U. (2013). A Review on Cr(VI) Adsorption Using Inorganic Materials. *American Journal of Analytical Chemistry*, 04(07), 8–16. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.47A002>
- Salem, F. Y., Parkerton, T. F., Lewis, R. V., Huang, J. H., & Dickson, K. L. (1989). Kinetics of chromium transformations in the environment. *Science of The Total Environment*, 86(1–2), 25–41. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90190-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90190-3)
- Sanchez, P. A. (2019). Mineralogy. In *Properties and Management of Soils in the Tropics* (pp. 196–209). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781316809785.010>
- Saputro, S., Yoshimura, K., Matsuoka, S., Takehara, K., Narsito, Aizawa, J., & Tennichi, Y. (2014). Speciation of dissolved chromium and the mechanisms

- controlling its concentration in natural water. *Chemical Geology*, 364, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.11.024>
- Schlegel, F. M. (1996). *Ecología y enseñanza rural : nociones ambientales básicas para profesores rurales y extensionistas*. (Chiappini Alicia & Schlegel Friedrich M., Eds.). FAO.
- Schofield, R. K., & Taylor, A. W. (1955). The Measurement of Soil pH. *Soil Science Society of America Journal*, 19(2), 164–167. <https://doi.org/10.2136/sssaj1955.03615995001900020013x>
- Shahid, M., Shamshad, S., Rafiq, M., Khalid, S., Bibi, I., Niazi, N. K., Dumat, C., & Rashid, M. I. (2017). Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system: A review. *Chemosphere*, 178, 513–533. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.074>
- SHANKER, A., CERVANTES, C., LOZATAVERA, H., & AVUDAINAYAGAM, S. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31(5), 739–753. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.02.003>
- Sharma, A., Kapoor, D., Wang, J., Shahzad, B., Kumar, V., Bali, A. S., Jasrotia, S., Zheng, B., Yuan, H., & Yan, D. (2020). Chromium Bioaccumulation and Its Impacts on Plants: An Overview. *Plants*, 9(1), 100. <https://doi.org/10.3390/plants9010100>
- Shuman, L. M. (2018). *Chemical Forms of Micronutrients in Soils* (pp. 113–144). <https://doi.org/10.2136/sssabookser4.2ed.c5>
- Sips, R. (1948). On the Structure of a Catalyst Surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490–495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
- Sparks, D. (2003). *Enviromental Soil Chemistry*.
- Sposito. (1984). *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Stefánsson, A., Gunnarsson, I., Kaasalainen, H., & Arnórsson, S. (2015). Chromium geochemistry and speciation in natural waters, Iceland. *Applied Geochemistry*, 62, 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.07.007>
- Stepniewska, Z., Bucior, K., & Bennicelli, R. P. (2004). The effects of MnO₂ on sorption and oxidation of Cr(III) by soils. *Geoderma*, 122(2–4), 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.015>
- Suarez, D. L., & Wood, J. D. (1984). Simultaneous determination of calcite surface area and content in soils. *Soil Sci*, 45, 1232–1235.
- Sun, S.-S., Ao, M., Geng, K.-R., Chen, J.-Q., Deng, T.-H.-B., Li, J.-J., Guan, Z.-T., Mo, B.-L., Liu, T., Yang, W.-J., Tang, Y.-T., & Qiu, R.-L. (2022). Enrichment and speciation of chromium during basalt weathering: Insights from variably

- weathered profiles in the Leizhou Peninsula, South China. *Science of The Total Environment*, 822, 153304.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153304>
- Sun-Kou, M. del R., Obregón-Valencia, D., Pinedo-Flores, Á., Paredes-Doig, A. L., & Aylas-Orejón, J. (2014). Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 80(4), 225–236.
http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2014000400002&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Tack, F. M. G. (2010). Trace Elements: General Soil Chemistry, Principles and Processes. In *Trace Elements in Soils* (pp. 9–37). Wiley.
<https://doi.org/10.1002/9781444319477.ch2>
- Tan, H., Wang, C., Zeng, G., Luo, Y., Li, H., & Xu, H. (2020). Bioreduction and biosorption of Cr(VI) by a novel *Bacillus* sp. CRB-B1 strain. *Journal of Hazardous Materials*, 386, 121628.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121628>
- Tchobanoglous, G., Burton, F., & Stensel, D. H. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse* (3rd ed.). Metcalf & Eddy Inc.
- Tejada Tovar, C., Villaloba Ortiz, A., & Ruiz Paternina, E. (2015). Cinética de adsorción de Cr(VI) usando biomasas residuales modificadas químicamente en sistemas por lotes y continuo. *ION*, 28(1), 29–41.
- Terzano, R., Spagnuolo, M., Vekemans, B., De Nolf, W., Janssens, K., Falkenberg, G., Fiore, S., & Ruggiero, P. (2007). Assessing the origin and fate of Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, and V in industrial polluted soil by combined microspectroscopic techniques and bulk extraction methods. *Environmental Science and Technology*, 41(19), 6762–6769. <https://doi.org/10.1021/es070260h>
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
https://doi.org/10.1021/AC50043A017/ASSET/AC50043A017.FP.PNG_V03
- Thomas, G. W. (2018). Soil pH and Soil Acidity. In D. L. Sparks (Ed.), *Methods of Soil Analysis* (pp. 475–490). <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.3.c16>
- Thomas Jefferson National Accelerator Facility. (n.d.). *It's Elemental - The Element Chromium*. Office of Science Education. Retrieved May 6, 2024, from <https://education.jlab.org/itselemental/ele024.html>
- Tóth, J. (1995). Uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Advances in Colloid and Interface Science*, 55, 1–239. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)00226-3](https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)00226-3)

- Traian, G. (2012). The influence of electrolyte solutions on soil pH measurements. *Revista de Chimie*. <https://www.researchgate.net/publication/287730351>
- TREBIEN, D. O. P., BORTOLON, L., TEDESCO, M. J., BISSANI, C. A., & CAMARGO, F. A. O. (2011). Environmental Factors Affecting Chromium-Manganese Oxidation-Reduction Reactions in Soil. *Pedosphere*, 21(1), 84–89. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(10\)60082-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(10)60082-3)
- UdDin, I., Bano, A., & Masood, S. (2015). Chromium toxicity tolerance of *Solanum nigrum* L. and *Parthenium hysterophorus* L. plants with reference to ion pattern, antioxidation activity and root exudation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113, 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.014>
- Universidad de Murcia. (2022). *La Edafosfera: El suelo como interfase*. https://www.um.es/sabio/docs-cmsweb/materias-may25-45/tema_6.pdf
- Villen-Guzman, M., Paz-Garcia, J. M., Rodriguez-Maroto, J. M., Garcia-Herruzo, F., Amaya-Santos, G., Gomez-Lahoz, C., & Vereda-Alonso, C. (2015). Scaling-up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil. *Electrochimica Acta*, 181, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.067>
- Wasi, S., Tabrez, S., & Ahmad, M. (2013). Toxicological effects of major environmental pollutants: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(3), 2585–2593. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2732-8>
- Weil, R. R., & Brady, N. C. (2017). *The Nature and Properties of Soils* (Global Edition, Ed.; 15th ed.). Pearson Education.
- Wilbur, S., Abadin, H., Fay, M., Yu, D., Tencza, B., Ingerman, L., Klotzbach, J., & James, S. (2012). *Toxicological Profile for Chromium*.
- Xia, S., Song, Z., Jeyakumar, P., Bolan, N., & Wang, H. (2020). Characteristics and applications of biochar for remediating Cr(VI)-contaminated soils and wastewater. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(6), 1543–1567. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00445-w>
- Xu, T., Nan, F., Jiang, X., Tang, Y., Zeng, Y., Zhang, W., & Shi, B. (2020). Effect of soil pH on the transport, fractionation, and oxidation of chromium(III). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 195, 110459. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110459>
- Young, S. D. (2013). *Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils* (B. Alloway, Ed.; pp. 51–95). https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7_3
- Yuan, L., Xu, X., Li, H., Wang, Q., Wang, N., & Yu, H. (2017). The influence of macroelements on energy consumption during periodic power electrokinetic

remediation of heavy metals contaminated black soil. *Electrochimica Acta*, 235, 604–612. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.142>

Zhang, C., Clark, G. J., Patti, A. F., Bolan, N., Cheng, M., Sale, P. W. G., & Tang, C. (2015). Contrasting effects of organic amendments on phytoextraction of heavy metals in a contaminated sediment. *Plant and Soil*, 397(1–2), 331–345. <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2615-1>

Zhang, J., Yin, H., Barnie, S., Wei, M., & Chen, H. (2019). Mechanism and modeling of hexavalent chromium interaction with a typical black soil: the importance of the relationship between adsorption and reduction. *RSC Advances*, 9(10), 5582–5591. <https://doi.org/10.1039/C8RA08154A>

Zheng, C., Yang, Z., Si, M., Zhu, F., Yang, W., Zhao, F., & Shi, Y. (2021). Application of biochars in the remediation of chromium contamination: Fabrication, mechanisms, and interfering species. *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124376. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124376>