



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

---

---

Instituto de Ciencias  
Centro de Agroecología

Maestría en Manejo Sostenible de Agroecosistemas

Adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en suelos de agroecosistemas de una  
zona de alta marginación: San Juan Amecac, Puebla

TESIS

Que para obtener el grado de

Maestra en Manejo Sostenible de Agroecosistemas

Presenta

Ing. KARLA FABIOLA QUIROZ ESTRADA

Director de Tesis

Dr. MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ ESPINOSA

Puebla, Pue.

Octubre, 2015



**BUAP**

La presente tesis, titulada: **Adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en suelos de agroecosistemas de una zona de alta marginación: San Juan Amecac, Puebla, México.** Realizada por la alumna **Ing. Quiroz Estrada Karla Fabiola**, bajo la dirección del Comité Tutorial indicado, ha sido aprobada por el mismo y aceptada como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN  
MANEJO SOSTENIBLE DE AGROECOSISTEMAS

COMITÉ TUTORAL:

DIRECTOR:

  
\_\_\_\_\_  
*Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa*

ASESOR EXTERNO

  
\_\_\_\_\_  
*Dr. Lucía López Reyes*

ASESOR:

  
\_\_\_\_\_  
*Dr. José Cinco Patrón Ibarra*

ASESOR:

  
\_\_\_\_\_  
*Dr. José Antonio Rivera Tapia*

REVISOR EXTERNO:

  
\_\_\_\_\_  
*Dra. Gabriela Pérez Osorio*

Puebla, Pue., Octubre de 2015.

Posgrado en Manejo Sostenible de Agroecosistemas  
Instituto de Ciencias (ICUAP)

Av. 14 Sur 6301 Edificio IC4,  
Ciudad Universitaria,  
Col. San Manuel, Puebla, Pue. C.P. 72570  
01 (222) 229 55 00 Ext. 7002  
masagro@correo.buap.mx

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres, *Verónica Estrada Quintero* y *Carlos Felipe Quiroz Alarcón* por creer siempre en mí, por apoyar mis decisiones fuesen errores o aciertos, por ser indiscutiblemente mi fortaleza y admiración.

A mi director de Tesis *Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa* por el apoyo, paciencia y dedicación brindada durante el desarrollo de este trabajo y los conocimientos compartidos.

A mis asesores de tesis *Dr. Antonio Rivera, Dra. Lucía López, Dr. Cinco Patrón* y *Gabriela Pérez* por las aportaciones, asesorías y revisiones que hicieron de ésta, una mejor investigación.

Al *Dr. Karim Sapag, Deisy Barrera* y *Jhonny Villarroel*, por el conocimiento y aportación realizada a este trabajo de investigación en la estancia realizada en San Luis, Argentina, además de la calidez con la que me recibieron.

A mis compañeritos de *laboratorio Andrés, Rodolfo, Sinuhé, Rocío* y *Ame*, por el tiempo, paciencia, chistes, experiencias de laboratorio y vida en el transcurso de este proyecto.

A mis amigos de vida *Arturo, Gwen, Pily, Iliana, Yari* y *Mauro* por todas las experiencias, consejos y apoyo, simplemente por estar conmigo para mí siempre.

# ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	3
ÍNDICE GENERAL.....	4
ÍNDICE DE CUADROS .....	6
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
RESUMEN.....	9
ABSTRACT .....	10
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	11
JUSTIFICACIÓN.....	12
OBJETIVOS .....	13
Objetivo general.....	13
Objetivos específicos .....	13
HIPÓTESIS .....	13
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO Y CONCEPTUAL .....	14
1.1. El suelo dentro de un agroecosistema.....	15
1.2. Composición y porosidad del suelo.....	19
1.3. El suelo como emisor y sumidero de CO <sub>2</sub> .....	21
1.4. Adsorción .....	23
1.4.1. Textura porosa de los materiales.....	26
1.4.2. Clasificación de las isotermas de adsorción .....	28
1.4.3. Modelo de adsorción de Freundlich y Langmuir.....	29
1.5. Cromatografía de gases .....	30
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.....	33
2.1. Muestreo .....	34
2.2. Análisis Generales.....	34
2.2.1. Análisis físicos y químicos .....	34
2.2.2. Análisis microbiológicos .....	38
2.3. Técnicas experimentales.....	39
2.3.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	39

2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS).....	41
2.3.3. Adsorción de N <sub>2</sub> .....	42
2.3.4. Cromatografía de Gases- Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	42
2.4. Teoría- Cálculos.....	46
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	48
3.1. Características físicas, químicas y microbiológicas .....	49
3.2. Identificación de fases cristalinas.....	53
3.3. Morfología superficial y composición química elemental .....	54
3.4. Propiedades de Textura .....	55
3.5. Adsorción de CO <sub>2</sub> .....	62
CONCLUSIONES.....	84
RECOMENDACIONES .....	85
AGRADECIMIENTOS.....	85
REFERENCIAS .....	86

## NDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Propiedades y procesos físicos e implicaciones en las funciones del suelo (Rattan y Lal, 2005).....	18
Cuadro 2. Clasificación de poros; W (nm) IUPAC. ....	27
Cuadro 3. Análisis físicos, químicos y biológicos en muestras de suelo de San Juan Amecac, Puebla,.....	52
Cuadro 4. Composición química porcentual de suelos de San Juan Amecac, Puebla. ....	55
Cuadro 5. Parámetros texturales de los suelos de San Juan Amecac, Puebla. ....	58
Cuadro 6. Valores obtenidos a partir de los ajustes lineales de la ecuación de Freundlich y Langmuir. ....	68
Cuadro 7. Parámetros termodinámicos de la adsorción de CO <sub>2</sub> . ....	70
Cuadro 8. Constantes de Freundlich y Langmuir para las muestras calcinadas. ....	81
Cuadro 9. Parámetros termodinámicos de la adsorción de CO <sub>2</sub> de las muestras calcinadas como adsorbentes. ....	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Componentes del suelo (Modificado de <a href="http://www.forest.ula.ve/~rubenhg/ecofisiologia/">http://www.forest.ula.ve/~rubenhg/ecofisiologia/</a> ).....	19
Figura 2. Representación del proceso de adsorción de CO <sub>2</sub> sobre estructura de caolinita. (Modificado de Wyckoff, 1963).....	24
Figura 3. Clasificación de las Isotermas de Adsorción recomendada por la IUPAC (Sing, 1985). .....	28
Figura 4. Diagrama de componentes de un cromatógrafo de gases. ....	31
Figura 5. Muestras secadas a la sombra por 7 días.....	35
Figura 6. Preparación de medios de cultivo de los análisis microbiológicos. ....	39
Figura 7. Equipo de Difracción de Rayos X, D8 DISCOVER.....	40
Figura 8. Equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL- JSM- 6610LV. ....	41
Figura 9. Cromatógrafo de gases GOW- MAC.....	43
Figura 10. Cromatograma de adsorción de CO <sub>2</sub> de la muestra SJA1 a 453 K. ....	44
Figura 11. Cultivo de bacterias totales de la muestra SJA1.....	49
Figura 12. a) Poblaciones microbianas de bacterias totales, Actinomicetos, <i>Azotobacter</i> spp. y Gram Negativas y b) Hongos totales de los suelos de San Juan Amecac, Puebla. 50	
Figura 13. Difracción de rayos de los suelos estudiados. Siendo: K=Caolinita - Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> , Q= Cuarzo - SiO <sub>2</sub> , A= Albita - Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ).....	53
Figura 14. Micrografía de suelo SJA4 a) Acercamiento de 5 µm b) Acercamiento a 10 µm. ....	54
Figura 15. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a condiciones estándar de presión y temperatura (STP) en suelos de San Juan Amecac, Puebla, México.....	56
Figura 16. Distribución del tamaño de poro de los suelos procedentes de San Juan Amecac, Puebla. a) Método BJH b) Estimación NLDFT. * Arcilla de referencia (Hernández <i>et al.</i> , 2003).....	60
Figura 17. Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 573 K. ....	62
Figura 18. Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 513 K. ....	63
Figura 19. Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 453 K. ....	63
Figura 20. Ajuste lineal de Freundlich de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 573 K.....	64
Figura 21. Ajuste lineal de Freundlich de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 513 K.....	65
Figura 22. Ajuste lineal de Freundlich de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 453 K.....	65
Figura 23. Ajuste lineal de Langmuir de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 573 K. ....	66
Figura 24. Ajuste lineal de Langmuir de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 513 K. ....	66

Figura 25. Ajuste lineal de Langmuir de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 453 K. ....	67
Figura 26. Calores isostéricos de adsorción de CO <sub>2</sub> de las muestras en estudio. ....	69
Figura 27. Isotermas de Adsorción de CO <sub>2</sub> a 473 K de las muestras tratadas térmicamente. ....	72
Figura 28. Isotermas de Adsorción de CO <sub>2</sub> A 498 K de las muestras tratadas térmicamente. ....	72
Figura 29. Isotermas de Adsorción de CO <sub>2</sub> A 523 K de las muestras tratadas térmicamente. ....	73
Figura 30. Isotermas de Adsorción de CO <sub>2</sub> A 548 K de las muestras tratadas térmicamente. ....	74
Figura 31. Isotermas de Adsorción de CO <sub>2</sub> A 573 K de las muestras tratadas térmicamente. ....	74
Figura 32. Ajuste lineal de Freundlich a 573 K de las muestras tratadas térmicamente. ...	75
Figura 33. Ajuste lineal de Freundlich a 543 K de las muestras tratadas térmicamente. ...	76
Figura 34. Ajuste lineal de Freundlich a 523 K de las muestras tratadas térmicamente. ...	76
Figura 35. Ajuste lineal de Freundlich a 498 K de las muestras tratadas térmicamente. ...	77
Figura 36. Ajuste lineal de Freundlich a 473 K de las muestras tratadas térmicamente. ...	77
Figura 37. Ajuste lineal de Langmuir a 573 K de las muestras tratadas térmicamente. ....	78
Figura 38. Ajuste lineal de Langmuir a 548 K de las muestras tratadas térmicamente. ....	78
Figura 39. Ajuste lineal de Langmuir a 523 K de las muestras tratadas térmicamente. ....	79
Figura 40. Ajuste lineal de Langmuir a 498 K de las muestras tratadas térmicamente. ....	79
Figura 41. Ajuste lineal de Langmuir a 473 K de las muestras tratadas térmicamente. ....	80
Figura 42. Calores isostéricos de adsorción de CO <sub>2</sub> de las muestras con tratamiento térmicos. ....	83

## RESUMEN

El CO<sub>2</sub> es el principal gas de efecto invernadero causante del calentamiento global el cual afecta directamente los procesos productivos en la agricultura, creando impactos significativos en su economía y forma de vida. La localidad de San Juan Amecac, Puebla, México, se encuentra clasificada como un sitio de alta marginación por las escasas oportunidades de desarrollo que sus habitantes poseen. Por lo cual el objetivo del presente estudio fue analizar los parámetros morfológicos y texturales de cuatro suelos (SJA1, SJA2, SJA3 y SJA4) a fin de conocer el potencial de sus recursos minerales y proponer posibles aplicaciones como la adsorción de CO<sub>2</sub>. La caracterización de los suelos se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Los valores de la superficie específica fueron determinados utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen total de poro fue obtenido mediante la regla de Gursvitch y la distribución de tamaño de poros fue estudiada por la aproximación de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y los funcionales de distribución de densidad no localizada (NLDFT). A partir de los resultados obtenidos se procedió a evaluar la adsorción de CO<sub>2</sub> mediante el método de cromatografía de gases. Se descartó la muestra SJA3 al ser un suelo poco consolidado que no se adapta a las condiciones experimentales de adsorción, se utilizó el modelo de adsorción de Freundlich y Langmuir para el tratamiento de los datos de las isotermas encontradas, además de determinar los parámetros termodinámicos de la adsorción. El suelo SJA4 posee la fase cristalina caolinita, una de las materias primas no metálicas, de mayor importancia y consumo industrial, con diámetros de poro bimodales de 1.04 y 3.7 nm estimados por BJH y 1.6 y 3.79 nm por la estimación NLDFT. En cuanto a la adsorción de CO<sub>2</sub> la muestra SJA1 denota una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> adsorbida en el intervalo de temperaturas de 453 a 573 K y la muestra SJA4 activada incrementa su capacidad de adsorción al ser tratada térmicamente.

## **ABSTRACT**

CO<sub>2</sub> is the principal greenhouse contributor to global warming which directly affects the production processes in agriculture, creating significant impacts on its economy and way of life, San Juan Amecac location is clasificated as a highly marginalized by the limited opportunities for development that its people have found. Therefore the object of this study was to analyze the morphological and textural parameters of four soils (SJA1, SJA2, SJA3 and SJA4) to know the potential of its mineral resources and to propose possible applications as the adsorption of CO<sub>2</sub>. The characterization was done by techniques X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and N<sub>2</sub> adsorption at 77 K. The specific surface values were determined using the Brunauer-Emmett-Teller (BET). The total pore volume was obtained by the Gursvitch rule and distribution of pore size was studied by the approximation Barrett-Joyner-Halenda of (BJH) and functional density distribution non-localized (NLDFT). From the results obtained we proceeded to evaluate the adsorption of CO<sub>2</sub> by the method of gas chromatography. The SJA3 sample being slightly consolidated soil that is not adapted to the experimental conditions of adsorption was discarded, the Freundlich adsorption model and Langmuir for treating found isotherm data were used in addition to determine the parameters thermodynamic adsorption. The soil SJA4 has the crystal phase kaolinite, one of the non-metallic materials, and most important industrial consumption, with bimodal pore diameters 1.04 and 3.7 nm estimated by BJH and 1.6 and 3.79 nm for the NLDFT estimate. The CO<sub>2</sub> adsorption shows that the soil SJA1 denotes higher amount of CO<sub>2</sub> adsorbed on the temperature range of 453-573 K, and the sample SJA4 activated increases its adsorption capacity to be treated thermally.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Para caracterizar la estructura edáfica se pueden utilizar parámetros morfológicos y físicos. La morfología se expresa a través de la distribución de poros por tamaño. Un cambio estructural implica un aumento en la densidad aparente. Esta consolidación antropogénica ocurre con el tráfico, pisoteo y laboreo de suelos y su magnitud depende de la cantidad, oportunidad y frecuencia de cargas a las cuales ha sido sometido un suelo y se refleja en un cambio de la morfología del espacio poroso (Elies, 1995).

La menor o mayor aptitud de un suelo como medio y soporte para el crecimiento vegetal depende, por una parte, de la relación (volumétrica) entre las tres fases (mineral, líquida y gaseosa) y por otra, de la interacción entre las mismas que produce reacciones de solubilización y adsorción. La relación entre las fases, es decir el % de volumen total que ocupa cada una de ellas, determina la disponibilidad de agua y aire para las raíces (Rouquerol *et al.*, 1999).

El área de superficie específica y el volumen de tamaño de poro están relacionados con la disponibilidad de agua en el suelo para los cultivos, siendo este un factor determinante en el desarrollo de las plantas, estas propiedades pueden ser modificadas por el manejo que se le da al suelo. La combinación de los métodos de adsorción de  $N_2$  y cromatografía de gases, son herramientas muy poderosas para estudiar y evaluar el grado de adsorción/interacción entre distintos adsorbatos y el suelo (López *et al.*, 2012).

Por lo anterior, se realizaron los estudios de adsorción de  $N_2$  y  $CO_2$  en los suelos a fin de conocer el comportamiento de cada uno respecto a la cantidad de materia orgánica (MO) que se encuentra en cada uno de los agroecosistemas estudiados.

## JUSTIFICACIÓN

El estado de Puebla, ocupa el quinto lugar a nivel Nacional en marginación, la localidad de San Juan Amecac, Puebla, con un total aproximado de 3956 habitantes es considerado de acuerdo a la CONAPO (2010) con grado de alta marginación. Entre sus recursos naturales existen pequeñas áreas de pinos y encinos, además de yacimientos de barro, que no son explotados a su mayor capacidad, su principal actividad económica es la agricultura de temporal con producción de amaranto, chíca, frijol, maíz blanco y sorgo de grano, y la alfarería como actividad secundaria. Sin embargo la pérdida de fertilidad de los suelos por el manejo intensivo y el encarecimiento de los insumos en los cultivos fue obligando a una parte de los habitantes de las comunidades a emigrar a los Estados Unidos de Norteamérica dejando grandes extensiones de tierra en condiciones de abandono.

El estudio del comportamiento del suelo en cuanto a sus propiedades físicas, químicas y microbiológicas en esta localidad es importante para poder determinar la relación entre estas en los distintos suelos de acuerdo con el manejo que se le da, lo que puede ser un indicador de la disponibilidad de agua y nutrientes, la determinación de las fases cristalinas del suelo y el contenido de arcillas, para la posible utilización sustentable de esta materia prima en actividades productivas o procesos de adsorción de CO<sub>2</sub> y reciclamiento de carbono en el suelo,

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Evaluar la relación entre la cantidad de materia orgánica (MO) y la adsorción de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, en cuatro agroecosistemas con diferentes manejos al estudiar las relaciones entre las propiedades texturales del suelo.

### **Objetivos específicos**

- Efectuar el muestreo en cuatro agroecosistemas en la localidad de San Juan Amecac del municipio de Atzizihuacán, Puebla, México.
- Analizar las poblaciones microbianas correspondientes a bacterias totales, actinomicetos, bacterias Gram negativas, Azotobacterias y hongos.
- Caracterizar los suelos de esta zona por medio de las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS), Difracción de Rayos X (DRX) y Cromatografía de gases-masas (CG-MS).
- Determinar los parámetros de textura, densidad real, pH, N total, relación C/N, carbono orgánico total (COT) y materia orgánica (MO) de los suelos.
- Realizar los estudios de adsorción de CO<sub>2</sub> a temperaturas mayores a 423 K en condiciones dinámicas y de N<sub>2</sub> a 77 K en condiciones estáticas.

## **HIPÓTESIS**

El N<sub>2</sub> es adsorbido en el área externa de las partículas del suelo mientras que el CO<sub>2</sub> tiene una gran afinidad hacia ciertos dominios de materia orgánica (MO).

# **CAPÍTULO I.**

## **MARCO**

### **TEÓRICO Y**

#### **CONCEPTUAL**

## **1.1. El suelo dentro de un agroecosistema**

La agricultura del futuro debe ser tanto sostenible como altamente productiva si se desea producir alimentos para una creciente población humana. Estos retos significan que no podemos simplemente abandonar completamente las prácticas convencionales y retornar a las prácticas tradicionales indígenas. Se sugiere que una agricultura sostenible debe de tener el mínimo efecto negativo en el ambiente y no liberar sustancias tóxicas o dañinas a la atmósfera y el agua superficial o subterránea (Gliessman, 1998).

La Agroecología es el estudio de las interacciones entre la agronomía y la ecología. Esta es definida como el estudio y la aplicación de principios ecológicos al manejo de los agroecosistemas (Rattan y Lal, 2005). Hernández X. (1977) fue el pionero en introducir el concepto en las investigaciones mexicanas; así define a un agroecosistema como un ecosistema modificado en menor o mayor grado por el hombre para la utilización de los recursos naturales en los procesos de producción agrícola. En este contexto, por lo tanto, la agricultura es meramente una manipulación antropogénica del ciclo del carbono a través de la fijación, emisión y transferencia de la energía y el carbono.

Un agroecosistema se define como un ecosistema modificado por el hombre que interactúa con factores socioeconómicos y tecnológicos para la utilización de los recursos naturales con fines de producción para la obtención de alimento y servicios en beneficio del hombre (Ruiz, 1995). La sostenibilidad agrícola ha cobrado especial interés en los últimos años ya que este tipo de manejo de los agroecosistemas repercute en beneficios para el hombre así como para el balance ecológico y agroecológico. Sin embargo, para fortalecer los sistemas agrícolas sostenibles se requiere del conocimiento fundamental de los diversos componentes que lo integran y que pueden ser determinantes en la funcionalidad de los mismos (Ferrera y Alarcón, 2001).

El suelo es un subsistema fundamental del ecosistema con características físicas, químicas y biológicas decisivas en su fertilidad, que a su vez determinan sus propiedades y los cambios que ocurren a través del tiempo, así como la influencia por efecto del cambio de uso del suelo. El uso intensivo de los suelos provoca cambios en sus propiedades físicas, químicas y biológicas, lo que llega a afectar la capacidad productiva a través de su influencia sobre la vegetación y tipos de usos posibles en la agricultura (Núñez, 2006). La calidad del suelo juega un papel importante en la manipulación antropogénica del ciclo del carbono. Específicamente, la calidad física del suelo, es directamente relacionada con las propiedades y procesos físicos que ocurren en él, la cual afecta la productividad agronómica a través de fuertes influencias sobre el crecimiento de las plantas (Rattan y Lal, 2005).

La preocupación por la calidad del suelo ha existido siempre y el concepto fue equiparado con el de productividad agrícola por la poca diferenciación que se hacía entre tierras y el suelo. Tierras de buena calidad eran aquéllas que permitían maximizar la producción y minimizar la erosión (Bautista *et al.*, 2004).

Los procesos que ocurren en el suelo de un agroecosistema constituyen la base de muchos procesos asociados con cultivos, malezas, plagas y enfermedades. Los procesos hídricos químicos y bióticos del suelo interactúan entre sí y forman una unidad que puede ser denominada “sistema de suelo”. En relación con el agroecosistema esta unidad es un subsistema (Hart, 1985).

Uno de los mayores sumideros de carbono orgánico en la escala global es la materia orgánica almacenada en los suelos. La estabilización de la materia orgánica del suelo ha recibido un gran interés debido a su importancia en el ciclo global del carbono. La porción de superficies minerales se considera que es el mecanismo más eficaz que protege la materia orgánica del suelo contra la biodegradación microbiana. La sorción está influenciada por las propiedades químicas de los minerales, principalmente la química de la superficie, que incluye la estructura de la superficie del mineral, y también está influenciada por las

propiedades físicas, por ejemplo, la superficie específica y la porosidad (Ganter, 2007).

Determinar la porción de los componentes sólidos suministra datos de las propiedades agrícolas de los suelos para el mantenimiento de los cultivos, por su interacción con los nutrimentos los cuales están relacionados con los espacios porosos del mismo (Vargas-Rodríguez *et al.*, 2008; López *et al.*, 2012).

La aplicación de la física del suelo juega un papel crucial en la mejora de la calidad química y biológica de este y en el manejo sustentable de los recursos naturales. Los fertilizantes, enmiendas y pesticidas pueden ser lixiviados, lavados o volatilizados produciendo contaminación del ambiente bajo condiciones físicas del suelo adversas. El uso eficiente del agua y nutriente depende en un nivel óptimo de las propiedades y procesos físicos del suelo que intervienen en diferentes funciones de este (Cuadro 1) (Rattan y Lal, 2005).

La interacción entre los suelos y la comunidad biótica de cultivos, malezas, plagas y enfermedades está fuertemente interrelacionada. Un sistema de suelos es un conjunto de componentes que interactúan para dar al sistema características de estructura y función de un sistema de suelo, puede servir de base para el diseño de estrategias de manejo.

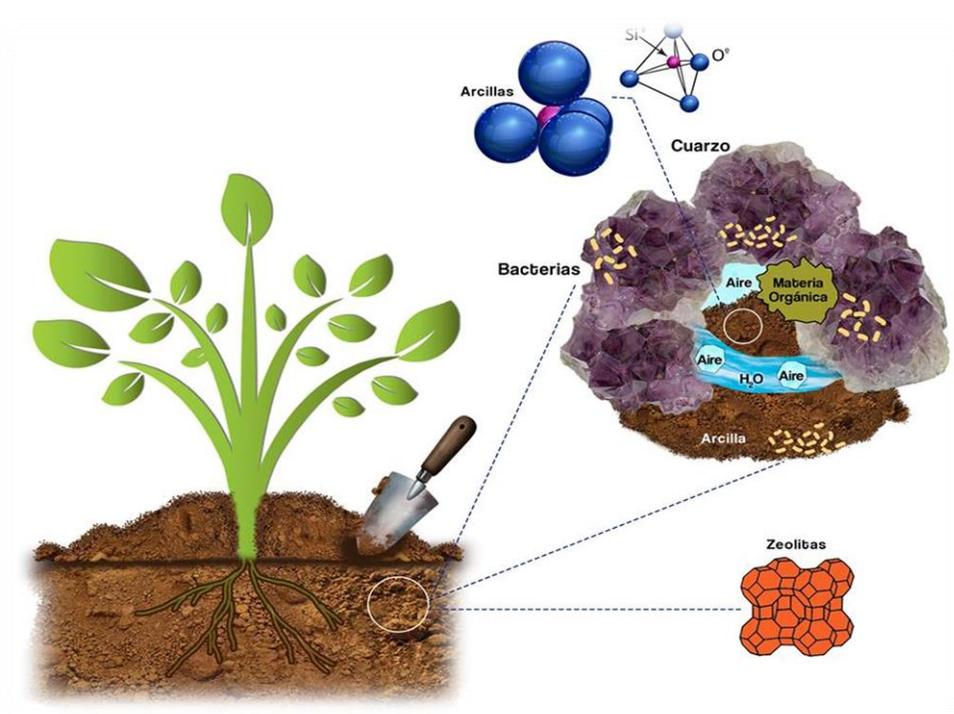
Quizás la definición más completa de la estructura del suelo es aquella que combina aspectos pedológicos y edafológicos y toma un enfoque holístico o un enfoque ecológico de la estructura del suelo. Al hacerlo así, la estructura del suelo se refiere a tamaño, forma, y la fuerza de los agregados y poros, la capacidad de los poros para retener y transmitir fluidos y materiales disueltos y en suspensión, y la capacidad para apoyar el crecimiento vigoroso de las raíces y el desarrollo.

**Cuadro 1.** Propiedades y procesos físicos e implicaciones en las funciones del suelo (Rattan y Lal, 2005).

<b>Proceso</b>	<b>Propiedades</b>	<b>Funciones del suelo</b>
Funciones agrícolas		
<b>Compactación</b>	Densidad aparente, porosidad, distribución del tamaño de partícula, estructura del suelo.	Crecimiento de las plantas, retención de agua y nutrientes por las plantas.
<b>Erosión</b>	Estabilidad estructural, erodibilidad, tamaño de partícula, infiltración y conductividad eléctrica.	Crecimiento de las plantas, retención de agua y nutrientes por las plantas, aireación.
<b>Movimiento del agua</b>	Conductividad hidráulica, distribución de tamaño de poro, tortuosidad.	Viabilidad del agua para las plantas, transporte químico.
<b>Aireación</b>	Porosidad, distribución de tamaño de poro, estructura del suelo, gradiente de concentración, coeficiente de difusión.	Respiración del suelo y las plantas, crecimiento de raíces.
<b>Transferencia de calor</b>	Conductividad térmica, cantidad de humedad del suelo.	Crecimiento de raíces, actividad microbiana, retención de agua y nutrientes.
Funciones de ingeniería		
<b>Sedimentación</b>	Distribución de tamaño de partícula, dispersibilidad.	Filtración, Calidad del agua,
<b>Hundimiento</b>	Contenido del agua en el suelo, porosidad.	Capacidad de soporte y transitabilidad del agua.
<b>Movimiento del Agua</b>	Conductividad hidráulica, porosidad.	Drenaje, Filtración, Drenaje de eliminación de residuos.
<b>Compactación</b>	Compactibilidad, estructura.	Fuerza de fundición.
Funciones Ambientales		
<b>Absorción /Adsorción</b>	Distribución de tamaño de partícula, área superficial, densidad de carga.	Filtración, Regulación de la calidad del agua, depósito de basura.
<b>Difusión /Aireación</b>	Porosidad total y aireación, tortuosidad, gradiente de concentración.	Emisión de gases del suelo a la atmósfera.

## 1.2. Composición y porosidad del suelo

El suelo puede definirse como un sistema natural desarrollado a partir de una mezcla de minerales y restos orgánicos bajo la influencia del clima y del medio biológico, se diferencia en horizontes y suministra, en parte, los nutrimentos y el sostén que necesitan las plantas (Fassbender, 1987). El suelo no es más que la interfase entre la litosfera y la atmósfera, que conforma una capa más o menos porosa y permeable, caracterizada por una fase sólida y una fase fluida (Dómenech y Peral., 2006). Posee cuatro componentes principales: minerales, materia orgánica, aire y agua (Figura 1). La fase sólida (mineral y orgánica) ocupa generalmente hasta el 50 % de su volumen total. El resto lo ocupan la fase líquida (agua) y la fase gaseosa (aire), las que mantienen una proporción complementaria al llenar los poros que se originan entre los agregados y las partículas de la fase sólida. La proporción de la materia orgánica dentro de la fase sólida varía entre los suelos (Fassbender, 1987).



**Figura 1.** Componentes del suelo (Modificado de <http://www.forest.ula.ve/~rubenhg/ecofisiologia/>).

El crecimiento de las plantas, del que depende su producción económica, está determinado por factores atmosféricos, biológicos y edáficos. Estos últimos son físicos y químicos, siendo las propiedades físicas del suelo las que determinan el crecimiento radicular y la dinámica del aire y del agua. Estas propiedades del suelo, están determinadas por las características cuantitativas y cualitativas del espacio del suelo no ocupado por sólidos, denominado espacio poroso (Rucks *et al.*, 2004).

La porosidad del suelo, es un parámetro relacionado con el almacenamiento y la disponibilidad de agua de la planta. La porosidad y tamaño de poro se consideran como factores estructurales relacionados con las propiedades térmicas del suelo. El área de superficie se utiliza ampliamente en la interpretación de las características físicas del suelo, se ha relacionado con el contenido de arcilla y agua, la mineralogía de las arcillas, y la capacidad de intercambio catiónico del suelo (Antilen *et al.*, 2004).

Los mesoporos actúan como un sistema de transporte por lo que la mesoporosidad del suelo cobra un especial interés ya que regula la accesibilidad a los microporos. La porción micro y macroporosa del suelo afecta la capacidad de retención del agua y a mayor microporosidad mayor es la resistencia a la evaporación y filtración del agua.

La porosidad, es la entidad funcional de la estructura del suelo ya que se vuelve disfuncional tan pronto como se pierden sus poros y su continuidad en el perfil del suelo y a la atmósfera. La caracterización estructural del suelo no puede ser completa sin evaluación de su porosidad y distribución de poros de tamaño. Debido a que los agregados son muy dinámicos y transitorios, que varían en el tiempo y el espacio, su estudio es muy complejo ya que estos gobiernan la esencia de los procesos biológicos que sustentan la vida y los procesos físicos bioquímicos que determinan la calidad del ambiente. Es esta complejidad la que conduce a una amplia gama de terminología, por ejemplo, la porosidad, forma de los poros, el espacio de poro, tamaño de poro distribución, huecos, textura, canales, macroporos, grietas, fisuras, fracturas, y así sucesivamente. Por lo tanto,

para la comprensión de esta complejidad es importante entender la estructura del suelo (Lal y Shukla., 2005).

### **1.3. El suelo como emisor y sumidero de CO<sub>2</sub>**

La mayor parte de la biomasa contenida en el material vegetal vivo se transfiere a depósitos de materia orgánica muerta, por ejemplo, madera y hojarasca. Parte de ella se descompone rápidamente y devuelve el carbono a la atmósfera, sin embargo hay otra parte retenida durante meses, incluso años o décadas. El uso y el manejo de las tierras repercuten sobre las existencias de carbono en la materia orgánica muerta, al tener su efecto sobre la velocidad de descomposición y sobre el ingreso de detrito fresco (Ríos *et al.*, 2011).

El efecto invernadero acelerado es causado por la emisión de gases traza del suelo a la atmósfera. Los gases contaminantes más importantes emitidos a partir del suelo son el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). El ritmo y la cantidad de su emisión dependen de las propiedades físicas del suelo y procesos (por ejemplo, de aireación y anaerobiosis) (Lal y Shukla., 2005).

El cambio climático ha sido observado en muchas partes del mundo por el aumento en la temperatura media global, la lluvia es cada vez más variable, los eventos extremos (por ejemplo, inundaciones y sequías) son cada vez más frecuentes e intensos, y el nivel del mar está aumentando. Existe una reducción en la producción agrícola debido a las lluvias poco fiables, lo que podría a su vez conducir a más hambre y pobreza que podría ser una causa importante de la migración.

A escala mundial, el sector agrícola produce sólo una quinta parte de los gases con efecto invernadero que provocan el calentamiento global siendo el causante del 50 al 70% de las emisiones de metano (CH<sub>4</sub>) y de óxido nítrico (N<sub>2</sub>O) (Cole, 1996; Ordóñez, 2008). La conversión de ecosistemas naturales en agroecosistemas constituye la fuente principal de emisiones de CO<sub>2</sub>, no solo por

la pérdida de la biomasa de las plantas, sino también por el aumento de la descomposición de la materia orgánica del suelo. Se estima que las emisiones de CO<sub>2</sub> del sector agrícola representan del 21% al 25% del total (Ríos *et al.*, 2011). De estos gases, el CO<sub>2</sub> cobra especial relevancia por su efecto sobre las condiciones climáticas del planeta debido a que es un gas de larga permanencia. Así, por ejemplo, del CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera, sobre el 50% tardará 30 años en desaparecer, un 30% permanecerá varios siglos y el 20% restante durará varios millares de años (Solomon *et al.*, 2007).

La agricultura no solo contribuye al calentamiento global, sino que en gran medida es afectada por él. El aumento del calentamiento global desplazará las zonas cultivables hacia los polos. El crecimiento, el cultivo y la producción de plantas peligrarán como consecuencia de los cambios en la distribución de las lluvias y en la composición química de la atmósfera, así como por el incremento de la radiación de los rayos ultravioleta (Ríos *et al.*, 2011).

Las emisiones o sumideros (mecanismos que retiran gases de la atmósfera) de CO<sub>2</sub> por suelos incluyen: 1) cambios en el carbón almacenado en el suelo y restos orgánicos en suelos minerales debido a cambios en el uso de suelo, 2) emisiones de CO<sub>2</sub> a partir de suelos orgánicos convertidos a la agricultura o plantaciones silvícolas, y 3) emisiones de CO<sub>2</sub> a partir de cal a suelos agrícolas. Las emisiones tardías de CO<sub>2</sub> corresponden a la degradación paulatina de restos de biomasa aérea que no fueron quemados durante la conversión de bosques o matorrales a pastizales o cultivos. Este material se degrada paulatinamente en aproximadamente 10 años. Las emisiones de CO<sub>2</sub> por conversión directa de bosques o selvas corresponden a la quema en el sitio o como leña de parte de la biomasa aérea siendo convertida a pastizales o cultivos (Martínez y Fernández, 2004).

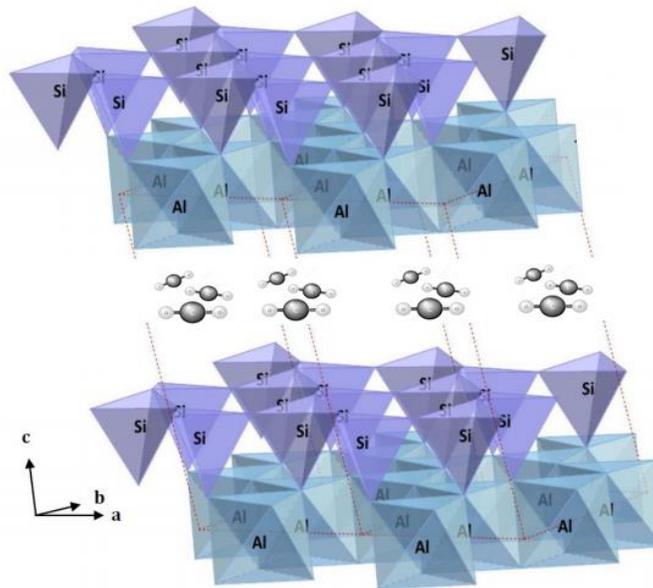
La menor disponibilidad de contaminantes orgánicos para el tratamiento químico o biológico se suele atribuir a la retención en las partículas del suelo, especialmente en materia orgánica del suelo (MO) (Ravikovitch *et al.*, 2005). La adsorción de contaminantes por los suelos y sedimentos se caracteriza por ser un fenómeno de

múltiples reacciones. El enfoque se basa en la observación de que la mayoría de los suelos y sedimentos naturales son intrínsecamente heterogéneos incluso a la escala microscópica; es decir, son variables en composición y estructura a ambas escalas entre partículas e intrapartícula (Walter *et al.*, 1992). La adsorción ideal de moléculas en sistemas porosos depende del carácter de sus poros con relación a su forma, tamaño y naturaleza química (Hernández *et al.*, 2009). Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar o adsorber, en su superficie, moléculas, átomos o iones que se encuentren cercanos a él. En la interfase gas-sólido es ampliamente difundido el uso de isotermas para la determinación de variables que miden la capacidad de adsorción del sustrato (adsorbato) sobre el adsorbente (López *et al.*, 2012).

#### **1.4. Adsorción**

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), la textura se define como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas (Sing, 1985).

Cuando la superficie sólida entra en contacto con un gas o un líquido, la concentración del mismo en la superficie del sólido siempre es mayor que en el seno de la fase fluida. Este proceso se denomina adsorción (Figura 2). La sustancia adsorbida recibe el nombre de adsorbato y la sustancia en la que se adsorbe, adsorbente. La adsorción es un proceso exotérmico. En función de la magnitud de las fuerzas de interacción entre el sólido y las moléculas de gas que ven de esta forma modificada su energía potencial en función de la proximidad al sólido, se distingue entre adsorción física o fisisorción, y adsorción química o quimisorción (Bansal, 2005).



**Figura 2.** Representación del proceso de adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre estructura de caolinita. (Modificado de Wyckoff, 1963).

La *adsorción física* se caracteriza por interacciones débiles, tipo Van der Waals, con distribuciones electrostáticas de naturaleza polar según la naturaleza del sólido y del adsorbato. La fisisorción no tiene energía de activación debido a que se trata de un proceso físico, por lo que la velocidad de adsorción es muy rápida, incluso a temperaturas bajas, excepto el caso de adsorción en materiales microporosos donde puede estar retardada por la lenta difusión del adsorbato (Bansal, 2005).

La *quimisorción*, sin embargo, implica una reacción química por lo que la unión adsorbato-adsorbente es mucho más fuerte. Mientras el calor de adsorción de la fisisorción no excede valores de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , la quimisorción alcanza valores de entre  $40$  y  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La quimisorción tiene energía de activación, por lo que la velocidad de adsorción puede ser más lenta y depende de la temperatura de adsorción.

Las características más distintivas entre ambos procesos pueden resumirse en las siguientes:

a. La Fisisorción es un fenómeno general con un grado relativamente bajo de especificidad.

b. Las moléculas quimisorbidas están vinculadas a las partes reactivas de la superficie y la adsorción se limita necesariamente a una monocapa. A bajas presiones relativas, fisisorción generalmente se produce en una multicapa.

c. Una molécula fisisorbida mantiene su identidad y en la desorción vuelve a la fase fluida en su forma original. Si una molécula quimisorbida se somete a reacción o a disociación, esta pierde su identidad y no puede recuperarse en la desorción.

d. La energía de quimisorción es del mismo orden de magnitud que el cambio de energía en una reacción química comparable. La fisisorción es siempre exotérmica, pero la energía involucrada no es mucho más grande que la energía de condensación de la adsorción. Sin embargo, se mejora apreciablemente cuando la fisisorción tiene lugar en poros muy estrechos.

e. La energía de activación es a menudo implicada en procesos de quimisorción y a baja temperatura el sistema no puede tener suficiente energía térmica para llegar al equilibrio termodinámico. Los sistemas de fisisorción generalmente alcanzan el equilibrio con bastante rapidez, pero el equilibrio puede ser lento si el proceso de transporte es determinante de la velocidad (Rouquerol *et al.*, 2014).

El tipo de adsorción dependerá de la naturaleza del adsorbato y del adsorbente, la reactividad de la superficie y la temperatura de adsorción. Cuando no se tiene certeza del tipo de adsorción involucrada en el proceso, o en casos donde tanto fisisorción como quimisorción tienen lugar en cantidades apreciables, se recomienda utilizar el término de *sorción* (Bansal, 2005).

Cuando una superficie sólida se pone en contacto con un gas, las moléculas del gas colisionan con la superficie del sólido, de modo que algunas son adsorbidas. Al inicio del contacto, la superficie del sólido está libre, por lo que la velocidad de adsorción es rápida, pero a medida que se recubre dicha superficie, la velocidad

de adsorción disminuye, aumentando así la velocidad de desorción. Con el tiempo se alcanza un equilibrio dinámico, en el que el número de moléculas adsorbidas es igual al número de moléculas desorbidas. Se dice entonces que el sólido está en equilibrio de adsorción con el gas. Para un sistema adsorbente-adsorbato dado, la cantidad de adsorbato adsorbido en el equilibrio es función de la presión y la temperatura.

Si la temperatura se mantiene constante, la cantidad adsorbida para un sistema adsorbente-adsorbato dependerá sólo de la presión. La representación gráfica de la cantidad adsorbida frente a la presión se conoce como *isoterma de adsorción*. Generalmente la presión se expresa en términos de *presión relativa* ( $p/p^0$ ), donde  $p^0$  es la presión de vapor (o de saturación) del adsorbato a la temperatura de operación.

#### **1.4.1. Textura porosa de los materiales**

La mayor parte de los sólidos de área superficial alta son, porosos. El término de textura engloba tres términos generales: superficie específica, distribuciones de porosidad y establecimiento de la porosidad en cada adsorbente. Las propiedades superficiales que presentan los adsorbentes vienen determinadas esencialmente, por su porosidad. Ello obliga a señalar, zonas de porosidad característica, las cuales definen aspectos del sólido perfectamente diferenciados entre sí. Se han realizado muchos intentos de clasificación de dichas zonas, sobre todo atendiendo a los tamaños de los poros que se implican en cada una de ellas (Sing, 1985).

La accesibilidad de un adsorbato al sistema de poros del adsorbente depende del tamaño molecular del adsorbato y del tamaño del poro (Sing, 1985). La adsorción de moléculas fluidas sobre la superficie de un sólido se lleva a cabo cuando la superficie de este substrato se expone al contacto de un gas o de un líquido y se define como el enriquecimiento de la densidad del fluido en la vecindad de la interfase sólido-fluido. Existe un apreciable aumento en la concentración de uno

de los componentes fluidos y el efecto total es entonces dependiente del valor del área interfacial (Rouquerol *et al.*, 2014). La porosidad es un concepto relacionado con la textura y se refiere al volumen de los poros en un material (Sing, 1985).

La IUPAC clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño,  $w$ : microporos ( $w < 2$  nm), mesoporos ( $2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$ ) y macroporos ( $w > 50 \text{ nm}$ ). A su vez, los microporos pueden ser reagrupados en tres subgrupos llamados: supermicroporos ( $0.7 < w < 2 \text{ nm}$ ), ultramicroporos ( $w < 0.7 \text{ nm}$ ) y ultraporos ( $w < 0.35 \text{ nm}$ ) (Sing *et al.*, 1985). En esta clasificación los tamaños de poro están asociados con el aspecto de las isothermas de adsorción de nitrógeno a su temperatura normal de ebullición (77 K) y con el espesor estadístico  $t$ , de la capa de moléculas de nitrógeno adsorbidas sobre la superficie sólida (Kaneko, 1997).

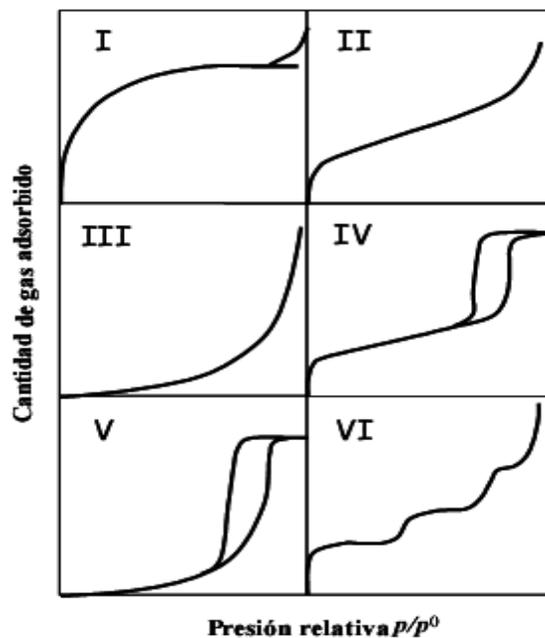
**Cuadro 2.** Clasificación de poros;  $W$  (nm) IUPAC.

Tipo de Material	Amplitud (nm)	Fenómeno que ocurre
Macroporoso	$W > 50$	Adsorción Multimolecular
Mesoporoso	$2 < W < 50$	Condensación capilar
Nanoporoso	$2 < W < 5$	Condensación capilar
Microporoso	$W < 2$	Llenado volumétrico
Supermicroporoso	$0.7 < W < 2$	
Ultramicroporoso	$0.35 < W < 0.7$	
Ultraporoso	$< 0.35$	

La superficie específica ( $A_s$ )  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , definida como el área superficial del sólido por unidad de masa ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), influye en gran medida sobre diversas propiedades físicas y químicas que presentan los suelos y, por ende, en la fertilidad de los mismos. La adsorción física de moléculas, la ganancia o pérdida de calor que resulta de esta adsorción, la expansión y contracción, y muchos otros procesos físicos y químicos, están en estrecha relación con esta propiedad del suelo (Gelati, *et al.*, 2009).

### 1.4.2. Clasificación de las isothermas de adsorción

La mayoría de las isothermas de adsorción pueden ser clasificadas según su forma, en seis tipos, tal y como se muestra en la Figura 3. La isoterma de *Tipo I*, representada por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción en microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas. La cantidad adsorbida tiene a un valor asintótico que depende del volumen de microporos accesible al adsorbato. Las isothermas *Tipo II* son características de adsorción en la mono-multicapa en sólidos no porosos o macroporosos, que presentan heterogeneidad superficial. El *Tipo IV* corresponde a sólidos mesoporosos. Es igual a la isoterma de Tipo II a bajas presiones y se caracteriza por su ciclo de histéresis (a partir de  $p/p^0=0.4$ ), asociado a fenómenos de condensación capilar en mesoporos. Los Tipos III y V representan interacciones débiles adsorbente-adsorbato. El *Tipo VI* corresponde a la adsorción en multicapa en etapas perfectamente definidas. Los tres últimos tipos de isoterma no son frecuentes (Sing, 1985).



**Figura 3.** Clasificación de las Isothermas de Adsorción recomendada por la IUPAC (Sing, 1985).

La adsorción de gases se emplea habitualmente para determinar la superficie específica y la distribución de tamaños de poro de gran variedad de materiales sólidos.

#### **1.4.3. Modelo de adsorción de Freundlich y Langmuir**

Una isoterma que tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie es la isoterma de Freundlich, existen otras isotermas que ajustan los resultados experimentales obtenidos en otros sistemas bifásicos. Sin embargo, las isotermas de Langmuir explican la mayoría de los procesos de adsorción de interés ambiental. Así, la isoterma de Langmuir suele ajustar bien los datos de adsorción de iones metálicos en superficies minerales, mientras que las isotermas de Freundlich es adecuada en el caso de la adsorción de compuestos orgánicos, como pesticidas, en la fase mineral del suelo (Doménech y Peral, 2006).

La ecuación de Freundlich permite una descripción matemática de la adsorción de solutos presentes en la fase líquida del suelo sobre la fase sólida del suelo. Es una expresión empírica que se utiliza principalmente para modelar la adsorción en superficies heterogéneas. Se asume que los sitios de enlace más intensos se ocupan primero y que la fuerza de enlace disminuye con el aumento del grado de ocupación de los sitios de adsorción.

La constante de Freundlich  $K_F$  y  $n$  son indicadores aproximados de la capacidad y de la intensidad de adsorción, respectivamente. Se ha demostrado que si  $n$  es mayor que 1, la adsorción es favorable y que  $n$  es una medida de la desviación de la linealidad de la sorción. Se utiliza ampliamente para estudiar la adsorción de pesticidas, metales pesados y nutrientes por los componentes del suelo. La ecuación de Freundlich se cumple en un intervalo amplio de concentraciones, si bien no predice un máximo de adsorción.

La ecuación de Langmuir es un modelo matemático que describe la adsorción de iones o moléculas por el suelo. Parte de las hipótesis siguientes: todos los lugares

de adsorción son idénticos, por lo que la sorción se produce en una superficie homogénea del adsorbente y todos los lugares tienen igual afinidad por las moléculas del adsorbato; cada lugar retiene una molécula de un compuesto dado y, por lo tanto, la presencia de moléculas adsorbidas en un sitio no afecta a la adsorción de moléculas en lugares adyacentes, y todos los lugares son esférica y energéticamente independientes de la cantidad adsorbida (Porta *et al.*, 2013).

## **1.5. Cromatografía de gases**

Existe una gran variedad de instrumentos de análisis de gases, pero uno de los instrumentos de aplicaciones más diversas en el análisis de la contaminación del aire es la cromatografía de gases.

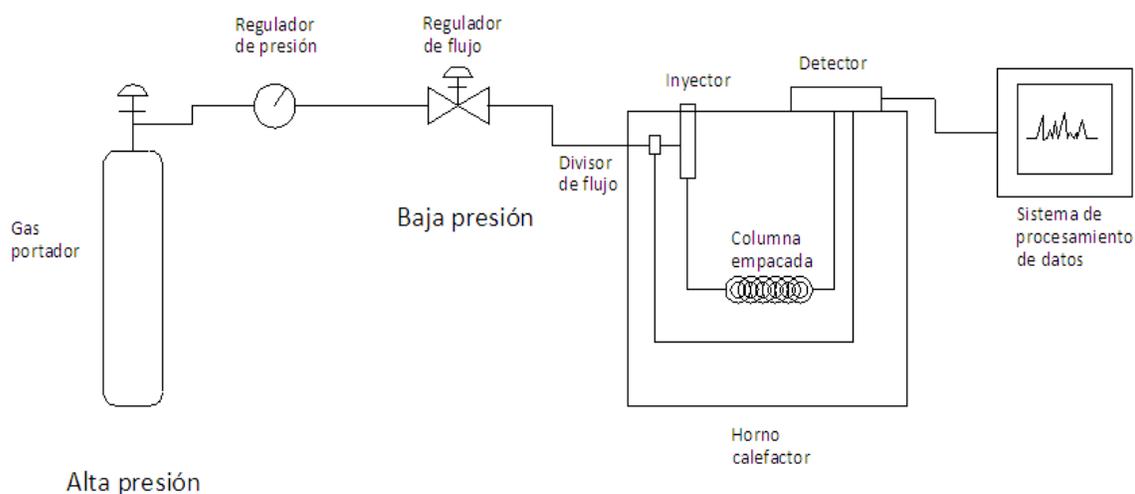
La cromatografía se define como el conjunto de técnicas para la separación de los componentes de una mezcla sobre la base de su diferente movilidad en un medio poroso cuando son arrastrados por un fluido. En las separaciones cromatográficas se inyecta la mezcla como una única pulsación en un fluido portador móvil que circula a lo largo de un sustrato estacionario (King, 1980).

Una técnica cromatográfica es la de adsorción, donde las interacciones entre el analito y la fase estacionaria se clasifican como electrostáticas no iónicas. Este tipo de adsorción se puede subdividir en cromatografía de adsorción en fase normal y cromatografía de adsorción en fase reversa (Sogorb y Vilanova, 2004). El análisis por cromatografía puede separar mezclas complejas que comprenden centenares de componentes, con una columna diferente. Algunos de estos instrumentos están adaptados para determinar en forma continua varios contaminantes al mismo tiempo (Ross, 1974).

La cromatografía de gases es una técnica donde los analitos en estado gaseoso se distribuyen entre una fase móvil gaseosa (fluido que arrastra la muestra a través de la columna) y una fase estacionaria (material inmóvil implicado en el proceso cromatográfico) que puede ser un sólido o un líquido. La separación de

los analitos de una mezcla por cromatografía de gases se produce en función de cómo las especies químicas se distribuyan entre la fase móvil y la fase estacionaria. Cuanto mayor sea la afinidad del analito por la fase gaseosa, más rápido se moverá por la columna y menor será el tiempo de elución (proceso donde el analito se suelta de la fase estacionaria a la que estaba unido). Contrariamente, cuanto mayor sea la afinidad del analito por la fase estacionaria, mayor será el tiempo de retención en el material poroso.

Las partes básicas de un equipo de cromatografía de gases se muestran a continuación en la Figura 4.



**Figura 4.** Diagrama de componentes de un cromatógrafo de gases (Narváez, 2004).

El cromatógrafo de gases inicia sus funciones teniendo un gas portador, que es almacenado a alta presión en un tanque apropiado, que a su vez se conecta al equipo mediante un regulador de presión. La muestra se introduce al inyector utilizando jeringas de vidrio. El inyector se encuentra a una temperatura superior a la del punto de ebullición del disolvente de la muestra y, también superior a la de los analitos; es ahí donde se produce la necesaria volatilización de los mismos. Si la columna es capilar normalmente la muestra se diluye con el gas portador y solo una fracción de la misma entra en la columna. Esta es la misión del divisor de la

muestra. Por otra parte en las columnas se realiza la separación. La separación es dependiente de la temperatura, por lo que la columna se encuentra dentro de un horno. Tras pasar la columna, los analitos llegan a los detectores, donde se produce una señal eléctrica que es amplificada y enviada a un sistema almacenado de datos para ser analizada. Es aquí donde se arrojan los cromatogramas (representación de una propiedad físico química de la fase móvil que sale de la columna en función del tiempo o volumen de elución) (Sogorb y Villanova, 2004).

# **CAPÍTULO II.**

# **METODOLOGÍA**

## **2.1. Muestreo**

Las muestras de suelo fueron recolectadas en la localidad de San Juan Amecac, Atzitzihuacán, Puebla, México. La localización geográfica de los suelos es 18°50'24 N y 98°39'23 O. En cada sitio de muestreo de aproximadamente 500 m<sup>2</sup> se tomaron 5 muestras simples las cuales se mezclaron para formar una muestra compuesta que se redujo a un peso aproximado de 1 kg mediante el sistema de cuarteos diagonales (NOM-021-RECNAT-2000), se denominaron SJA1 (norte), SJA2 (este), SJA3 (oeste) y SJA4 (sur) y se analizaron mediante parámetros físicos, químicos, biológicos y texturales.

## **2.2. Análisis Generales**

### **2.2.1. Análisis físicos y químicos**

Las muestras se secaron a la sombra durante siete días (Figura 5), se tamizaron con malla de 2 mm de abertura de poro para eliminar las gravas y homogeneizar cada muestra. Los análisis físicos consistieron en la determinación de la textura la cual se calculó mediante la relación de los porcentajes de arena, limo y arcilla por el método de Bouyoucos (Bouyoucos, 1962). Se determinó el pH por el método potenciométrico y la densidad real por picnometría (Terés, 1995). Se analizó el contenido de Materia orgánica (MO) y Carbono Orgánico Total (COT) por el método de Walkley y Black (Walkley y Black, 1934), nitrógeno total mediante el método semi-micro-Kjeldahl (Bremner, 1965) y la capacidad de intercambio catiónico por el método de acetato de amonio a pH 7.0.



**Figura 5.** Muestras secadas a la sombra por 7 días.

### *pH*

Mezclar 10 g de suelo en un vaso de precipitado de 100 mL, añadir 20 mL de agua, lo cual da una relación suelo/solución 1:2. Agitar manualmente durante 1 minuto y dejar reposar por 10 minutos. Realizar la medición de pH de la solución con el potenciómetro correspondiente.

### *Textura*

La determinación de la textura del suelo fue realizado por el procedimiento de Bouyoucos a través del método AS-09.

Se elimina la agregación debida a materia orgánica y la floculación debida a los cationes de calcio y magnesio. No se eliminan otros cementantes como carbonatos. El tiempo de lectura es acogido de 40 segundos para la separación de partículas mayores de 0.05 mm (arena) y de 2 horas para partículas de diámetro mayores de 0.002 mm (limo y arena). Estos límites han sido establecidos por el Departamento de Agricultura de Estados Unidos y se han usado para construir el triángulo de texturas (Burt, 2014).

### *Densidad Real*

Uno de los estudios principales que se realizaron a los materiales en estudio fue la determinación de la densidad en distintos suelos. De manera lateral una de las propiedades fundamentales de los sistemas porosos aunada a la superficie específica, el tamaño y forma de poros es la porosidad (que tan hueco es el material) y el diámetro promedio de partículas. Estos parámetros pueden estimarse usando métodos de adsorción tradicionales y métodos muy modernos, como la microscopía electrónica de barrido y/o de transmisión. En este estudio se van a estimar estos parámetros usando métodos de adsorción tradicionales.

Se pesan 1-2 g de muestra tamizada (malla 60-80) secada previamente. De manera adicional se pesa un picnómetro limpio y seco, llevado previamente a peso constante. Las muestras se transfieren al picnómetro limpio y seco y se pesan. Se añade agua destilada y se enraza hasta el aforo. Pesar sólo el picnómetro con agua sin muestra.

La estimación de la densidad real se realiza aplicando la siguiente ecuación:

$$\delta_R = \frac{\delta_A (P_S - P_{A'})}{(P_S - P_{A'}) - (P_{SA} - P_A)}; \quad (1)$$

Donde:  $\delta_A$  = Densidad del agua a la temperatura observada

$P_S$  = Peso del picnómetro más muestra

$P_{A'}$  = Peso del picnómetro vacío

$P_{SA}$  = Peso del picnómetro con muestra más agua

$P_A$  = Peso del picnómetro lleno a la temperatura observada.

Por parte de la estimación del diámetro promedio de partículas por mediante la ec (2):

$$d_p = \frac{4V_\Sigma}{A_{BET}}; \quad (2)$$

Donde:  $V_\Sigma$  = Es el volumen total de poros, estimado a  $\frac{P}{P^0} = 0.95$  de la isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77.4 K.

### *Materia Orgánica (MO)*

La determinación de materia orgánica del suelo se evaluará a través del contenido de carbono orgánico con el método de Walkley y Black.

Este método se basa en la oxidación del carbono orgánico del suelo por medio de una disolución de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y el calor de reacción que es generada al mezclarla con ácido sulfúrico concentrado. Después de un cierto tiempo de espera la mezcla se diluye, se adiciona ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para evitar interferencias de  $Fe^{3+}$  y el dicromato de potasio residual es valorado con sulfato ferroso ( $FeSO_4$ ). Con este procedimiento se detecta entre un 70 y 84% del carbón orgánico total por lo que es necesario introducir un factor de corrección, el cual puede variar entre los diferentes suelos. En los suelos de México se recomienda utilizar el factor 1.298 (1/0.77) (Burt, 2014).

### Carbono Orgánico Total (COT)

La muestra de suelo recolectada y seca, se pesa de 0,5 a 1,0 gramos, cernir en un tamiz de 2 mm de malla; agregar 5 ml de dicromato de potasio 1N y rotar suavemente, agregar 10ml de ácido sulfúrico al 97-98% y agitar por 5 a 10 segundos. Dejar reposar por 30 minutos y agregar 50 ml de agua destilada, mezclar y dejar reposar durante toda la noche.

Transvasar la solución sobrenadante a las celdas foto colorimétricas y leer el porcentaje de transmitancia en un fotocolorímetro, a la longitud de onda ( $\lambda$ ) de 590 nm. El porcentaje de carbono orgánico se determinara por la ecuación de regresión de la curva de calibración, determinada previamente, a partir de los patrones primarios de glucosa o sacarosa, preparados en un rango de

concentración de 0,00 a 0,04 % de carbono, sometido al mismo proceso de las muestras, y leídos a la misma longitud de onda.

N total

La determinación de nitrógeno total en el suelo se realizará a través del método AS-25, por procedimientos de digestión según lo descrito en la NOM-021-SEMARNAT-2000 por el método de método semi-micro-Kjeldahl.

*Relación C/N*

La relación C/N de un suelo es un índice de la salud del suelo, para conocerla necesitamos determinar el carbono orgánico y el nitrógeno por separado.

Una relación C/N elevada unida a pH bajo o conductividad baja son síntoma de poca capacidad de nitrificación (producción de nitratos). En estos casos la adición de  $N_2$  reduce la relación y mejora la velocidad de mineralización mientras que una relación C/N baja indica agotamiento del suelo, por sobreexplotación, erosión o excesivo calentamiento, en este último caso por aumentar la velocidad de descomposición de materia orgánica. Estas situaciones bajan la capacidad de cambio del suelo o la formación de excesiva cantidad de nitratos. Y sobre todo, afecta a la estabilidad estructural disminuyendo la permeabilidad y aumentando el peligro de erosión.

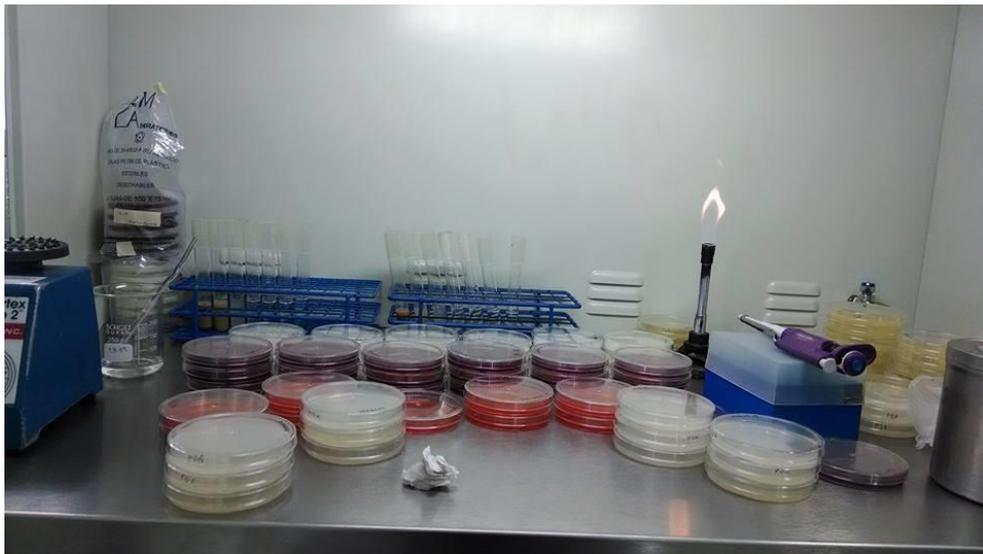
Un suelo agrícola tiene activo una materia orgánica con el 50 % de C y 5 % de nitrógeno, es decir relación C/N de 10.

### **2.2.2. Análisis microbiológicos**

El análisis microbiológico del suelo se realizó posterior al muestreo, mediante el conteo de bacterias totales donde se utilizó el medio de cultivo Agar Soya Trypticaseína (TSA) e incubación de las placas durante 48 horas a 28 °C. Para hongos totales se utilizó el medio de cultivo Agar Dextrosa y Papa (PDA) y la

incubación se realizó durante 3 días a 28°C. Para el conteo de actinomicetos se utilizó medio de cultivo mínimo adicionado de rojo Congo (RC), las placas se incubaron a 28°C por un período total de 7 días (Figura 6). La cuantificación de Azotobacterias se estableció en medio de cultivo Ashby incubando las placas a 28°C durante 48 horas. Todos los resultados se expresaron en ufc g<sup>-1</sup> de suelo (Calvo, 2008).

Se utilizaron diluciones seriadas, con 1 g de suelo en 9 mL de agua estéril, hasta 1/10<sup>7</sup>. Se tomó 0.001 ml de cada dilución y se colocó en el centro de la caja Petri con los medios de cultivo antes mencionados, distribuyéndose con una espátula de Drigalzki.



**Figura 6.** Preparación de medios de cultivo de los análisis microbiológicos.

## **2.3. Técnicas experimentales**

### **2.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)**

Los patrones de difracción de Rayos-X se obtuvieron con un difractómetro Bruker D8 Discover (Figura 7) utilizando radiación Cu K $\alpha$  =0.154 nm, operando a 40 kV y 30 mA. Las fases cristalinas presentes se identificaron mediante la comparación

de los patrones de difracción obtenidos con los de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés) (JCPDS-ICDD, 2000) (Pérez, 2012). Las muestras fueron sometidas a un barrido  $2\theta$  desde  $5^\circ$  hasta  $90^\circ$  usando un paso  $2\theta$  de 0.03 y un tiempo de conteo de 2 segundos.



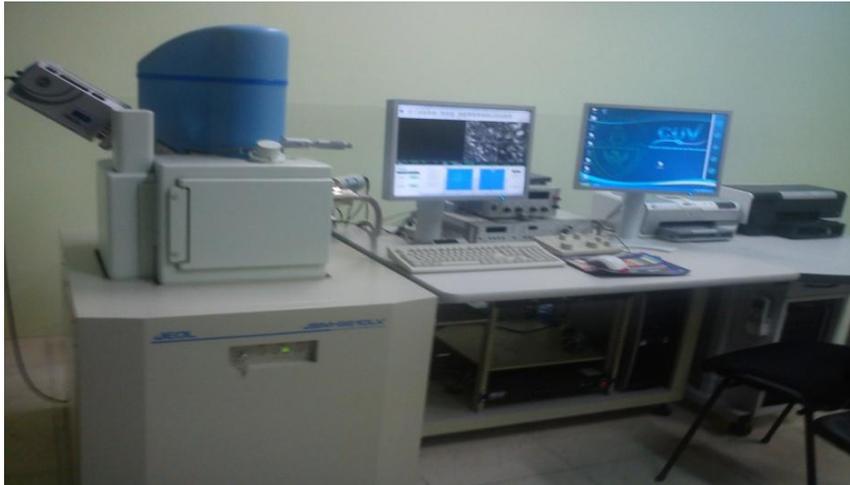
**Figura 7.** Equipo de Difracción de Rayos X, D8 DISCOVER.

El método de difracción de rayos X es el más utilizado para la caracterización e identificación de fases cristalinas. Los picos de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) ofrecen información sobre el sistema cristalino. La intensidad de los rayos difractados está íntimamente relacionada con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red cristalina. Su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna de la celda unitaria.

Esta técnica consiste en hacer interaccionar un haz de Rayos X, con una determinada longitud de onda, que incide en una sustancia cristalina. Como consecuencia se originará que los átomos que conforman el cristal dispersen los Rayos X y se produce un fenómeno de interferencia de ondas que para determinadas direcciones de incidencia, pueden ser destructivas o constructivas surgiendo así el fenómeno de difracción.

### 2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)

Las micrografías MEB y la composición química elemental de cada muestra se obtuvo con un microscopio electrónico Jeol JSM-6610LV con filamento de tungsteno y detector de electrones operado a 30 kV (Figura 8). El cual permitió la determinación de la composición local a nivel nanoscópico sobre la superficie de las diferentes muestras de suelo.



**Figura 8.** Equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL- JSM- 6610LV.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, como el detector de electrones secundarios SEI (Secondary Electronic Image) para obtener imágenes de alta resolución, el detector de electrones retrodispersados BSEI (Back scattered Electron Image) que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie, y el detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de los elementos en las superficies pulidas.

### **2.3.3. Adsorción de N<sub>2</sub>**

Todas las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> fueron determinadas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K a los 2,150 m.s.n.m. en la ciudad de Puebla, México), usando un sistema de adsorción volumétrico totalmente automatizado Autosorb-1C de Quantachrome este equipo está provisto, además de la bomba mecánica, de una bomba turbomolecular y de un transductor de baja presión, el cual está ubicado cerca de la celda de medición. Las isothermas de adsorción-desorción fueron determinadas en el intervalo  $p/p^0 = 10^{-6}$ -1. Un tamaño de malla específico de 0.250 mm, fue usado para todas las muestras. De manera previa a las corridas experimentales, las muestras fueron desgasificadas con tratamientos térmicos a 350 °C durante 20 horas y una presión de 10<sup>-5</sup>mmHg (Hernández *et al.*, 2010).

El proceso de adsorción de nitrógeno se lleva a cabo en una muestra la cual recibió un pretratamiento térmico a bajas presiones. La muestra se interna en una cámara la cual es enfriada mediante un baño de nitrógeno líquido, una vez inmersa en este baño, se permite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseo a la cámara. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que la compone y en consecuencia el número de moléculas de adsorbato, a partir de estos, se puede calcular el área superficial del material mediante distintas aproximaciones teóricas pertinentes al material.

### **2.3.4. Cromatografía de Gases- Adsorción de CO<sub>2</sub>**

El análisis de adsorción de CO<sub>2</sub> se realizó en un principio a las muestras SJA1, SJA2, SJA3 y SJA4, posteriormente la muestra SJA4 se calcino a 4 diferentes temperaturas: 673, 773, 873 y 973 K por encontrarse dentro del rango de activación reportado previamente, para todas las muestras se siguió el mismo procedimiento descrito a continuación.

Las propiedades de adsorción de los suelos estudiados fueron evaluadas usando un cromatógrafo de gases GOW- MAC (Figura 9). Las columnas cromatográficas fueron de acero inoxidable (diámetro interno de 5 mm y longitud de 50 cm), empacadas con los suelos a estudiar (1 - 2 gramos). El He (99.998 % grado cromatográfico, suministrado por INFRA), fue usado como gas de arrastre a una velocidad de  $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Antes de realizar las corridas cromatográficas los compuestos adsorbentes fueron deshidratados a una temperatura de 573 K durante 3 horas a fin de eliminar vapores de agua retenidos, en un flujo regulado de He. Los tiempos de retención fueron medidos en cada muestra a distintas temperaturas y a partir de éstos fueron determinadas las isothermas de adsorción. El calor de adsorción ( $q_{st}$ ) fue determinado utilizando las isothermas de adsorción. Esta técnica es usada a altas temperaturas, así como en tiempos de contacto relativamente cortos (Hernández, 2003).



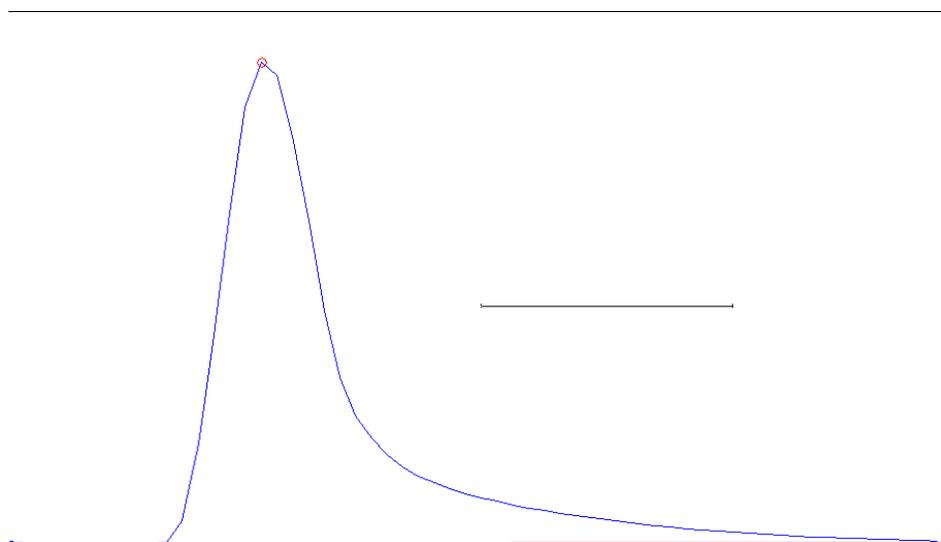
**Figura 9.** Cromatógrafo de gases GOW- MAC.

A cada cromatograma (Figura 10) se midieron líneas horizontales de un centímetro de ancho, hasta llegar a la cúspide del pico. El tiempo de retención de

cada cromatograma se utiliza para obtener la distancia que hay entre la inyección y el inicio de la adsorción con ayuda de la ecuación 1.

$$d = v \cdot t \quad \text{(Ec. 1)}$$

Donde  $v$  es la velocidad dada por  $1 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  y  $t$  es el tiempo de retención de la muestra en minutos.



**Figura 10.** Cromatograma de adsorción de  $\text{CO}_2$  de la muestra SJA1 a 453 K.

Se utilizó una balanza analítica VELAB VE-300 para cuantificar el peso de cada una de las fracciones del área del tiempo de retención, así como el peso del área total del pico cromatográfico. Se tomó como referencia el peso del área de un cuadrado de  $3 \text{ cm}^2$  de la hoja de impresión.

De la Figura 10 se obtiene los siguientes datos:

Datos obtenidos del peso del cromatograma

#	h (cm)	Peso (g)	Peso de área	Peso del pico	Área del Pico	Área del área

Para determinar las isotermas de adsorción fue necesario obtener el volumen adsorbido del gas y la presión en que se encuentra el sistema. Para esto se emplean las ecuaciones 2, 3, 4 y 5 respectivamente.

$$S_{ads} = \frac{\text{\textit{área del pico}}}{\text{\textit{peso del pico}}} (\text{\textit{peso \# del pico}}) \quad \text{\textbf{(Ec. 2)}}$$

$$a = \frac{m_a}{(\text{\textit{g del empaque}})(\text{\textit{área del pico}})} (S_{ads}) \quad \text{\textbf{(Ec. 3)}}$$

$$C = K \cdot h \quad \text{\textbf{(Ec. 4)}}$$

$$P = RTC \quad \text{\textbf{(Ec. 5)}}$$

Donde  $S_{ads}$  es el área de adsorción en  $\text{cm}^2$ ;  $a$  es el volumen adsorbido en  $\text{mmol g}^{-1}$  que se define como un exceso en moles sobre la capa superficial, relacionando a  $1 \text{ cm}^2$  de superficie o bien  $1 \text{ g}$  de adsorbente,  $g \text{ del empaque}$  son los gramos totales del material que se utilizó para empacar la columna;  $C$  es la concentración de adsorbato dada en  $\text{mmol ml}^{-1}$ ,  $K$  es la constante del detector en  $\text{mmol cm}^{-1} \text{ mL}^{-1}$ ,  $h$  es la altura de cada corte horizontal que se muestra en la Figura 10 y  $P$  es la presión de equilibrio, que en otras palabras es la presión del gas durante la parte experimental calculado experimentalmente en  $\text{mmHg}$ ,  $R$  es la constante de los gases ideales en  $\text{mmHg} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mmol}^{-1}$ ,  $T$  es la temperatura en  $\text{K}$ . Finalmente se grafican las isotermas de adsorción tomando los valores de  $a$  y  $P$  a temperatura constante (Aguilar, 1985). Estas isotermas se grafican por medio de un software Origin® v.8.5.

## 2.4. Teoría- Cálculos

Los datos de adsorción del CO<sub>2</sub> a bajas presiones se evaluaron mediante la ecuación de Freundlich en su forma lineal con el fin de determinar los parámetros de adsorción pertinentes de la ecuación mencionada. La cual se describe como:

$$a = K_F p^{\frac{1}{n}} \quad \text{(Ec. 6)}$$

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln p \quad \text{(Ec. 7)}$$

Donde:

$a$  son los moles adsorbidos en el sólido a la presión  $p$ ,

$K_F$  es la constante de adsorción de Freundlich y

$n$  es un factor exponencial.

En esta zona se evaluaron las constantes de Henry ( $K_H$ ) a diferentes temperaturas para los suelos en estudio de acuerdo a la siguiente expresión

$$K_H = \lim_{p \rightarrow 0} (a / a_m p) \quad \text{(Ec. 8)}$$

Donde  $a_m$  es la capacidad de la monocapa evaluada a partir de la ecuación de Langmuir.

$$\theta = \frac{a}{a_m} + \left( \frac{K_P}{1+K_P} \right) \quad \text{(Ec. 9)}$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \left( \frac{1}{a_m K_P} \cdot \frac{1}{P} \right) \quad \text{(Ec. 10)}$$

El calor isostérico de adsorción,  $q_{st}$  (kJ mol<sup>-1</sup>), a bajas cantidades de sustancia adsorbida fue evaluado a partir de los datos de las isothermas de adsorción a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\left[ \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right]_a = \frac{q_{st}(a)}{RT^2} \quad \text{(Ec.11)}$$

donde  $p$  y  $T$  son la presión de equilibrio y la temperatura.

# **CAPÍTULO III.**

# **RESULTADOS Y**

# **DISCUSIÓN**

### 3.1. Características físicas, químicas y microbiológicas

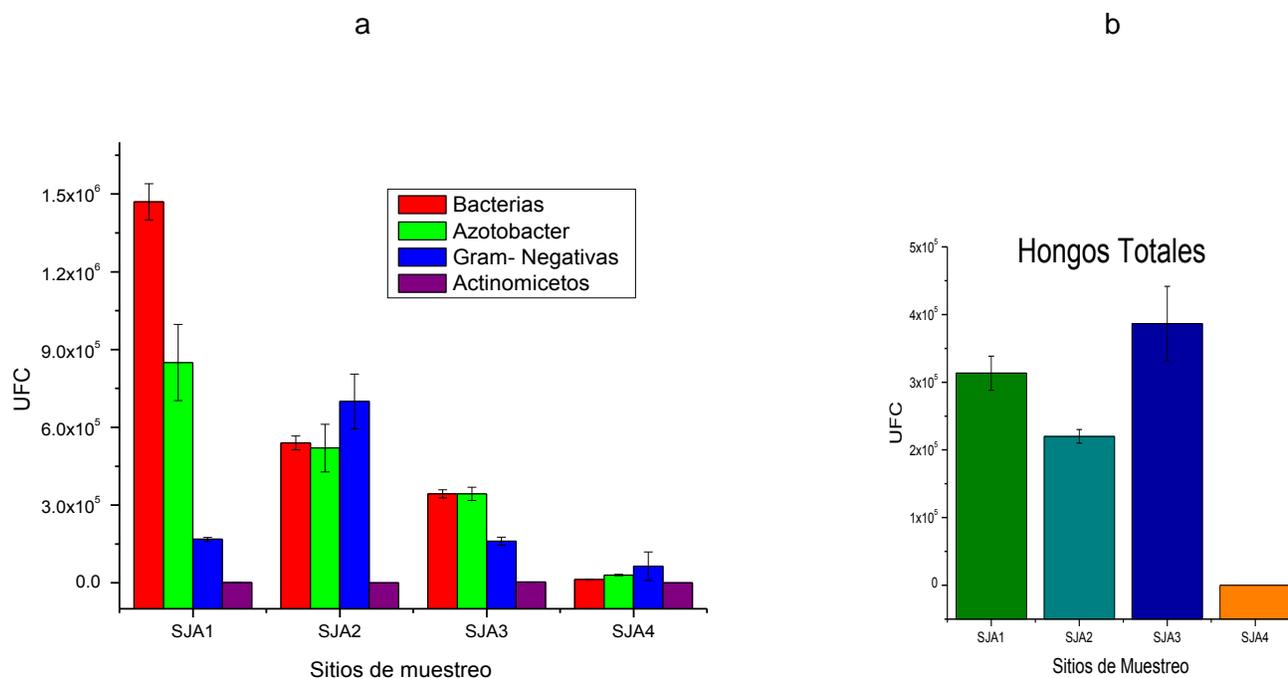
El Cuadro 3 muestra los resultados de las características físicas, químicas y biológicas estudiadas, se ha demostrado la influencia de los componentes del suelo en la biomasa microbiana (Kong *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2013). La cantidad de nitrógeno microbiano está en forma proporcional al carbono, al igual que el carbono total con el carbono orgánico del suelo. La biomasa microbiana es considerada como un indicador de la limitación nutrimental de un ecosistema. Las mejores estimaciones estequiométricas entre de C: N: P en el suelo y la biomasa microbiana del suelo son 287: 17: 1 y 42: 6: 1, respectivamente, a escala global (Xu *et al.*, 2013). Por lo que la presencia de diferentes cantidades nutrimentales de C, N y P en un suelo deben influir en las poblaciones bacterianas como lo encontrado en esta investigación dónde se observa que las UFC bacterianas detectadas (Figura 11) en los cuatro suelos tienden a disminuir desde SJA1>SJA2>SJA3>SJA4 de la misma forma que los porcentajes de COT, MO y N en los cuatro suelos estudiados. Además de que las poblaciones microbianas se ven influenciadas por la presencia de limo y arcillas (Kong *et al.*, 2011; Phandnis y Santamarina, 2011).



**Figura 11.** Cultivo de bacterias totales de la muestra SJA1.

El análisis de las poblaciones microbianas presentes en el suelo puede reflejar las condiciones del cultivo y la diversidad microbiana encontrada refleja la salud de un ecosistema como reportado previamente Ariena *et al.*, 2006 y Calvo *et al.*, 2008. Los resultados de bacterias totales, bacterias Gram negativas, *Azotobacter* spp., actinomicetos, hongos totales, y para los cuatro suelos estudiados se muestran en la Figura 12.

Este comportamiento puede relacionarse con la cantidad de materia orgánica (MO) presente al servir de alimento a una multitud de microorganismos que estimulan el crecimiento de las plantas en un sistema ecológico equilibrado (Calvo *et al.*, 2008). En el caso de las poblaciones de hongos se sabe que éstas son más competitivas en suelos ácidos (Alexander, 1994), lo cual concuerda con los resultados obtenidos en la presente trabajo siendo el suelo SJA3 el que presenta el menor valor de pH con 4.6 y a su vez el mayor en el conteo de hongos totales ( $4.0 \times 10^5$ ufc), al contrario del suelo SJA4 con pH neutra en la cual su población de Hongos es despreciable.



**Figura 12.** a) Poblaciones microbianas de bacterias totales, Actinomicetos, *Azotobacter* spp. y Gram Negativas y b) Hongos totales de los suelos de San Juan Amecac, Puebla.

Reportes anteriores mencionan que al evaluar poblaciones se debe tomar en cuenta la dinámica e interacciones entre los diferentes géneros de bacteria, en el caso de los actinomicetos se ha comprobado que pueden tener un efecto antagónico con las bacterias del género *Azotobacter* spp. (González *et al.*, 1999; Calvo *et al.*, 2008). Se menciona la acción competitiva entre estos grupos microbianos por sustratos comunes y tal como se muestra en la Figura 12 el género *Azotobacter* predomina sobre los actinomicetos, teniendo una secuencia perfecta establecida: SJA1>SJA2>SJA3>SJA4 que comparte con el porcentaje de N total al ser una bacteria promotora del crecimiento vegetal fijadora de nitrógeno.

Los resultados cuantitativos realizados de los suelos se muestran en el Cuadro 3. Las muestras SJA1 y SJA2 presentaron textura Franco Arenosa. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) manifiesta la siguiente secuencia: SJA1>SJA3>SJA2>SJA4. Por su parte, el pH, exhibe el siguiente comportamiento: SJA4>SJA1>SJA2>SJA3. De este cuadro se observa que la densidad real es mayor en SJA2 seguida de SJA3, a su vez mayor que SJA4 y SJA1, mientras que la relación C/N nos indica que los suelos SJA1, SJA2 y SJA3 son suelos que han llegado a estabilizarse posterior al proceso de humificación, mientras que el suelo SJA4 es un suelo mineralizado al obtener un valor menor a 8 (Casas, 2011).

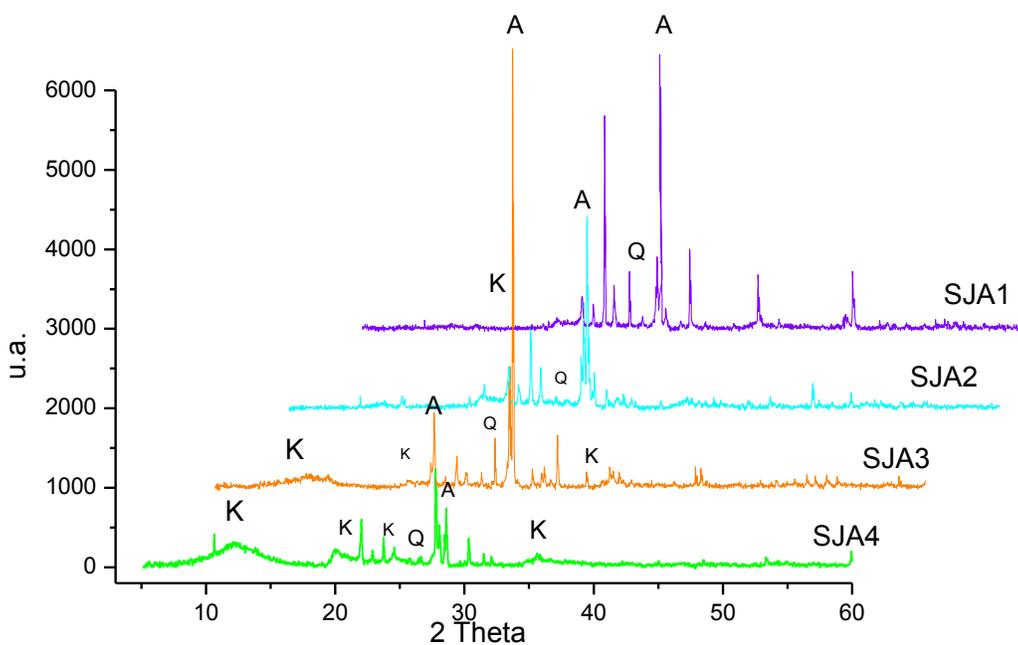
**Cuadro 3.** Análisis físicos, químicos y biológicos en muestras de suelo de San Juan Amecac, Puebla, **México**.

	<b>SJA1</b>	<b>SJA2</b>	<b>SJA3</b>	<b>SJA4</b>
<b>Análisis Físicos</b>				
<b>Textura</b>	Franco Arenoso	Franco Arenoso	Arenoso Franco	Franco- arcillo-arenoso
<b>Densidad Real (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.665	2.725	2.137	2.067
<b>Análisis Químico</b>				
<b>pH</b>	6.3	5	4.6	7.1
<b>Materia Orgánica (%)</b>	1.9	1.7	1.6	0.35
<b>Carbono Orgánico Total (%)</b>	1.1	0.98	0.93	0.2
<b>N<sub>2</sub> Total (%)</b>	0.105	0.095	0.085	0.027
<b>C/N</b>	10.476	10.316	10.941	7.407
<b>CIC (meq/100 g)</b>	15.4	13.2	14.9	11.5
<b>Análisis Biológico</b>				
<b>Población bacteriana mesofílica aeróbica total (ufc g<sup>-1</sup>)10<sup>7</sup></b>	8.50	5.20	3.43	0.167

### 3.2. Identificación de fases cristalinas

Los patrones del espectro de Difracción de Rayos X de las muestras estudiadas, se muestran en la Figura 13, en esta figura se observa la presencia de la fase cristalina caolinita (tarjeta JCPDS 00-001-0527) con mayor intensidad en la muestra SJA4 seguido de SJA3 y SJA1, asimismo se observa que en todas las muestras se destaca la presencia de un contenido importante de cuarzo (tarjeta JCPDS 03-065-0466) y feldespato del tipo Albita (tarjeta JCPDS 01-071-1150). Las señales características para la caolinita están ubicadas en  $2\theta$ : 12.04°, 20.09, 23.7 y 35. 65. Este comportamiento en los patrones de difracción de rayos X obtenidos son similares a resultados reportados previamente (Guillen, 2012).

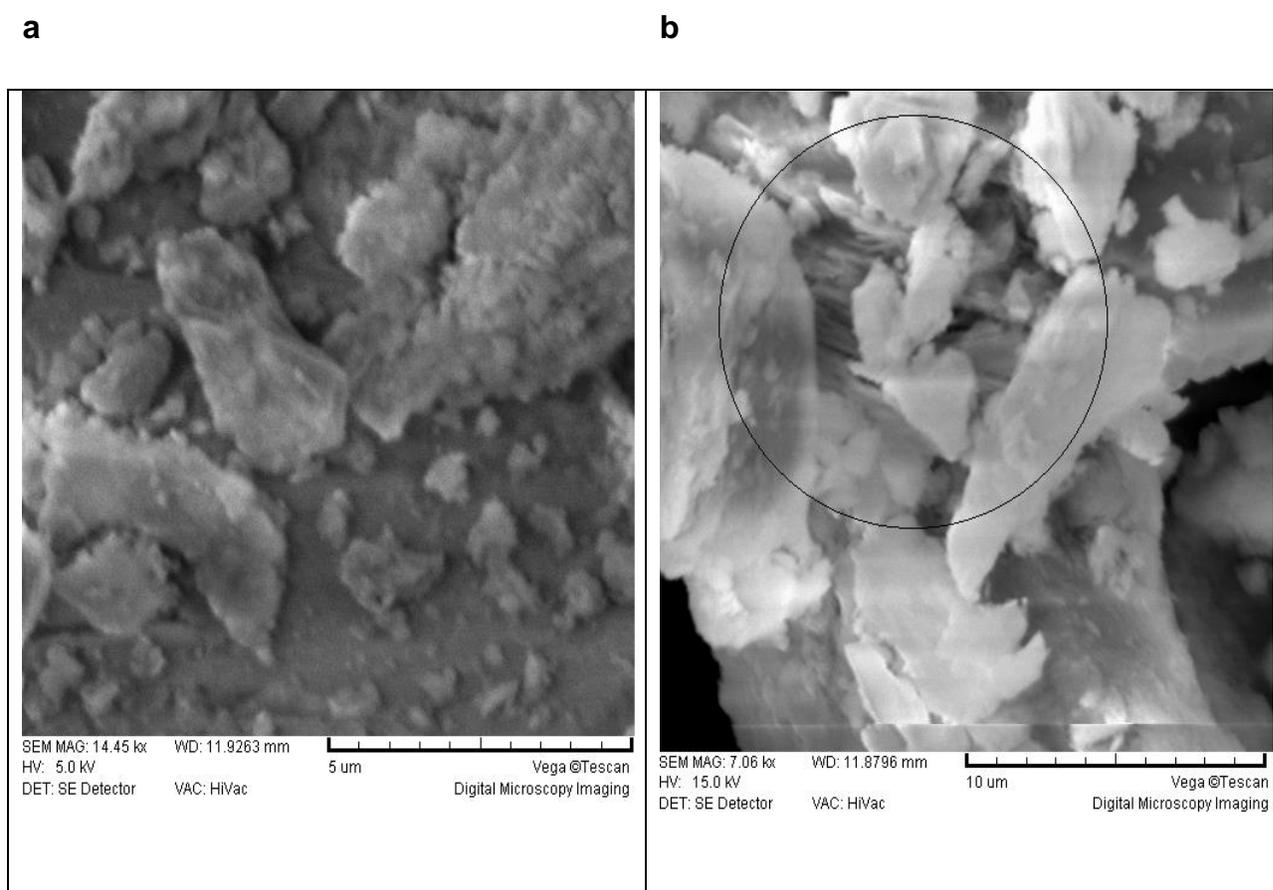
El contenido de estas fases cristalinas se explica por en una parte por la cercanía de la población de San Juan Amecac, con el volcán Popocatepetl así como el conjunto de exhalaciones que este tiene anualmente las cuales contienen el feldespato sódico tipo Albita.



**Figura 13.** Difracción de rayos de los suelos estudiados. Siendo: K=Caolinita -  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , Q= Cuarzo -  $\text{SiO}_2$ , A= Albita -  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ .

### 3.3. Morfología superficial y composición química elemental

A partir de los resultados de DRX se realizó el análisis de microscopía, en la muestra SJA4 al ser la que presenta la fase cristalina caolinita (Figura 14), que revelan la presencia de microestructuras que corresponden a la caolinita. En este caso, se pueden observar prismas, placas, agujas e incluso glóbulos amorfos que en este tipo de suelo confirma la presencia de dicha fase cristalina.



**Figura 14.** Micrografía de suelo SJA4 a) Acercamiento de 5 µm b) Acercamiento a 10 µm.

Los datos de composición química evaluados por EDS se observan en el Cuadro 4. De este cuadro se puede observar el establecimiento de la siguiente secuencia de la relación Si/Al: SJA2 > SJA1 > SJA3 > SJA4 y se nota la ausencia de óxidos de potasio ( $K_2O$ ), óxidos de Titanio ( $TiO_2$ ) y óxidos de magnesio ( $MgO$ ) en las

muestras SJA3 y SJA4. La presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  permite el establecimiento de la siguiente secuencia: SJA2>SJA1>SJA3>SJA4, Los óxidos de hierro se forman rápidamente por disolución en pH bajos (Acevedo y Escudero, 2004), lo cual concuerda con los valores de pH de SJA2 y SJA3 (Cuadro 4).

**Cuadro 4.** Composición química porcentual de suelos de San Juan Amecac, Puebla.

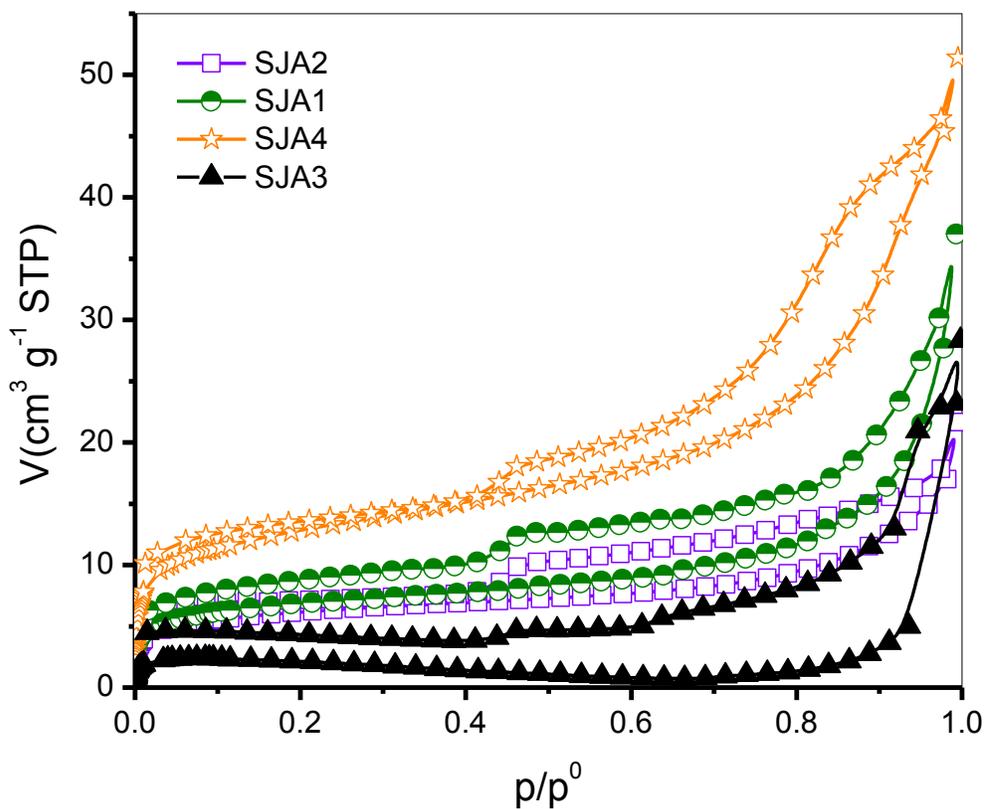
<b>Compuesto</b>	<b>SJA1</b>	<b>SJA2</b>	<b>SJA3</b>	<b>SJA4</b>	<b>NaBeCalita*</b>
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	27.00	14.32	15.38	17.11	24.9
<b>CaO</b>	1.02	7.24	1.62	2.75	2.3
<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	2.04	2.26	1.55	2.52	14.66
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	64.53	48.51	31.55	33.39	48.18
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	7.30	10.73	14.81	2.51	0.11
<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	0.71	0.59	-	-	-
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	1.26	2.08	-	-	-
<b>MgO</b>	-	10.57	-	-	0.34
<b>Si/Al</b>	2.39	3.38	2.05	1.95	1.93

\* Arcilla de referencia (Hernández *et al.*, 2003) (-) Ausencia de óxidos en el suelo.

### 3.4. Propiedades de Textura

Los resultados texturales (áreas superficiales y volúmenes de poro) obtenidos del análisis de las isotermas  $\text{N}_2$  a 77 K han sido evaluadas por medio de: i) La ecuación BET de Brunauer, Emmett y Teller (Hernández *et al.*, 2014) y ii) la regla de Gurvitch, (Gregg y Sing, 1985). Los resultados de estas estimaciones están

listados en el Cuadro 5. La distribución de tamaño de poros de las muestras en estudio fueron obtenidas a partir de los datos de la curva límite descendente (Landers *et al.*, 2013) o de desorción aplicando los métodos Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y de Funcionales de Densidad No Localizada (NLDFT) (Ravikovitch *et al.*, 2001). Las isotermas de adsorción de nitrógeno (presión relativa,  $p/p^0$  versus volumen adsorbido en  $\text{cm}^3$ , a condiciones estándar de temperatura y presión (STP por sus siglas en inglés) por gramo, a 77 K en los sólidos estudiados describen isotermas de adsorción del tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Figura 15) (Sing *et al.*, 1985). Las características distintivas de estas isotermas son sus ciclos de histéresis tipo H3, que se relacionan con sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas, lo que da lugar a poros en forma de rendijas.



**Figura 15.** Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a condiciones estándar de presión y temperatura (STP) en suelos de San Juan Amecac, Puebla, México.

La parte inicial ( $p/p^0 = 0.1 - 0.4$ ), en este tipo de isothermas se atribuye a la formación de multicapas de adsorción, ya que sigue el mismo curso correspondiente a una isoterma tipo II obtenida con el gas adsorbible dado. Por lo que debe existir competencia de los fluidos que invaden el suelo por los espacios porosos en diferente intensidad y su grado de interacción estará en función de la cantidad de los poros (López *et al.*, 2012). En esta zona de la isoterma, la adsorción se realiza en las paredes de los poros y es similar a la forma clásica que se observa en sólidos porosos reales o con estructuras donde predominan mesoporos.

A  $p/p^0 = 0.45$  se observa el efecto tensil en la muestra SJA4, atribuible al rompimiento de la capa adsorbida del adsorbato líquido. Con base en la forma de las isothermas (Tipo IV) que presentan este tipo de sólidos y que describen formación de multicapas, se aplicó en forma satisfactoria la transformada lineal de la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (BET), obteniéndose los valores de área superficial listados en el Cuadro 5. De este cuadro se observa que los valores de la constante BET ( $C_{BET}$ ) son altos y mayores que 1, lo cual confirma que no existe presencia de microporos. En esta misma, a manera de comparación, están listados los valores correspondientes a la estimación del volumen total de poro  $V_{\Sigma}$ , a  $p/p^0 = 0.95$ , evaluado por la regla de Gursvtich. Se observa el establecimiento de la siguiente secuencia en la superficie específica por el método BET ( $A_{SBET}$ ): SJA4>SJA1>SJA2>SJA3. Por su parte para el  $V_{\Sigma}$ , se establece la siguiente secuencia: SJA4>SJA3>>SJA2.

**Cuadro 5.** Parámetros texturales de los suelos de San Juan Amecac, Puebla.

<b>Muestra</b>	<b>As<sub>BET</sub></b>	<b>R</b>	<b>C<sub>BET</sub></b>	<b>p/p<sup>0</sup><sub>BET</sub></b>	<b>V<sub>Σ</sub></b>	<b>Dp<sub>BJH</sub></b>	<b>Dp<sub>NLDFT</sub></b>
	<b>m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>				<b>cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>nm</b>	<b>nm</b>
<b>SJA1</b>	25	0.999	240	0.0104-0.131	0.033	3.60	1.64, 4.88
<b>SJA2</b>	22.2	0.999	265	0.0104-0.164	0.023	3.70	1.64, 4.88
<b>SJA3</b>	6.73	0.998	33.24	0.0848-0.189	0.034	3.58*	4.88
<b>SJA4</b>	45.9	0.999	270	0.0103- 0.189	0.064	1.043,3.79	1.64, 4.88
<b>NaBeCal ita*</b>	26.8	0.999	155	0.0794-0.29	0.0495	1.42, 3.62	5.05

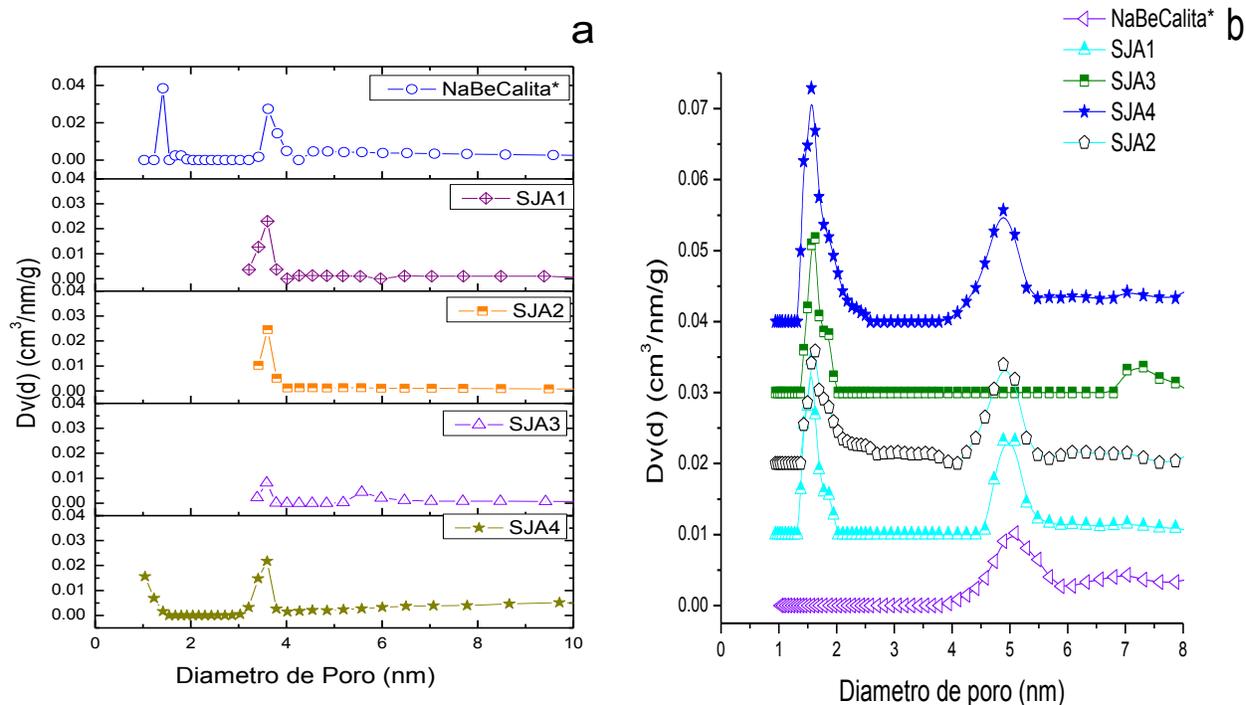
\* Arcilla de referencia (Hernández *et al.*, 2003)

Por otro lado, debido a la heterogeneidad mostrada por las muestras de suelo estudiado es conveniente realizar los estudios de la distribución de tamaño de poros sin contemplar un mecanismo específico, pero que ilustre en forma fenomenológica el proceso de llenado de mesoporos y la diferencia entre el proceso de adsorción sobre superficies no porosas. El proceso de llenado en sólidos de estas características siempre está acompañado de un escalonamiento, en los gráficos respectivos con desviaciones muy notorias, como la mostrada para el suelo SJA3 en la Figura 15.

Se realizaron las estimaciones de diámetro de poro respectivas considerando el método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (Figura 16a). Los resultados de estas evaluaciones están listados en el Cuadro 5. La heterogeneidad mostrada por estos medios porosos se atribuye a la presencia de diferentes fases cristalinas, desorden cristalino local, rugosidad de la superficie o a la presencia de impurezas.

Estos aspectos son el origen de la existencia de poros de varias formas y tamaños (Zhu y Lu, 2000). El tamaño de poros evaluado a partir de las isotermas de desorción utilizando el método BJH produce distribuciones bimodales con tamaño de poro aproximados de 1.043 y 3.790 nm, para SJA4, sin embargo, la intensidad de estas señales es dependiente del contenido de caolinita presente. Para SJA1, SJA2 y SJA3 se producen distribuciones unimodales con tamaños promedios de 3.6 nm.

Con el fin de evaluar la distribución de mesoporos presente en estas muestras se realizó la aproximación NLDFT. En esta, la distribución del tamaño de poro, presentada en la Figura 16b, indica que tanto en las muestras SJA1 y SJA2 como en la SJA4 existen dos grupos principales de mesoporos con diámetros en el intervalo de 1.5 - 5 nm. Para la muestra SJA3 se observan señales en un diámetro aproximado de 5 nm para esta aproximación. A manera de comparación se presentan valores estimados con esta aproximación de la arcilla NaBeCalita reportados previamente (Hernández *et al.*, 2003). Las grandes amplitudes entre los picos de estos gráficos confirman la existencia de estructuras porosas desordenadas o heterogéneas, en caso contrario las señales estrechas en este tipo de comportamientos indican que la ocupación de los mesoporos se realiza a presiones relativamente similares, manifestando cierta homogeneidad en poros en estas dimensiones, señales cercanas a 1.6 nm para las muestras SJA1, SJA2, y SJA4 sobre todo.



**Figura 16.** Distribución del tamaño de poro de los suelos procedentes de San Juan Amecac, Puebla. a) Método BJH b) Estimación NLDFT. \* Arcilla de referencia (Hernández *et al.*, 2003).

Estas evaluaciones corresponden a los llamados mesoporos que existen en el suelo en estudio. Los valores de estas estimaciones están dados en la última columna del Cuadro 5. A manera de comparación tanto en la Figura 15 como en el Cuadro 5 están reportados los valores de una arcilla de referencia previamente estudiada NaBeCalita (Hernández *et al.*, 2003).

Las moléculas orgánicas en los suelos pueden interactuar con los minerales de las arcillas a través de una intercalación o procesos de adsorción. Por lo tanto la distribución de tamaño de poro afecta la dinámica del carbono orgánico del suelo, en algunos casos la distribución de tamaño de poro promueve una mayor conversión de carbono orgánico del suelo y en otros protege del acceso a microorganismos. Se ha reportado que los microagregados que mejor protegen el COT de la descomposición debido a su tamaño de poro ( $< 0.2 \mu\text{m}$ ) limitando

efectivamente el acceso de las bacterias. (Cameron and Buchan, 2006; Zaffar and Sheng - Gao., 2015).

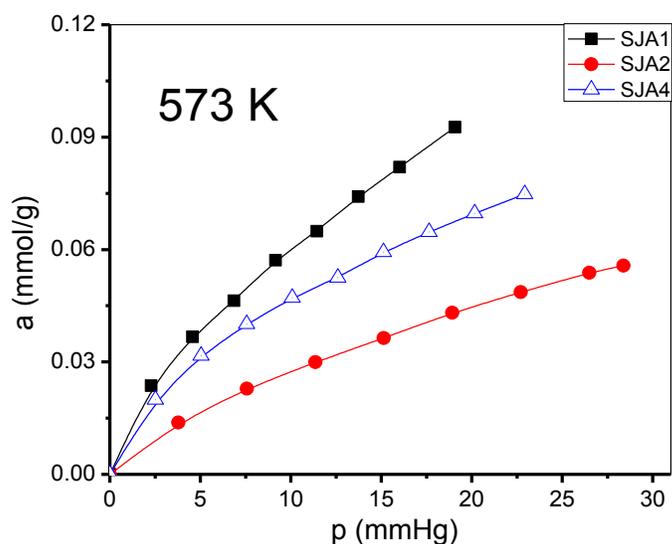
De acuerdo con Greenland (1977), los poros de diámetro de poro de 0.5 a 50  $\mu\text{m}$  son los poros de almacenamiento que funcionan como un depósito de agua para las plantas y los microorganismos. Los poros de transmisión (alargados y continuos), que van desde 50 a 500  $\mu\text{m}$ , son importantes tanto en las relaciones suelo-agua- planta y en el mantenimiento de buenas condiciones de la estructura del suelo al ser poros de transporte de agua y nutrientes. El daño a la estructura del suelo puede ser reconocido por una disminución de la proporción de poros de transmisión (Pagliai *et al.*, 2004). Por lo que analizando los resultados obtenemos que el suelo SJA4 posee diámetros de poro menores, es decir de almacenamiento, mientras que las muestras SJA1 y SJA2 comparten poros tanto de almacenamiento como de transporte, y el suelo SJA3 con presencia de macroporos solo tiene poros de transmisión, lo que sugiere que estos suelos con diferentes características pueden tener diferente uso.

La fertilidad del suelo, también dificulta las labores agrícolas cuando se encuentra en mayor presencia que las fracciones limo y arena. Una arcilla al ser más fina retendrá mayor cantidad de agua, al hacer más difícil que ésta pueda circular libremente por los espacios intersticiales. Este efecto en los suelos crea un ambiente anóxico que para las plantas es grave, ya que no permite el intercambio gaseoso y la respiración radicular, provocando la muerte de la planta o facilitando la aparición de enfermedades del tipo fungosas y bacterianas (Chavarría, 2009).

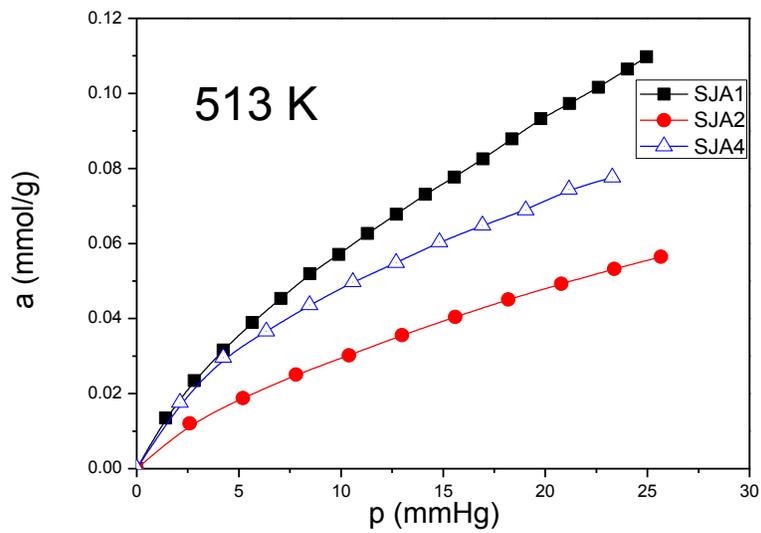
De acuerdo a los análisis de caracterización de los cuatro suelos en estudio se encontró que la muestra SJA3 con un porcentaje de 79% de arena que son sólidos macroporosos no es un buen adsorbente por su baja superficie específica y la mínima presencia de mesoporos con diámetro de 3.5 y 5 nm, estudiados por los métodos antes explicados, además de ser un suelo poco consolidado por lo que no es un posible adsorbente de contaminantes atmosféricos, y se descartó en la etapa de prueba de adsorción de  $\text{CO}_2$  al no adaptarse a las condiciones experimentales propuestas en esta investigación.

### 3.5. Adsorción de CO<sub>2</sub>

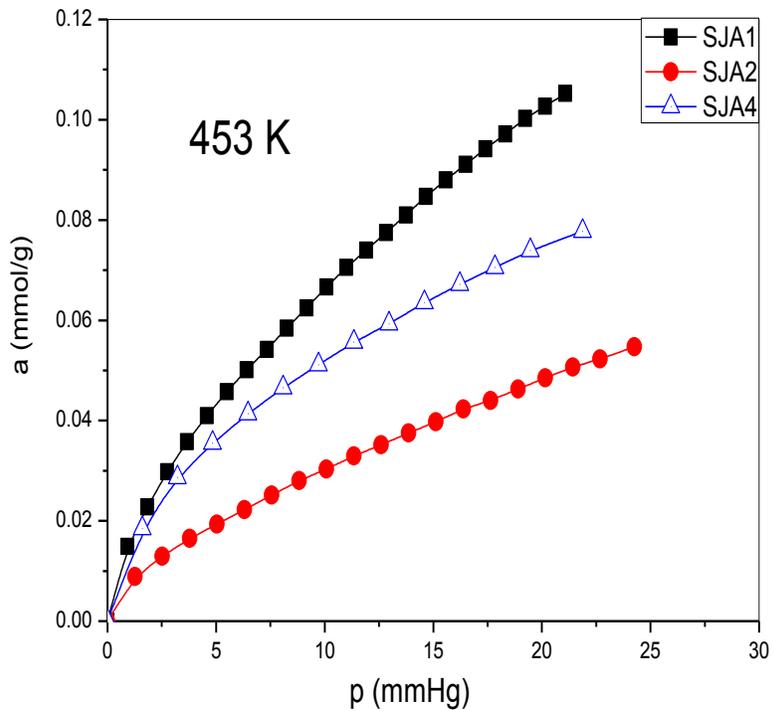
Se realizaron los análisis por cromatografía de gases bajo las condiciones mencionadas en el capítulo de metodología. A manera de comparación se realizaron las isotermas de adsorción por temperatura de las muestras SJA1, SJA2 y SJA4, como se muestra en las Figuras 17, 18, y 19, en donde se observa que la mayor cantidad adsorbida de CO<sub>2</sub> en las temperaturas mostradas, fue la SJA1, seguida por la SJA4 y por último la SJA2.



**Figura 17.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 573 K.

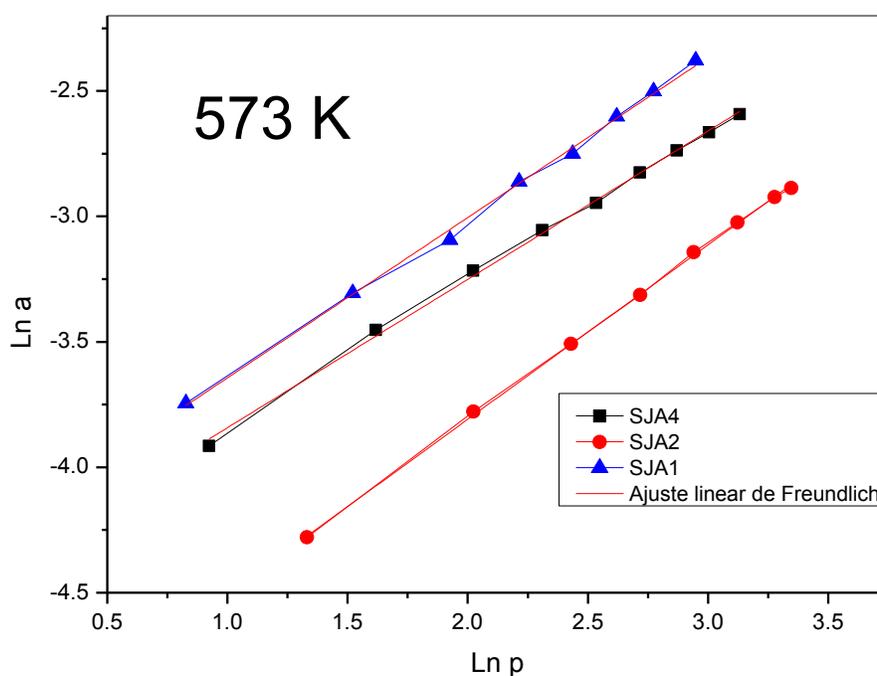


**Figura 18.** Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 513 K.

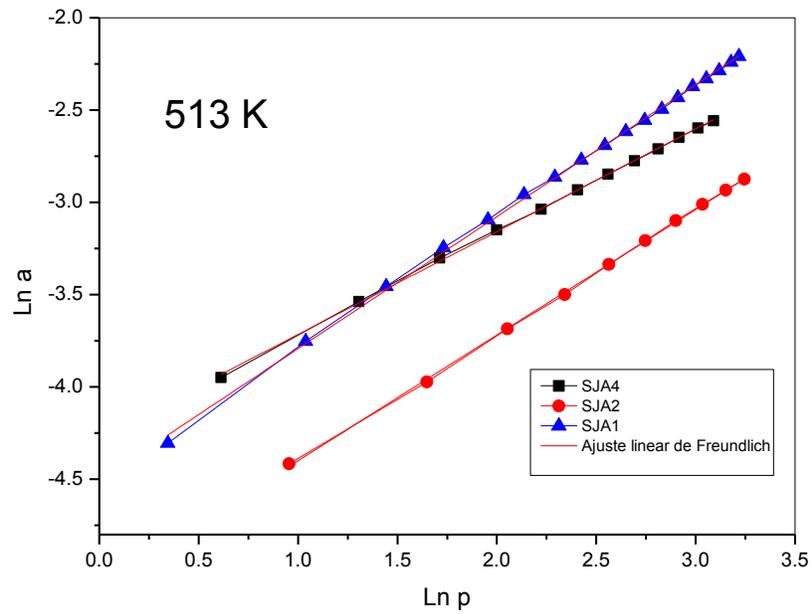


**Figura 19.** Isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 453 K.

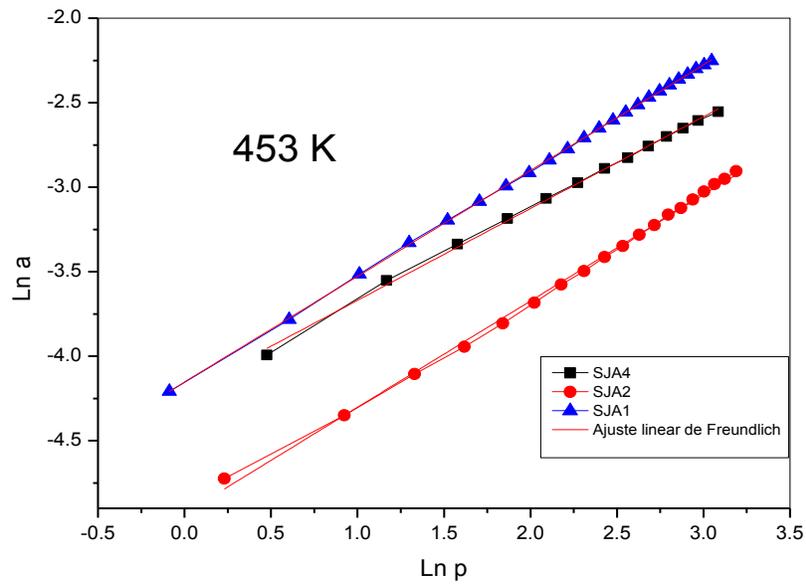
Los datos experimentales obtenidos fueron tratados mediante las ecuaciones teóricas de adsorción de Freundlich y Langmuir. El ajuste lineal de Freundlich tiene en cuenta comportamientos no lineales entre la cantidad adsorbida y la concentración o presión parcial de la fase fluida, por lo que es utilizado para representar la adsorción en superficies heterogéneas. Las isotermas de en su forma logarítmica de Freundlich de las 3 muestras a 3 temperaturas distintas son mostradas en las Figuras 20, 21 y 22.



**Figura 20.** Ajuste lineal de Freundlich de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 573 K.



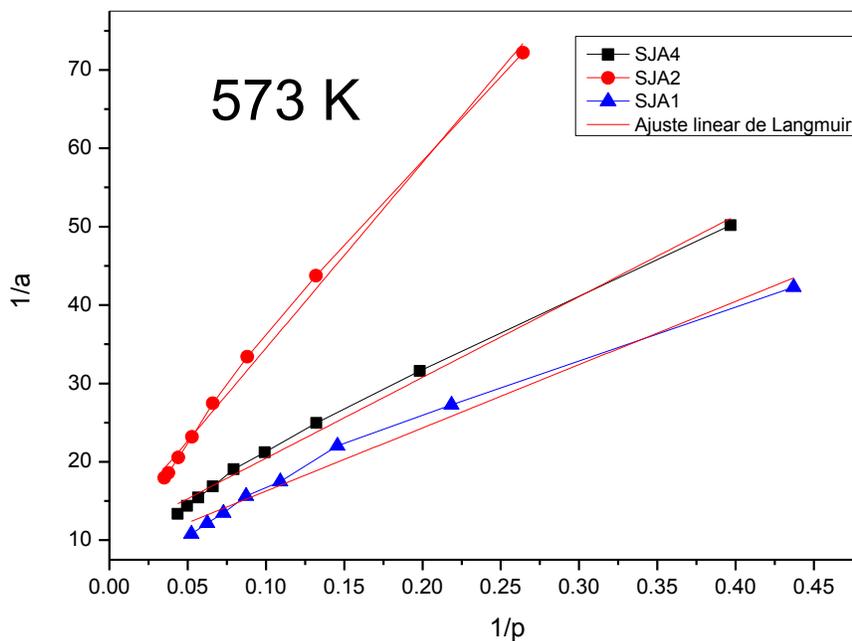
**Figura 21.** Ajuste lineal de Freundlich de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 513 K.



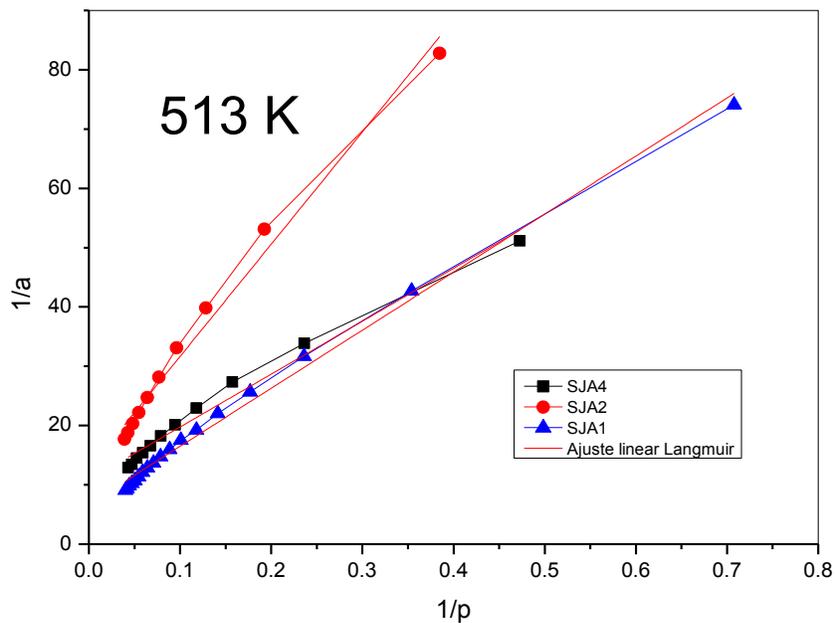
**Figura 22.** Ajuste lineal de Freundlich de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 453 K.

En las Figuras 23, 24 y 25 se muestran Isotermas de adsorción mediante el ajuste del modelo de adsorción de la ecuación de Langmuir comparando las 3 muestras

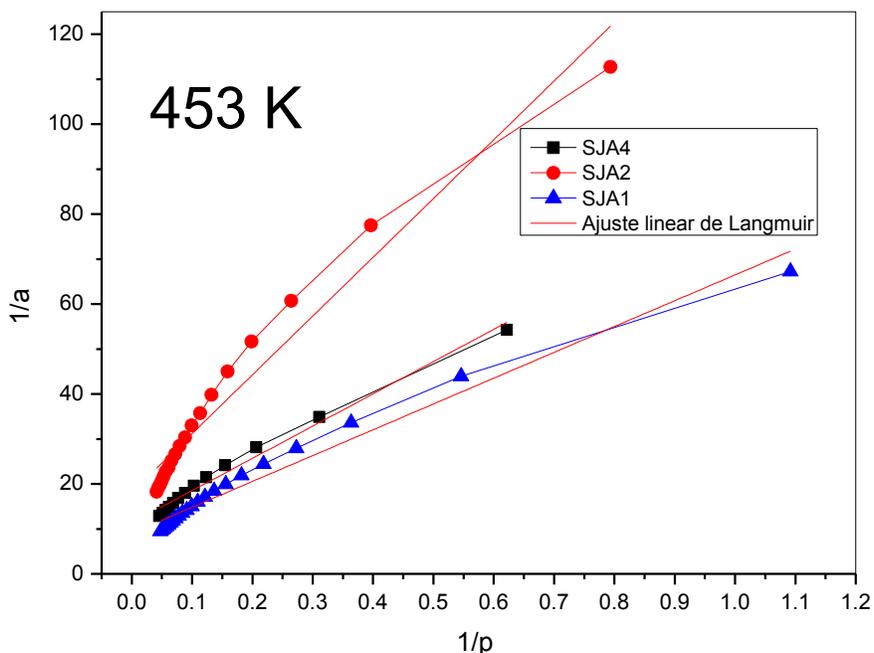
en una temperatura donde se observa un menor ajuste que en caso de la ecuación de Freundlich al haber asociación de las moléculas adsorbidas.



**Figura 23.** Ajuste lineal de Langmuir de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 573 K.



**Figura 24.** Ajuste lineal de Langmuir de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 513 K.



**Figura 25.** Ajuste lineal de Langmuir de los suelos SJA1, SJA2 y SJA4 a la temperatura de 453 K.

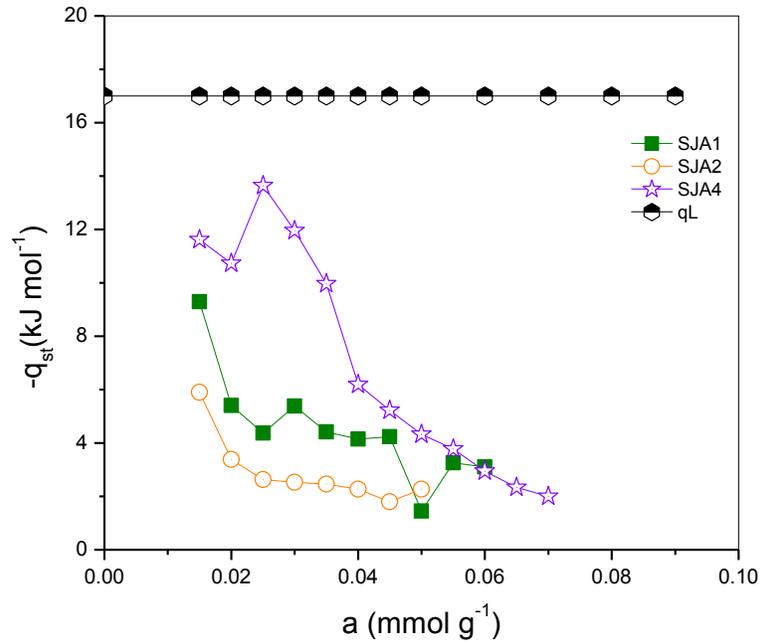
Los puntos experimentales de las isotermas de CO<sub>2</sub> estimadas en el intervalo de 573 K a 473 K, fueron evaluados y descritos favorablemente por la ecuación de Freundlich en sus coordenadas lineales determinando los parámetros de adsorción pertinentes indicando heterogeneidad de los sitios de adsorción con coeficientes de correlación de 0.996 a 0.999, lo cual no sucedió con la ecuación de Langmuir que obtuvo coeficientes de 0.958 a 0.995. Los valores de las constantes de Freundlich  $K_F$  y  $n$ , la capacidad de la monocapa de Langmuir  $a_m$ , están dados en el Cuadro 6. La ecuación de Langmuir considera la interacción de las uniones unimoleculares y la de Freundlich es una ecuación empírica de interacción de la sustancia adsorbida con el adsorbente, lo que puede estar relacionado con la disposición de elementos en el suelo (López *et al.*, 2012).

**Cuadro 6.** Valores obtenidos a partir de los ajustes lineales de la ecuación de Freundlich y Langmuir.

Muestra	T (K)	Freundlich			Langmuir		
		R <sub>F</sub>	n	K <sub>F</sub>	R <sub>L</sub>	am	K <sub>L</sub>
<b>SJA1</b>	573	0.997	1.557	0.0137	0.981	0.122	0.092
	513	0.999	1.398	0.0110	0.994	0.149	0.077
	483	0.997	1.453	0.0122	0.995	0.136	0.101
	453	0.997	1.598	0.0157	0.972	0.110	0.200
<b>SJA2</b>	573	0.999	1.443	0.0056	0.994	0.092	0.046
	513	0.999	1.470	0.0062	0.984	0.079	0.067
	483	0.999	1.497	0.0064	0.974	0.067	0.088
	453	0.997	1.591	0.0072	0.954	0.055	0.139
<b>SJA4</b>	573	0.998	1.691	0.0119	0.992	0.099	0.098
	513	0.999	1.739	0.0128	0.979	0.092	0.121
	483	0.999	1.795	0.0139	0.982	0.090	0.140
	453	0.998	1.840	0.0148	0.985	0.088	0.158

La capacidad de monocapa de Langmuir  $a_m$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ), Cte de Langmuir  $K_L$  ( $\text{mmHg}^{-1}$ ), Cte de Freundlich  $K_F$  ( $\text{mmHg}^{-1}$ )  $R$ = Coeficiente de correlación lineal respectivo.

Una de las funciones termodinámicas más usadas para caracterizar el proceso de adsorción, es el calor de adsorción, el cual refleja la energía de interacción adsorbato-absorbente y adsorbato-adsorbato que suceden en el sistema de adsorción. El comportamiento de los calores isostéricos de adsorción de los suelos estudiados se presentan en la Figura 28. Se observa el descenso en el calor isostérico de adsorción, a lo largo de un amplio intervalo de superficie cubierta. Dicho comportamiento es frecuente en superficies no uniformes, aunque existen interacciones específicas adsorbente-adsorbato. En general, a bajas cantidades adsorbidas, la magnitud del calor isostérico de adsorción decrece con el aumento de la cantidad adsorbida. Este comportamiento es típico en adsorbentes que poseen sitios de adsorción heterogéneos como es el caso del suelo.



**Figura 26.** Calores isotéricos de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras en estudio.

Se puede observar que la muestra SJA4 posee el mayor calor isotérico con un aumento en el intervalo de 0 a 0.025 mmol g<sup>-1</sup>, y posteriormente el descenso de este a mayor cantidad de sustancia adsorbida, eso a pesar de no ser la muestra con mejor capacidad de adsorción del CO<sub>2</sub> pero si la muestra una mejor interacción por la energía desprendida en las interacciones entre el suelo y el CO<sub>2</sub>.

Los parámetros termodinámicos de la adsorción de CO<sub>2</sub> con variaciones en la cantidad de sustancia adsorbida de los tres suelos fueron evaluados a partir de los datos de las isotermas de adsorción usando la ecuación de la Vant'Hoff (Alzaydien y Manasreh, 2009) como se indica en las ecuaciones de 2,0 a 4,0 utilizando las siguientes relaciones:

$$\Delta G = -RT \ln K_1 \quad \text{(Ec. 14)}$$

$$\Delta H = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{(Ec. 15)}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad \text{(Ec. 16)}$$

Donde  $\Delta G$  es el cambio en la energía libre de Gibb's,  $\Delta H$  (que es igual al calor isostérico de adsorción bajo condiciones isotérmicas, dejando de lado las imperfecciones de gas) es el cambio en la entalpía y  $\Delta S$  como el cambio en la entropía en el proceso de adsorción.

Los parámetros termodinámicos calculados a detalle para la adsorción de  $\text{CO}_2$  sobre las tres muestras de suelo están dados en el Cuadro 7.

**Cuadro 7.** Parámetros termodinámicos de la adsorción de  $\text{CO}_2$ .

<b>Muestra</b>	<b>T(K)</b>	<b><math>-\Delta H</math> kJ mol<sup>-1</sup></b>	<b><math>-\Delta G</math> kJ mol<sup>-1</sup></b>	<b><math>-\Delta U</math> kJ mol<sup>-1</sup></b>	<b><math>\Delta S</math> J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup></b>
<b>SJA1</b>	573	4.505	71.524	11.491	116.962
	513		60.445		109.044
	483		55.797		106.193
	453		51.148		102.964
<b>SJA2</b>	573	2.904	69.190	6.648	115.682
	513		60.028		111.354
	483		55.237		108.352
	453		50.597		105.283
<b>SJA4</b>	573	8.037	70.621	10.394	109.223
	513		60.554		102.374
	483		55.754		96.413
	453		50.911		102.798

En este Cuadro se observan los valores negativos de  $\Delta G$  lo cuales confirman la viabilidad del proceso y la naturaleza espontánea de la adsorción mientras que los valores negativos en  $\Delta H$  indican que la reacción de adsorción es exotérmica, para

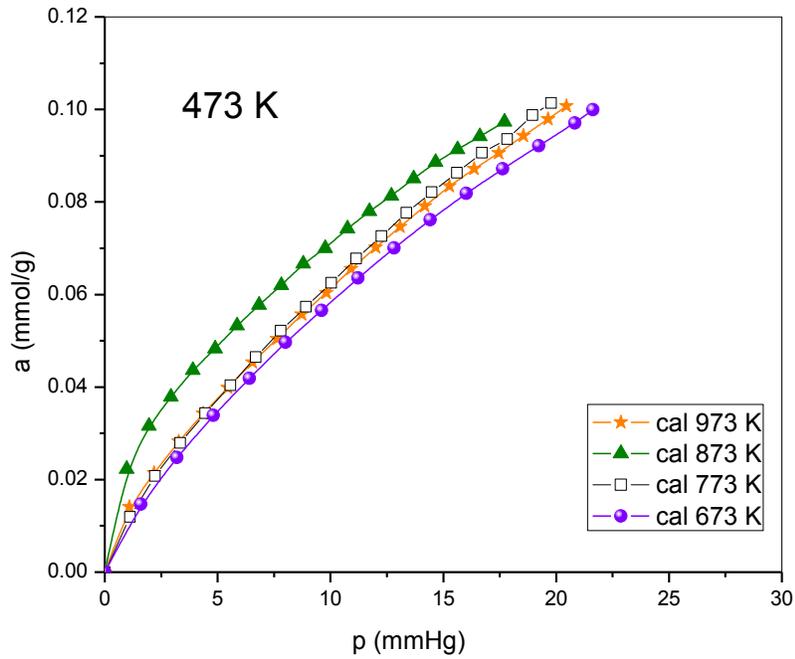
el adsorbente utilizado mientras que el valor positivo de  $\Delta S$  refleja la afinidad de los suelos con  $\text{CO}_2$ .

Los valores mayores de  $-\Delta U$  a los de  $-\Delta H$  nos dicen que las moléculas de adsorción interactúan fuertemente tanto con la superficie y con las moléculas de  $\text{CO}_2$  vecinos.

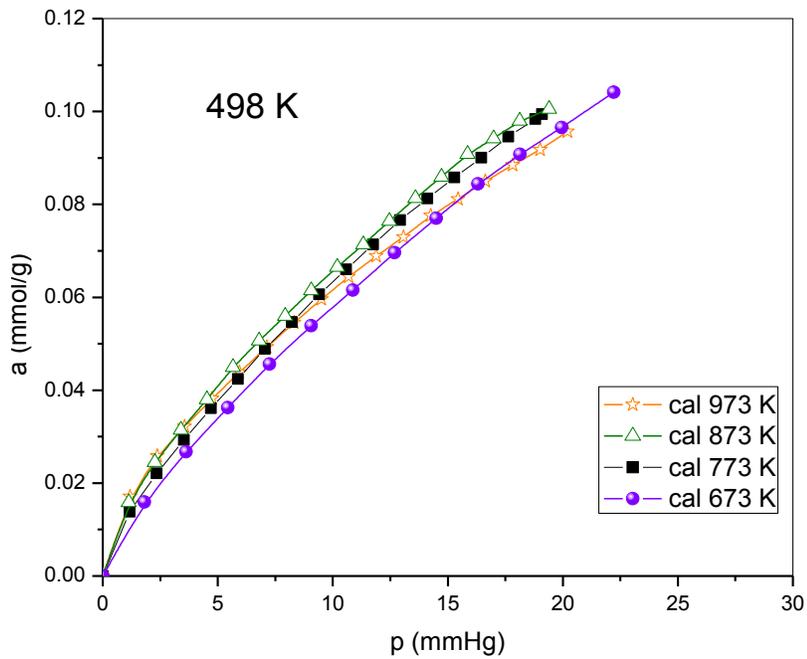
A partir de los resultados tanto de caracterización como de adsorción de  $\text{CO}_2$  de los suelos, adicionalmente se le realizaron tratamientos térmicos a 673, 773, 873 y 973 K al suelo SJA4 por 12 horas, el cual como se mencionó anteriormente se detectó que posee la fase cristalina caolinita, con la finalidad de determinar el efecto del tratamiento térmico sobre la arcilla y su comportamiento en la adsorción de  $\text{CO}_2$ .

La activación térmica o calcinación de arcillas, es una importante vía para la producción de puzolanas. Este es el proceso que ocurre cuando se le entrega calor a un material, de manera que el agua estructural que contienen es eliminada, modificándose la estructura cristalina original. Esta modificación provoca que el material se vuelva muy reactivo. Este proceso es conocido como deshidroxilación y consiste en la eliminación de los grupos hidroxilos para crear un material meta estable (Borrajo *et al*, 2012).

Las isothermas de adsorción se graficaron comparando las muestras con tratamiento térmico a distintas temperaturas como lo muestran las Figuras 31 - 35.

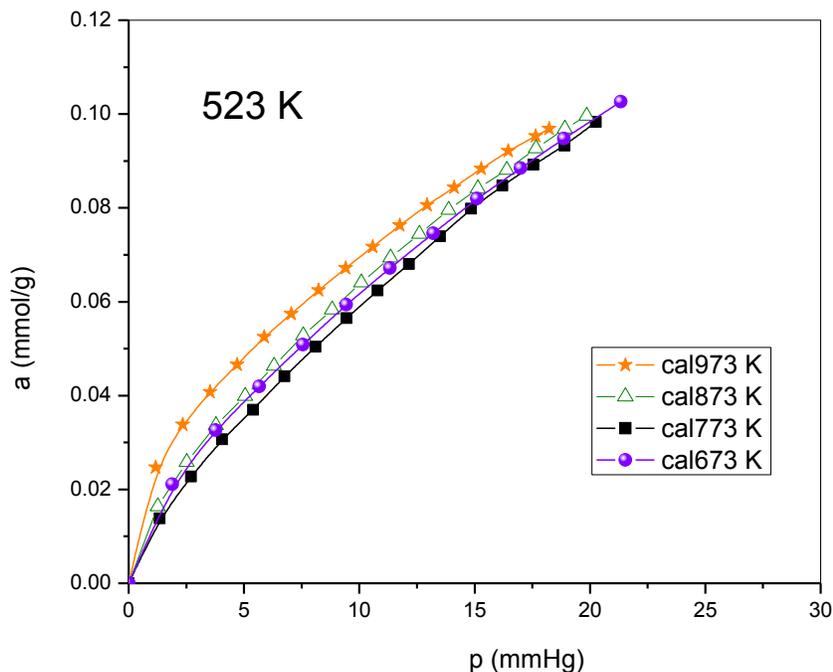


**Figura 27.** Isothermas de Adsorción de CO<sub>2</sub> a 473 K de las muestras tratadas térmicamente.

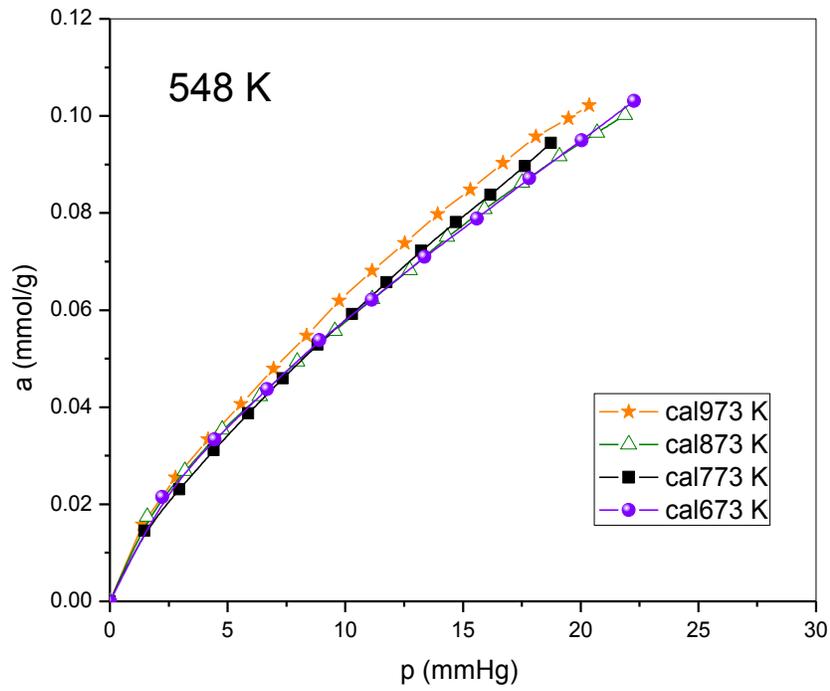


**Figura 28.** Isothermas de Adsorción de CO<sub>2</sub> A 498 K de las muestras tratadas térmicamente.

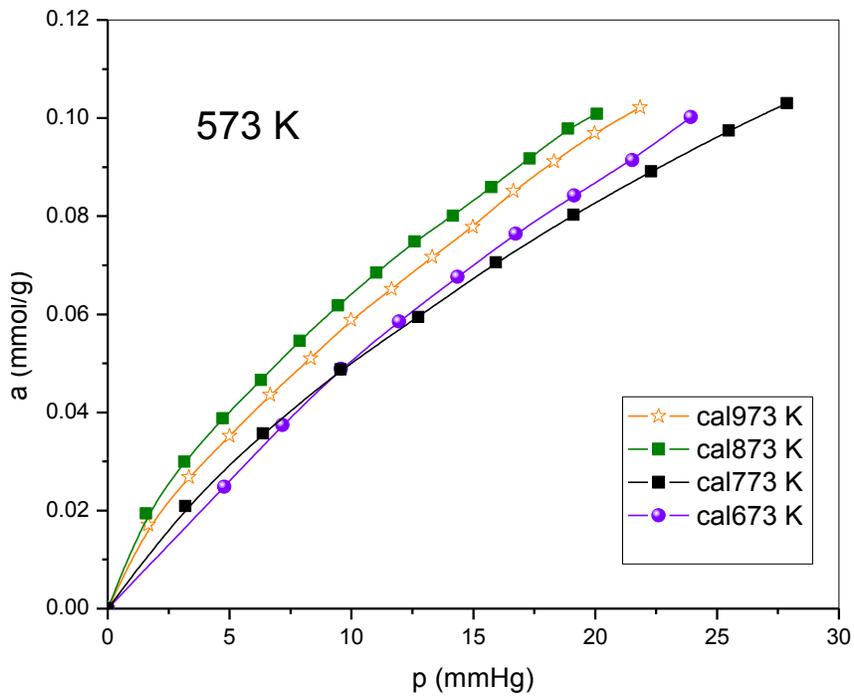
En la Figura 27 y 28 se observa que la muestra con mejor comportamiento en relación a cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbido es la cal 873K en la temperatura 473, 493 y 573 K, mientras que la muestra calcinada a 973 K posee un mejor comportamiento de adsorción a 523 y 548K (Figura 29 y 30). De acuerdo a lo reportado en investigaciones anteriores (Castillo *et al.*, 2010; Fernández, 2009; Sabir *et al.*, 2001) la calcinación de la caolinita da lugar a un producto llamado metacaolinita, el intervalo de temperatura de calcinación ideal para la caolinita oscila entre los 873 K y 1073 K.



**Figura 29.** Isotermas de Adsorción de  $\text{CO}_2$  A 523 K de las muestras tratadas térmicamente.

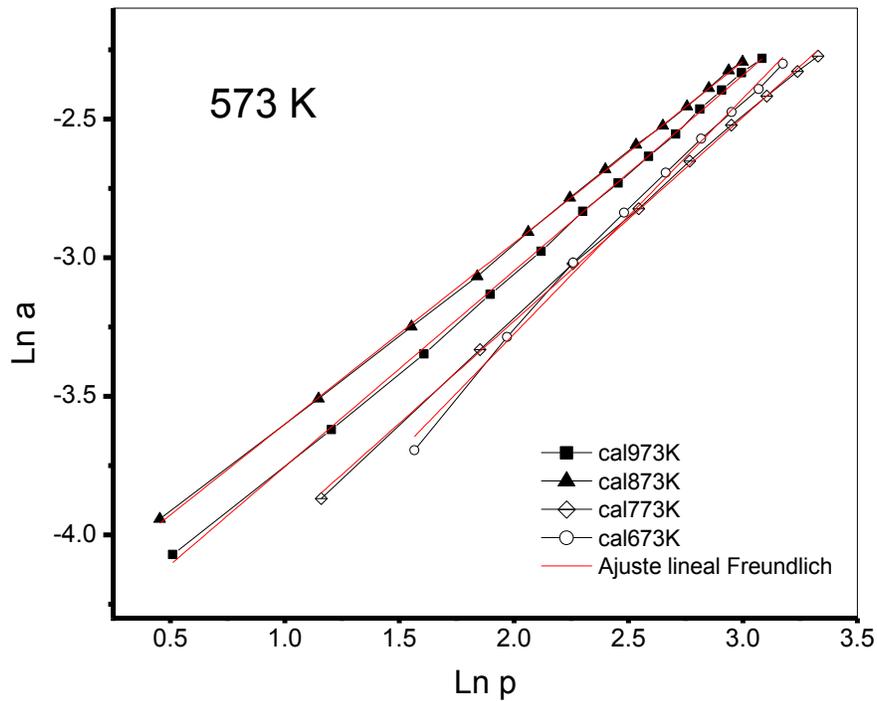


**Figura 30.** Isothermas de Adsorción de CO<sub>2</sub> A 548 K de las muestras tratadas térmicamente.



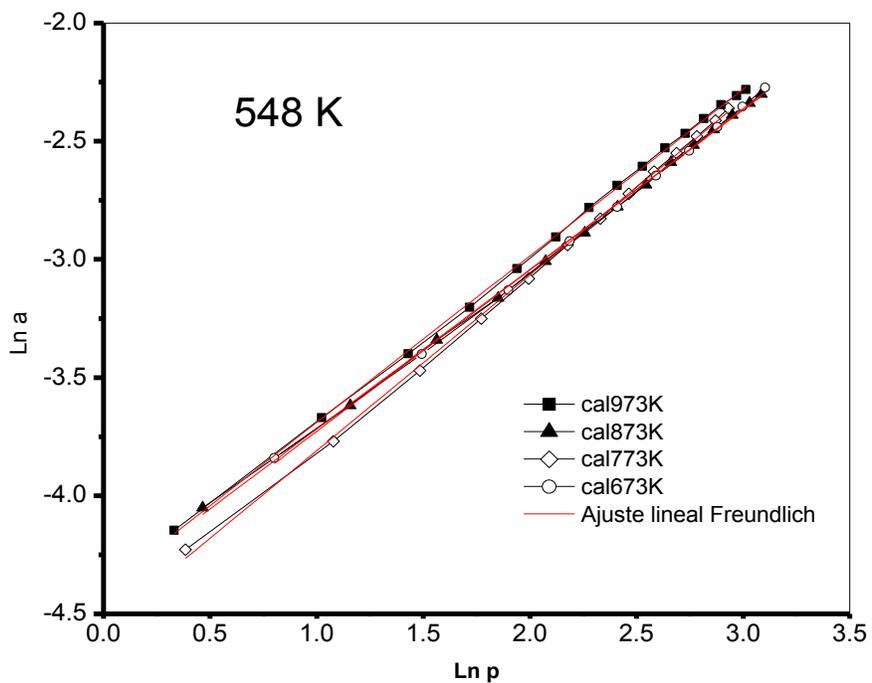
**Figura 31.** Isothermas de Adsorción de CO<sub>2</sub> A 573 K de las muestras tratadas térmicamente.

El tratamiento térmico a los suelos eleva su reactividad y produce un cambio en su estructura por lo tanto se puede observar que se favorece la adsorción de  $\text{CO}_2$ . Catillo et al, (2010) reportó que a medida que se incrementa la temperatura de calcinación hay una disminución en el área específica de las arcillas.

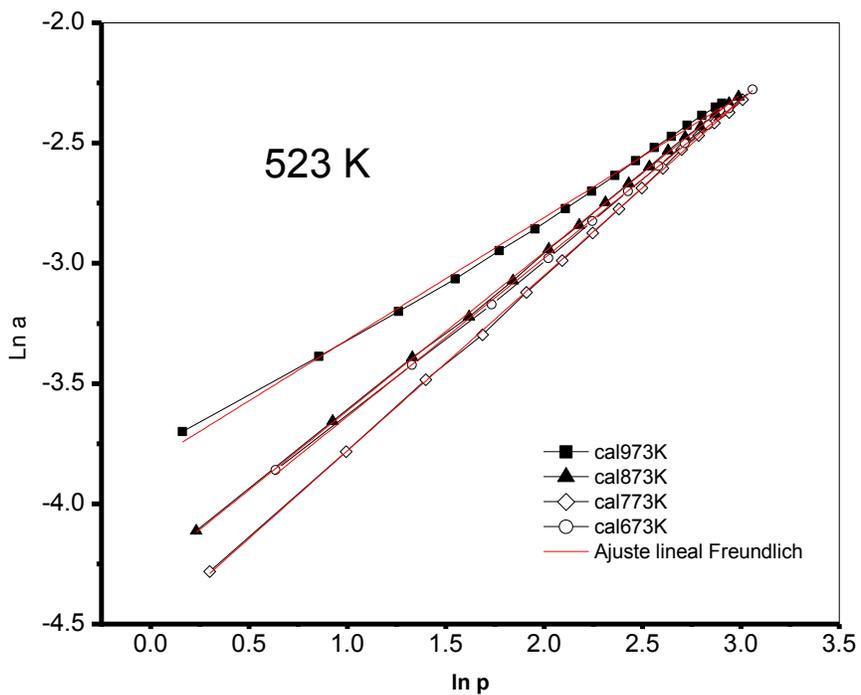


**Figura 32.** Ajuste lineal de Freundlich a 573 K de las muestras tratadas térmicamente.

En las Figuras 32 a 36 se muestran los ajuste de Freundlich de las muestras calcinadas comparando cada muestra tratada térmicamente a una temperatura específica.



**Figura 33.** Ajuste lineal de Freundlich a 543 K de las muestras tratadas térmicamente.



**Figura 34.** Ajuste lineal de Freundlich a 523 K de las muestras tratadas térmicamente.

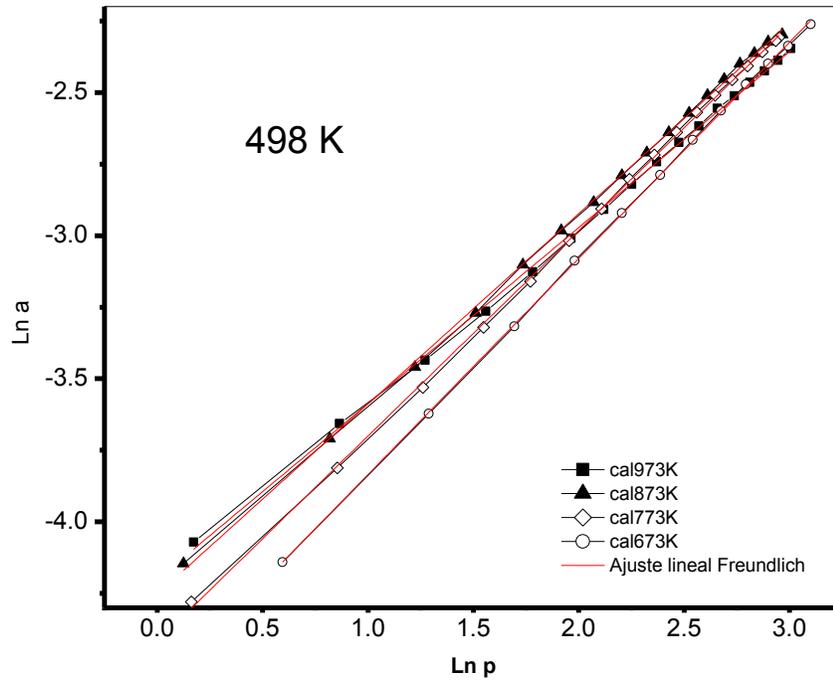


Figura 35. Ajuste lineal de Freundlich a 498 K de las muestras tratadas térmicamente.

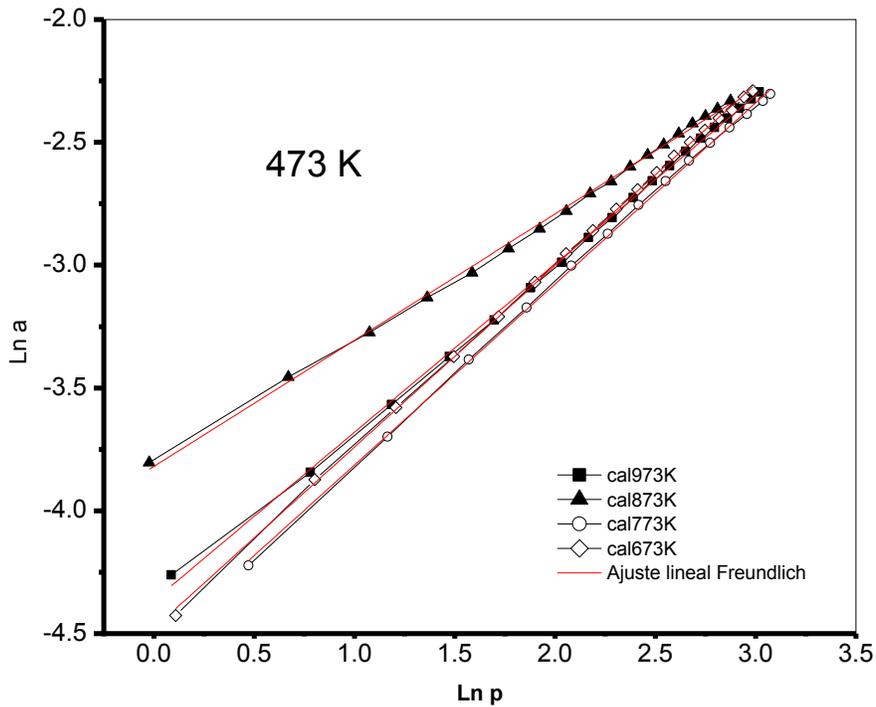


Figura 36. Ajuste lineal de Freundlich a 473 K de las muestras tratadas térmicamente.

De la Figura 37 a la 41 se muestran los ajustes lineales realizados por medio del modelo de Langmuir, presentando menores ajustes las muestras corridas experimentalmente a la temperatura de 523 K.

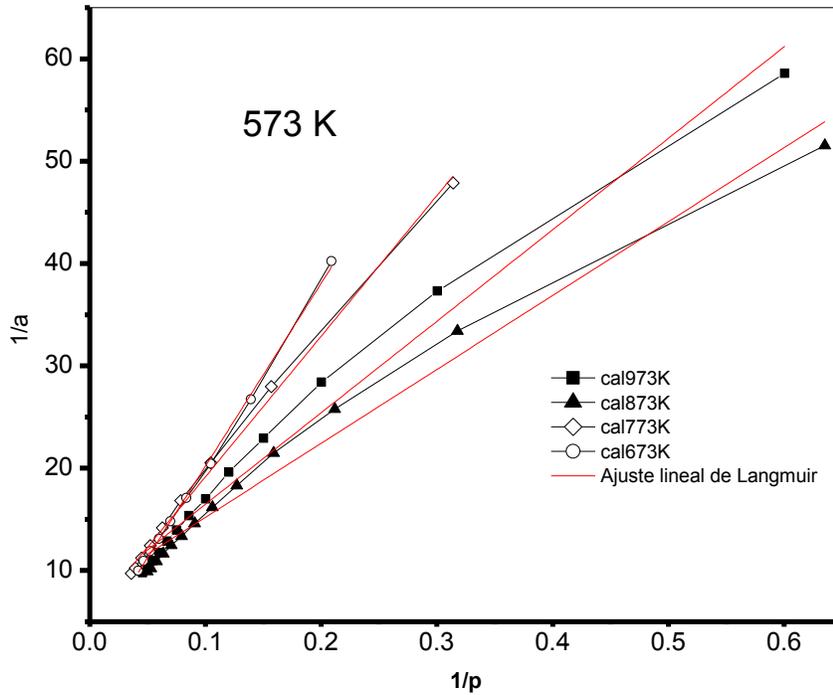


Figura 37. Ajuste lineal de Langmuir a 573 K de las muestras tratadas térmicamente.

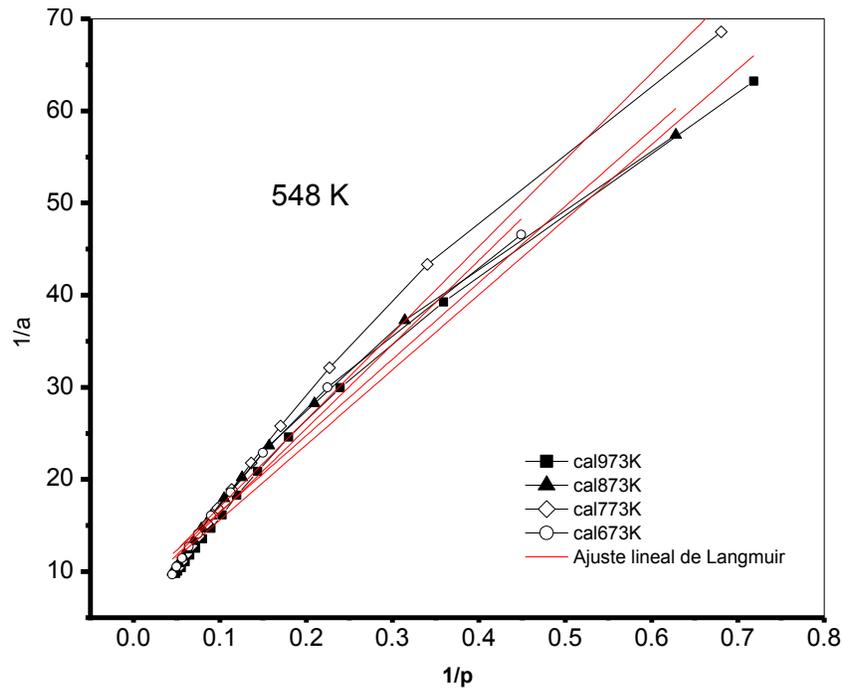


Figura 38. Ajuste lineal de Langmuir a 548 K de las muestras tratadas térmicamente.

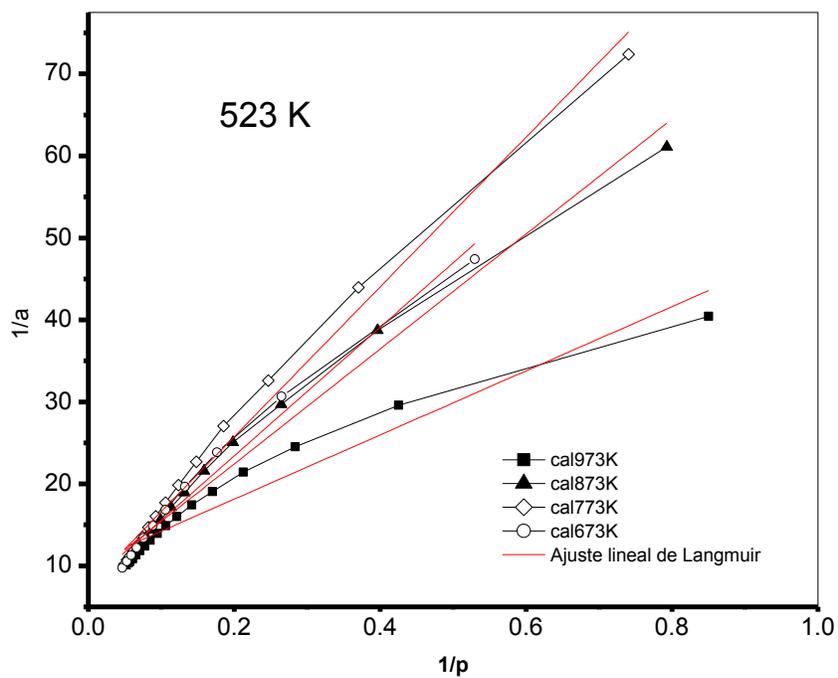


Figura 39. Ajuste lineal de Langmuir a 523 K de las muestras tratadas térmicamente.

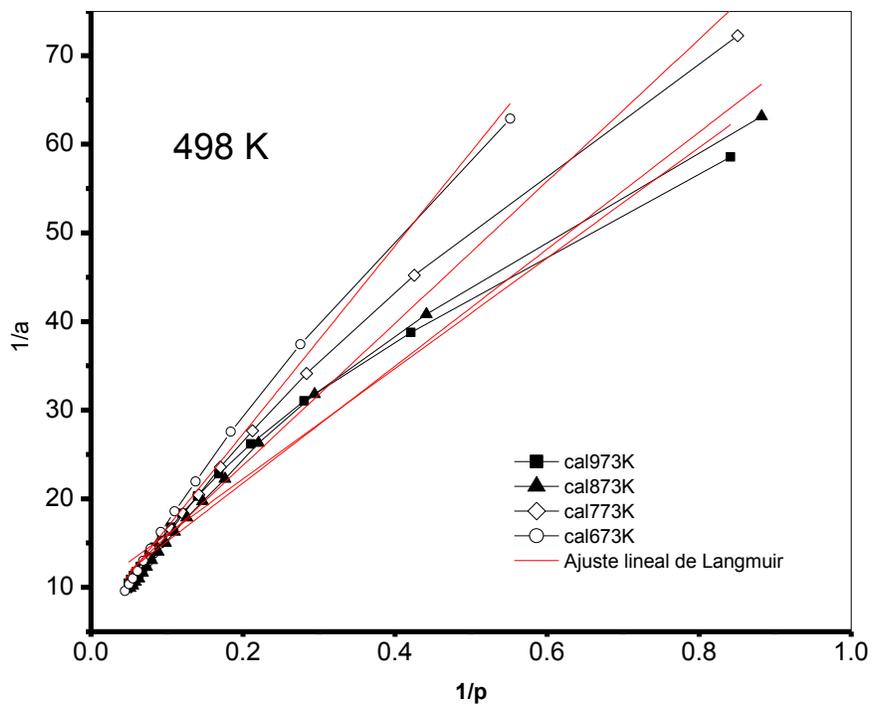
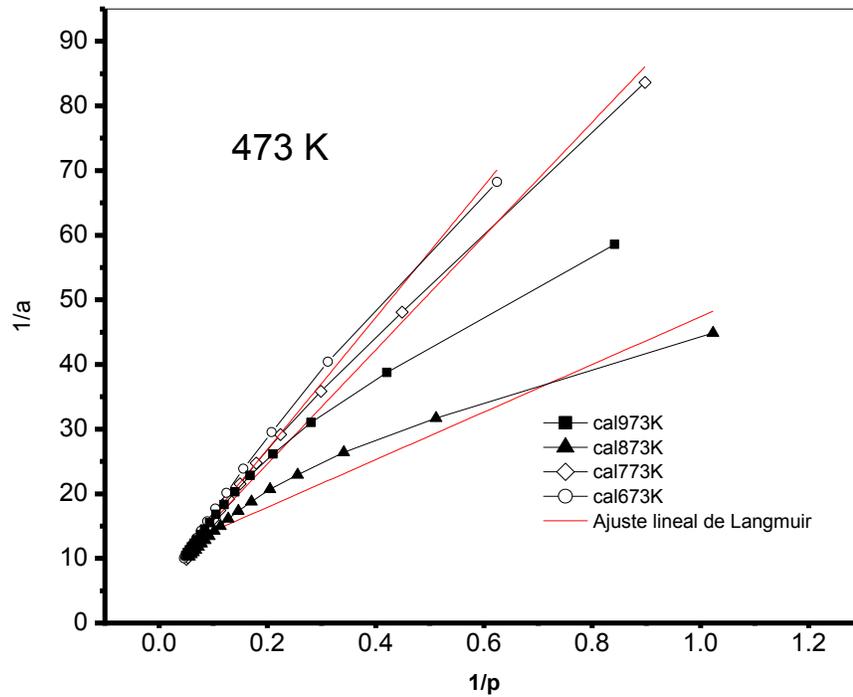


Figura 40. Ajuste lineal de Langmuir a 498 K de las muestras tratadas térmicamente.



**Figura 41.** Ajuste lineal de Langmuir a 473 K de las muestras tratadas térmicamente.

En el Cuadro 8 se muestran las evaluaciones de las constantes de Freundlich y Langmuir donde se observa que al igual que en las muestras naturales sin tratamiento térmico los valores obtienen un mayor ajuste con Freundlich en su mayoría con valores de R de 0.999.

**Cuadro 8.** Constantes de Freundlich y Langmuir para las muestras calcinadas.

Muestra	T(K)	Freundlich			Langmuir		
		R	n	K <sub>F</sub>	R	am	K <sub>L</sub>
cal973 K	573	0.9993	1.4174	0.0116	0.9809	0.1325	0.0845
	548	0.9996	1.4195	0.0124	0.9838	0.1340	0.0916
	523	0.9975	1.9684	0.0218	0.9375	0.0969	0.2639
	498	0.9993	1.6263	0.0150	0.9667	0.1026	0.1563
	473	0.9992	1.4597	0.0127	0.9706	0.1139	0.1202
cal873 K	573	0.9997	1.5305	0.0142	0.9796	0.1252	0.1106
	548	0.9992	1.4810	0.0124	0.9772	0.1222	0.0986
	523	0.9998	1.5183	0.0140	0.9804	0.1188	0.1201
	498	0.9995	1.5042	0.0142	0.9747	0.1166	0.1299
	473	0.9984	1.9470	0.0219	0.9448	0.1142	0.1304
cal773 K	573	0.9992	1.3588	0.0091	0.9969	0.1842	0.0395
	548	0.9992	1.3465	0.0106	0.9827	0.1303	0.0811
	523	0.9998	1.3716	0.0110	0.9879	0.1334	0.0821
	498	0.9997	1.3935	0.0121	0.9822	0.1293	0.0966
	473	0.9997	1.3535	0.0113	0.9930	0.1427	0.0795
cal673 K	573	0.9955	1.1762	0.0069	0.9984	0.4283	0.0131
	548	0.9992	1.4644	0.0121	0.9823	0.1380	0.0793
	523	0.9995	1.5199	0.0136	0.9805	0.1292	0.0987
	498	0.9998	1.3242	0.0102	0.9926	0.1635	0.0576
	473	0.9994	1.3568	0.0106	0.9937	0.1543	0.0636

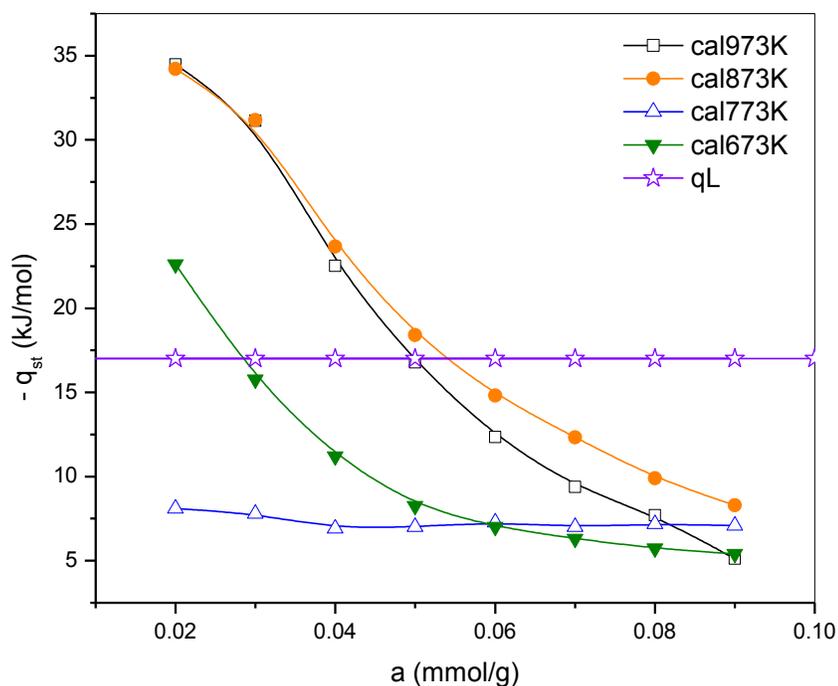
La capacidad de monocapa de Langmuir  $a_m$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ), Cte de Langmuir  $K_L$  ( $\text{mmHg}^{-1}$ ), Cte de Freundlich  $K_F$  ( $\text{mmHg}^{-1}$ )  $R$ = Coeficiente de correlación lineal respectivo.

Los calores isostéricos de adsorción de  $\text{CO}_2$  de las muestras calcinadas, se muestran en la Figura 42, en donde se puede observar el descenso de  $-q_{st}$  a medida que la cantidad de  $\text{CO}_2$  aumenta, cabe destacar, que para la muestra cal973K y cal872K las temperaturas experimentales donde se obtuvieron las mayores y menores cantidades de sustancia adsorbida fueron 473 y 423 K respectivamente, mostrando valores al comienzo correspondientes al proceso de quimisorción la cual implica que existe una interacción entre las moléculas, convirtiéndose en fisisorción a partir de los 0.05 mmol/g adsorbidos.

**Cuadro 9.** Parametros termodinámicos de la adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras calcinadas como adsorbentes.

Muestra	T(K)	$-\Delta H$ kJ mol <sup>-1</sup>	$-\Delta G$ kJ mol <sup>-1</sup>	$-\Delta U$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta S$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
	573		68.09		118.831
	548		65.37		119.288
<b>cal973K</b>	523	17.42	62.88	6.014	120.229
	498		59.00		118.474
	473		53.40		112.896
	573		68.36		119.302
	548		65.03		118.668
<b>cal873K</b>	523	19.09	62.57	3.4157	119.637
	498		59.74		119.960
	473		57.17		120.867
	573		69.52		121.326
	548		65.69		119.872
<b>cal773 K</b>	523	7.29	62.51	9.135	119.522
	498		59.65		119.779
	473		56.66		119.789
	573		66.63		116.283
	548		64.82		118.285
<b>cal663 K</b>	523	10.28	62.22	7.99	118.967
	498		59.10		118.675
	473		56.11		96.892

Los cálculos de los parámetros termodinámicos obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras calcinadas son mostrados en el Cuadro 9, donde se observa que los valores de la entalpía y la energía interna son inversos, mostrando una secuencia para  $\Delta H$  de cal673K > cal773K > cal873K > cal973K mientras que la  $\Delta U$  muestra el comportamiento inverso cal973K > cal873K > cal773K > cal673K. Cuando la entalpía ( $\Delta H$ ) < 0, la entropía ( $\Delta S$ ) > 0 y la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) < 0 la naturaleza del proceso es espontanea, es decir que el cambio de contenido energético del adsorbente y el adsorbato suceden naturalmente al producirse el contacto entre ellos.



**Figura 42.** Calores isotéricos de adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras con tratamiento térmicos.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a los análisis químicos y biológicos que se realizaron, el Suelo SJA1 contiene los mayores contenidos de MO, N, COT, CIC, C/N y actividad microbiológica además de ser el suelo con mejor desempeño en la adsorción de CO<sub>2</sub>.

La accesibilidad del CO<sub>2</sub> en relación a la cantidad MO presente en el suelo difiere a causa de la interferencia de las propiedades estructurales de los mesoporos de acuerdo a las fases cristalinas presentes, por lo que se deduce que la presencia de MO sí favorece la adsorción de CO<sub>2</sub> en la muestra SJA1 y SJA2, mientras que en el suelo SJA4 se beneficia con la presencia de caolinita.

La adsorción de N<sub>2</sub> caracterizó favorablemente las muestras al ser adsorbido principalmente en el área externa de las partículas dando así mediciones relacionadas con la geometría de los poros de los suelos.

La caracterización de los suelos fue realizada satisfactoriamente por las técnicas experimentales utilizadas, obteniendo principalmente que el suelo SJA4 posee la fase cristalina caolinita una de las arcillas más importantes de acuerdo a su utilización en la industria química, cerámica y de adsorción por su alto valor de superficie específica, mientras que el suelo SJA3 obtiene los menores valores en parámetros texturales lo cual lo descarta en los procesos de adsorción de contaminantes.

El análisis, caracterización y posible modificación de materiales naturales como es el suelo, obtienen diferentes cambios a las estructuras y al comportamiento de estas ante la adsorción de gases de efecto invernadero como es el CO<sub>2</sub>.

El uso del suelo como reservorio de CO<sub>2</sub> por adsorción es una alternativa para disminuir la concentración de este gas en la atmósfera, además de ser un material que puede reincorporarse a su lugar de origen y dar pauta a la recuperación de carbono en el suelo.

Las isotermas de adsorción obtenidas experimentalmente de los materiales adsorbentes se ajustan al patrón experimental de adsorción de Freundlich. Donde

se observa por los parámetros de adsorción que las sustancias son adsorbidas favorablemente y se estima que el proceso es de fisisorción, esto se afirma posteriormente con los resultados obtenidos en el calor isostéricos.

El suelo SJA4 calcinado a las temperaturas de 873 y 973 K obtuvo una mayor capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  por lo que la utilización y activación del suelo con contenidos importantes de arcilla constituyen un amplio campo de trabajo en la adsorción de gases de efecto invernadero.

## **RECOMENDACIONES**

La agroecología supone una alternativa atractiva desde el punto de vista del cambio climático: la producción agroecológica no sólo emite muchos menos gases invernadero, sino que aumenta mucho la capacidad de absorción y adsorción de carbono de los suelos. En la actualidad, el  $\text{CO}_2$  es utilizado como un insumo externo en la producción de hortalizas incrementando su concentración en el ambiente principalmente para mejorar su rendimiento acelerando la fotosíntesis y así la producción de azúcares y carbohidratos. Se plantea seguir con esta investigación utilizando el suelo SJA4 como materia prima modificando por diferentes procedimientos la estructura para una mayor retención de  $\text{CO}_2$  y iones  $\text{NH}_4^+$  y posteriormente hacer pruebas de invernadero donde se realice la liberación controlada de  $\text{CO}_2$  en la planta.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Efraín Rubio del Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT) por el apoyo en la realización de los análisis de caracterización DRX, SEM Y EDS.

Al Dr. Roberto Portillo del departamento de Química de la Facultad de Ciencias Químicas por la colaboración de la determinación de las isothermas de  $\text{N}_2$  de los suelos que se estudiaron.

Al Dr. Karim Zapag de la Universidad Nacional de San Luis, Argentina por la disposición y el conocimiento compartido en la estancia de investigación de Junio y Julio 2015.

## REFERENCIAS

- Acevedo, S. O., E. Ortiz, H., M. Cruz, S., y E. Cruz, C. (2004). El papel de óxidos de Hierro en suelos. *Terra Latinoam*, 22, 485-497.
- Aguilar, G. (1985). Adsorción y catálisis. Universidad Autónoma de Puebla. México. 311 p.
- Alberti, A., Martucci, A., Galli, E., Vezzalini, G. A. (1997). Reexamination of the Crystal Structure of Erionite. *Zeolites*, 19, 349.
- Alexander M. (1994). Introducción a la Microbiología de Suelos. Editor S. A. México.
- Alzaydien, A. S., Manasreh, W. (2009). Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto activated phosphate rock. *International Journal of Physical Science*, 4(4), 172-181.
- Antilen, M., Forster, J., Del Confeito, S., Rodier, E., Fudym, O., Venezia, A., Degadenello, G., and Escudey, M. (2004). Characterization of the porous structure of Chilean volcanic soils by Nitrogen adsorption and mercury porosimetry. *J.Chil. Chem. Soc*, 49 (4), 313-318.
- Ariena H.C., Van Bruggen A., Semenov M., Van Diepeningen A.D., De Vos O.J. & Blok W.J. (2006). Relation between soil health, wave-like fluctuations in microbial populations, and soil-borne plant disease management. *European Journal of Plant Pathology*. 115,105-122.
- Balard, H., A. Saada, E. Papirer, and B. Siffert.(1997). Energetic surface heterogeneity of Illites and Kaolinites. *Langmuir*, 13,1256-1259.

- Bansal, R.C., Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. CRC Press, Boca Raton, FL. 85-101 pp.
- Barrett, E. P., L. J. Joyner, and P. Halenda. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373-380.
- Bautista, C., Etchevers, B., del Castillo R.F. y Gutiérrez C. (2004). La Calidad del Suelo y sus indicadores. *Ecosistemas*, 13 (2), 90-97.
- Besoain, E. (1985). Mineralogía de arcillas de suelos. Centro Interamericano de Documentación e Información Agrícola, San José, Costa Rica. 7-37.p.p.
- Borrajó, R., González, J. y Sánchez A. (2012). Modelación del proceso de calcinación flash durante la activación de arcillas. *Ingeniería mecánica*. 15(1), 73-82.
- Bouyoucos, G. (1962). Hydrometer method improved for making particle size analysis of soil. *Agron. J.*, 54, 464-465.
- Bremner, J.M. (1965). Total nitrogen. In: C. A. Black. (ed). Methods of Soil analysis. Part 2. Agronomy 9. *American Society of Agronomy*. Madison. pp: 1149-1178.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, .E. (1940). On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1923-32.
- Burt R. (Ed.). (2014). Soil Survey Laboratory Methods Manual. Soil Survey Investigations Report No. 42. Version 4.0. Natural Resources Conservation Service. United States Department of Agriculture. 700 p.
- Calvo V, P., L.R. Meneses., y D. Zúñiga D. (2008). Estudio de las poblaciones microbianas de la rizósfera del cultivo de papa (*Solanum tuberosum*) en zonas Altoandinas. *Ecol. Apl*, 7, 141-148.

- Cameron, K.C, and G.D. Buchan. (2006). Porosity and pore size distribution. In: Lal, R. (ed). Encyclopedia of Soil Science. CRC Press, Boca Raton, FL. USA. pp: 1350–1353.
- Casas, F. (2011). El suelo de cultivo y las condiciones climáticas. Paraninfo, España, 233 p.
- Castillo, R., Fernández, R., Antoni M., Scrivener K., Alujas A., Martirena J. (2010). Activación de arcillas de bajo grado a altas temperaturas. *Revista ingeniería de construcción*. 25(3), 329,352.
- De la Vega Estrada Sergio, Romo Viramontes Raúl y González Barrera Ana L.(2011). Índice de marginación por entidad federativa y municipio 2010. Fondo Población de las Naciones Unidas.CONAPO.
- Dómenech X., y Peral José. Química Ambiental de sistemas terrestres. Reverté: España. 247 p.
- Ellies SCH. Achim. (1995). Efecto del manejo sobre las propiedades físicas de suelos trumaos y rojo arcillosos. *Bosque*, 16(2), 101-110.
- Fassbender Hans W., y BornemiszaElemer. (1987). Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina. San José, C.R.:IICA. 420 p.
- Ferrera Cerrato, R; y Alarcón, A. (2001). La microbiología del suelo en la agricultura sostenible. *Ciencia Ergo Sum*, 8, 2.
- Ganter Charlotte. (2007). Stabilization of soil organic matter by mineral surfaces. Term Paper in Biogeochemistry and Pollutant Dynamics, Master Studies in Environmental Sciences. ETH Zürich HS. 1-13.
- Gliessman S. (1998). Agroecología: Procesos ecológicos en agricultura sostenible. Turrialba, C.R. CATIE. 359 p.
- González C.H., Rodríguez L., Arjona C., Puertas A. & Fonseca M. (1999). Efecto de la Aplicación de *Trichoderma harzianum* R. Sobre la Composición

Cuantitativa De Bacterias, Hongos y Actinomicetos de la Rizósfera de Solanaceas y su Influencia en el Crecimiento Vegetativo. *Investigación Agraria, Producción y Protección Vegetales*. 14: 297-306.

Gregg, S. J; Sing, K. S. W. (1985). Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd Ed.; Academic Press: London, U. K. 113 p.

Guillen J. A., S. Bribiesca V, y R. Escudero G. (2012). Caracterización evaluación de un depósito de Caolín de “Los Azufres” Michoacán, México, para su uso industrial. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr*, 51, 329-336.

Hart, R.D. (1985). Conceptos básicos sobre agroecosistemas. Turrialba, Costa Rica. 160 p.

Heck, R. H.; Chen, N. Y. (1993). Conversion of Light Naphthas over Sulfided Nickel Erionite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1003.

Hernández, M. A., Portillo R., Salgado M. A., Rojas F. Petranoskii V., Pérez G. y Salas R. (2010). Comparación de la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en clinoptilolitas naturales y tratadas químicamente. *Superficies y Vacío*, 23(S) 67-72.

Hernández, M.A., Velasco J., Rojas F., Campos E., Lara V., Torres J., y Salgado M. (2003). Adsorción de compuestos orgánicos volátiles en arcillas del estado de Puebla, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 19(4) 191-196.

Hernández, M. A., A. I. González, L. Corona, F. Hernández, F. Rojas, M. Asomoza, S. Solís, R. Portillo, and M. A. Salgado. (2009). Chlorobenzene, chloroform, and carbóntetrachlorideadsorption on undoped and metal-doped sol-gel substrates SiO<sub>2</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub> and Fe/SiO<sub>2</sub>. *J. Hazard.Mater*, 162, 254-263.

- Hernández, M.A., J. Velasco., F. Rojas., H. Lara., M. Salgado., y V. Tamariz. (2003). Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del estado de Puebla, México. *Rev. Int. Contam. Ambient*, 19, 183-190.
- Hernández, M.A., K. Quiroz., F. Rojas., R. Portillo., M. Salgado., F. Hernández, and Rivera A. (2014). Experiment and Modeling of Low Coverage Uptake of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on H-Clinoptilolite Zeolite from Tehuacán, Puebla, Mexico. *J. Chem. Chem. Eng*, 8, 1-10.
- Jonge Humbert. (1996). Adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on Soil Organic Matter: Nature of Porosity, Surface Area, and Diffusion Mechanisms. *Environ. Sci. Technol*, 30, 408-413.
- Kaneko, K. (1997). Heterogeneous Surface Structure of Adsorbents. In *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Solid Surface, Studies in Surface Science and Catalysis*. Rudzinski, W., Steele W., and Zgrablich, G. Eds. Elsevier Science, Amsterdam, 104, pp. 679-714.
- King, C J. (1980). *Procesos de separación*. Ed. Reverte. España. 914 p.
- Kong, A. Y., K. M. Scow., Córdova-Kreylos, A. L., Holmes, W. E, and J. Six. (2011). Microbial community composition and carbon cycling within soil microenvironments of conventional, low-input, and organic cropping systems. *Soil. Biozaffarl. Biochem*, 43, 20-30.
- Lal, R. and Shukla M. (2005). *Principles of soil physics*. Marcel Dekker, Inc. NY. USA. 666 p.
- Landers J., G. Gor., Y. Gor and A.V. Neimark. (2013). Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 437, 3–32.
- Lipiec, J., M. Hajnos, and R. Świeboda. (2012). Estimating effects of compaction on pore size distribution of soil aggregates by mercury porosimeter. *Geoderma*, 179–180, 20–27.

- López, L., Hernández M.A., Ruiz J., Carcaño M., Medina G., Portillo R. y Muñoz J. (2012). Adsorción de ácidos carboxílicos de origen vegetal y bacteriano en un suelo agrícola. *Terra Latinoamericana*, 30 (3) 261-270.
- Martínez, J. y A. Fernández (Eds). (2004). Cambio Climático: Una visión desde México. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. Mexico.
- Munkholm, L., R.J. Heck, and B. Deen. (2012). Soil pore characteristics assessed from X-ray micro-CT derived images and correlations to soil friability. *Geoderma*, 181–182, 22–29.
- Narváez, R. (2014). Adsorción de derivados del benceno en compósitos de Hidrotalcita calcinada y SBA-15. Tesis (Licenciatura en Ingeniería Ambiental). Puebla, México, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química. 88 p.
- NOM-021-RECNAT-2000 (Norma Oficial Mexicana). (2000). Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreos y análisis. Diario Oficial de la Federación. 17 octubre 2000.
- Núñez, RM, Bojórquez S, Hernández J, Orozco B, García P, Gómez A, Ontiveros G y Aguirre O. (2011). Efecto de la materia orgánica sobre las propiedades físicas del suelo en un sistema agroforestal de la llanura costera norte de Nayarit, México. *Biociencias*, 1(3)(2), 27- 35.
- Ordóñez, R. y Carbonell B. (2008). Influencia de la climatología y el manejo del suelo en las emisiones de CO<sub>2</sub> en un suelo arcilloso de la Vega de Carmona. *Carel: Carmona: Revista de estudios locales*, 6, 2339-2354.
- Pagliai, M., N. Vignozzi, and S. Pellegrini. (2004). Soil structure and the effect of management practices, *Soil Tillage Res*, 79, 131–143.

- Pérez O, G., M.A. Hernández E., y K. M. Álvarez G. (2012). Estudio de la capacidad de adsorción de Tolueno en óxidos mixtos de Al-Ce-Zr. *Ra Ximhai*, 8(2), 139-147.
- Phadnis, H. S, and J. C. Santamarina. (2011). Bacteria in sediments: pore size effects. *Geotechnique Letters*, 1, 91-93.
- Ravikovitch, P., Bogan B., and Neimark A. (2005). Nitrogen and Carbon Dioxide Adsorption by Soils. *Environ. Sci. Technol.* 39,4990-4995.
- Ravikovitch, P.I., A.V. Neimark.(2001). Characterization of micro and mesoporosity in SBA-15 materials from adsorption data by the NLDFIT method. *J. Phys. Chem. B*, 105, 6817–6823.
- Rios, H, Vargas D, y Funes F. (2011). Innovación agroecológica, adaptación y mitigación del cambio climático. INCA, Cuba, 242 p.
- Ross, R D. (1974). La industria y la contaminación del aire. Ed. Diana. México.
- Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. (1999). Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. San Diego. Academic Press.pp. 439-467.
- Salcedo, P. E., A. Galvis S., T. M. Hernández M., R. Rodríguez M., F. Zamora N., R. Bugarin M., R. Carrillo G. (2007). La humedad aprovechable y su relación con la materia orgánica y superficie específica del suelo. *Terra Latinoam*, 25, 419-425.
- Sánchez, De PM., Prager M., Naranjo R. y Sanclemente O. (2012). El suelo su metabolismo, ciclaje de nutrientes y prácticas agroecológicas. *Agroecología*, 7, 19-34.
- Sheng-Gao, L., Zaffar, M., Dan-Ping C., Cheng-Feng W. (2014). Porosity and pore size distribution of Ultisols and correlations to soil iron oxides. *Catena*, 123, 79–87.

- Sing, K.S.W., and R.T. Williams. (2004). The Use of Molecular Probes for the Characterization of Nanoporous Adsorbents. *Part. Syst. Charact*, 21, 71–79.
- Sing, K S. W., D. H. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniowska. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid system. *Pure Appl. Chem*, 57, 603-619.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, L.A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. (1985). Reporting Physisorción data for gas/solida systems, with special reference to the determination on surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry*, 57(4), 603-19.
- Six, J., H. Bossuyt., S. Degryze., and K. Denef. (2004). A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil Tillage Res*, 79, 7–31.
- Ruiz, O. (1995). Agroecosistema. Término, concepto y su definición bajo el enfoque agroecológico y sistémico. *In: Seminario Internacional de Agroecología*. UACH. Estado de México. pp. 29-31.
- Solomon, S., D. Qin, M. Manning, R.B. Alley, T. Berntsen, N.L. Bindoff, Z. Chen, A. Chidthaisong, J.M. Gregory, G.C. Hegerl, M. Heimann, B., Hewitson, B.J., Hoskins, F., Joos, J., Jouzel, V., Kattsov, U., Lohmann, T., Matsuno, M., Molina, N., Nicholls, J., Overpeck, G., Raga, V., Ramaswamy, J., Ren, M. Rusticucci, R. Somerville, T.F. Stocker, P. Whetton, R.A. Wood y D. Wratt. (2007): Technical Summary. *In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge y New York. Miller ed. Pp, 25.
- Sogorb M A y Vilanova E. (2004). Técnicas analíticas de contaminantes químicos: Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias, Ed Díaz de Santos S.A.

- Strong, D.T., H. De Wever., R. Merckx., and S. Recous. (2004). Spatial location of carbon decomposition in the soil pore system. *Eur. J. Soil Sci*, 55, 739–750.
- Teres, V., V. Arrieta., J. Sánchez., M. Lucas., y E. Ritter. (1995). Evaluación de la densidad real de sustratos de cultivo por el método de inmersión. *Inv. Agr. Prod. Veg*, 10, 231-244.
- Thommes, M. (2004). In: *Nanoporous Materials: Science and Engineering*. Imperial College Press: London, UK. 317 p.
- Vargas-Rodríguez, Y. M., V. Gómez-Vidales, E. Vázquez-Labastida, A. García-Bórquez, G. Aguilar-Sahagún, H. Murrieta-Sánchez y M. Salmón. (2008). Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 25: 135-144.
- Walkley, A. y T.A. Black. (1934). An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci*, 37, 29-38.
- Weber, W. J.; Huang, W. L. (1996). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments.4. Intraparticle heterogeneity and phase- distribution relationships under non equilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol*, 30, 881-888.
- Wyckoff, R.W.G. (1963). *Crystal Structures*. John Wiley & Sons: New York.
- Xu, X., P. E. Thornton., and W. M. Post. (2013). A global analysis of soil microbial biomass carbon, nitrogen and phosphorus in terrestrial ecosystems. *Glob. Ecol. Biogeogr*, 22, 737-749.
- Zhu H. Y, y G. Q. Lu. (2000). Estimating Pore Size Distribution from the Differential Curves of Comparison Plots. In: *Characterization of Porous Solids V, Studies in Surface Science and Catalysis*. Unger K. K., G. Kreysa y J. P. Baselt (Eds). Elsevier Science, Amsterdam, Netherland. pp. 243-250.

