



Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Agronomía  
Programa de Magíster en Ciencias Agronómicas

**INMOVILIZACIÓN DE CADMIO EN UN SUELO MEDIANTE LA ACCIÓN DE  
BIOCARBONES ACTIVADOS**

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias Agronómicas

IGNACIO SEBASTIÁN DE LA FUENTE O'RYAN

Chillán, Chile  
2025

Profesora Guía: Cristina Muñoz Vargas  
Dpto. de Suelos y Recursos Naturales  
Facultad de Agronomía  
Universidad de Concepción

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Esta tesis ha sido realizada en el Departamento de Suelos y Recursos Naturales de la Facultad de Agronomía, Universidad de Concepción.

Profesora Guía

---

Dra. Cristina Muñoz Vargas  
Facultad de Agronomía  
Universidad de Concepción

Comisión Evaluadora:

---

Dr. Erick Zagal Venegas  
Facultad de Agronomía  
Universidad de Concepción

---

Dr. Winfred Espejo Contreras  
Facultad de Agronomía  
Universidad de Concepción

---

Ph.D. Brenton Ladd  
Facultad de Ciencias Ambientales  
Universidad Científica del Sur, Perú

Directora de Programa

---

Dra. Macarena Gerding González  
Facultad de Agronomía  
Universidad de Concepción

## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece al proyecto Fondecyt Regular 1210503 titulado “Biochar activated for bio-remediation and bio-recovery of soils to promote a climate-smart agriculture” por el financiamiento de la investigación.

## TABLA DE CONTENIDOS

	<b>Página</b>
Resumen	viii
Abstract	ix
Introducción	1
Hipótesis	6
Objetivo general	6
Objetivos específicos	6
Materiales y métodos	6
Resultados y discusión	13
Capítulo I: Caracterización de biocarbones	14
Capítulo II: Funcionalización de biocarbones	22
Conclusiones	26
Referencias	27

## INDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla 1.1 Propiedades químicas de los biocarbones .....	13
Tabla 1.2 Propiedades físicas de los biocarbones.....	14
Tabla 2.1 Características químicas del suelo.....	21
Tabla 2.2 Reducción de Cd disponible en suelo (%) respecto de T1 (SueloINICIAL).....	23
Tabla 2.3 pH y biomasa aérea.....	24
Tabla 2.4 Coeficiente de correlación de Pearson entre variables...	26

## INDICE DE ILUSTRACIONES

	<b>Página</b>
Figura 1 Efecto del pH en la adsorción.....	15
Figura 2 Cinética de adsorción.....	16
Figura 3 Isotermas de adsorción.....	17
Figura 4 Adsorción de Cd <sup>2+</sup> dependiente de la masa de biocarbón	18
Figura 5 Desorción de Cd <sup>2+</sup> por lavado de los biocarbones.....	19
Figura 6 Cadmio disponible (DTPA-extractable) .....	22
Figura 7 Acumulación de cadmio total en tejido vegetal de <i>L. sativa</i> .	24

# INMOVILIZACIÓN DE CADMIO EN UN SUELO MEDIANTE LA ACCIÓN DE BIOCARBONES ACTIVADOS

## CADMIUM IMMOBILIZATION IN A SOIL THROUGH THE ACTION OF ACTIVATED BIOCHARS

**Palabras clave:** Remediación, metal pesado, biodisponibilidad, residuo agrícola.

### RESUMEN

Este estudio evaluó biocarbones activados de poda de arándano (*Vaccinium corymbosum* L.) para remediar un suelo contaminado con cadmio (Cd) en la Comuna de Puchuncaví, Chile. Los biocarbones pirólizados a 600°C, se activaron biológicamente (BC<sub>bio</sub>) mediante el vermicompostaje con *Eisenia fetida* S; químicamente (BC<sub>quim</sub>) mediante la copirólisis con poliestireno y de forma combinada (BC<sub>bioquim</sub>). Cada tipo de formulación de biocarbon fue aplicado al 1% p/p en un suelo contaminado con Cd por actividades industriales (2,71 mg Cd kg<sup>-1</sup>) bajo un diseño completamente al azar (5 tratamientos × 4 réplicas); preincubándose por 30 días a condiciones controladas. Posteriormente, se trasplantó una *Lactuca sativa* var. Sierra en cada maceta y se mantuvo por 90 días bajo condiciones controladas. Los resultados mostraron que BC<sub>bio</sub> logró la mayor reducción de Cd disponible (DTPA: 8,3%, p < 0,05) y la menor concentración foliar (0,19 mg kg<sup>-1</sup>), siendo el único tratamiento bajo el límite permitido por la normativa de la Unión Europea que es de 0,20 mg Cd kg<sup>-1</sup>. En contraste, el control (CT) presentó los valores más altos tanto en suelo como foliar. La alta correlación positiva entre Cd disponible y foliar (r = 0,78, p < 0,05) confirmó la biodisponibilidad del metal. La activación biológica demostró disminuir la transferencia de Cd del suelo a la planta, ofreciendo una posibilidad para manejar suelos contaminados con Cd. Por otro lado, aunque los ensayos in vitro revelaron que BC<sub>quim</sub> y BC<sub>bioquim</sub> poseían mayor capacidad máxima de adsorción (Q<sub>máx</sub>) debido a su mayor área superficial (53.01 y 64.21 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectivamente), esta ventaja no garantizó su eficacia en el suelo real. Factores como competencia iónica (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), pH ácido (4.92) y obstrucción física de poros por coloides limitaron su desempeño in situ. Así, la activación biológica con menor Q<sub>máx</sub> pero grupos funcionales estables demostró ser la estrategia más robusta para condiciones

edáficas reales.

## ABSTRACT

This study evaluated activated biochars from blueberry pruning residues (*Vaccinium corymbosum* L.) for remediating cadmium (Cd) contaminated soil in Puchuncaví District, Chile. Biochars pyrolyzed at 600°C were biologically activated (BC<sub>bio</sub>) through vermicomposting with *Eisenia fetida* S., chemically activated (BC<sub>quim</sub>) via co-pyrolysis with polystyrene, and combined activation (BC<sub>bioquim</sub>). Each formulation was applied at 1% w/w to industrially contaminated soil (2.71 mg Cd kg<sup>-1</sup>) under a completely randomized design (5 treatments × 4 replicates), with 30 days pre-incubation under controlled conditions. Subsequently, one *Lactuca sativa* var. Sierra seedling was transplanted per pot and maintained for 90 days under controlled conditions. Results showed BC<sub>bio</sub> achieved the highest reduction in available Cd (DTPA-extractable: 8.3%,  $p < 0.05$ ) and the lowest foliar concentration (0.19 mg kg<sup>-1</sup>), being the only treatment below the European Union regulatory limit (0.20 mg Cd kg<sup>-1</sup>). Conversely, the control (CT) exhibited the highest values in both soil and foliar Cd. The strong positive correlation between available and foliar Cd ( $r = 0.78$ ,  $p < 0.05$ ) confirmed the metal's bioavailability. Biological activation effectively reduced Cd transfer from soil to plants, demonstrating potential for managing Cd-contaminated soils. Although *in vitro* assays revealed BC<sub>quim</sub> and BC<sub>bioquim</sub> possessed higher maximum adsorption capacities ( $Q_{max}$ ) due to their greater specific surface areas (53.01 and 64.21 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively), this advantage did not ensure efficacy in actual soil. Factors including ionic competition (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), acidic pH (4.92), and physical pore obstruction by colloids limited their *in situ* performance. Thus, biological activation with lower  $Q_{max}$  but stable functional groups proved the most robust strategy for real edaphic conditions.

## INTRODUCCIÓN

Diferentes sectores industriales como la minería, la fabricación y aplicación de pesticidas y fertilizantes (principalmente fosfatados), abonos municipales, generación de energías en base a combustibles fósiles y otras actividades antropogénicas son responsables de la deposición de diversos metales pesados y metaloides en suelos, aguas, en el aire y en los alimentos (Rai *et al.*, 2019; Siebers *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2014). En Chile, desde la zona centro-sur hasta el límite norte del país se concentra gran parte de la actividad agrícola y la mayor parte de la actividad minera, lo que expone a los suelos y alimentos a riesgo de contaminación producto de los residuos mineros depositados directamente en el suelo que son percolados junto al agua de lluvia hacia las napas subterráneas o arrastrados hasta afluentes de agua superficiales (Zamarreño, 2020).

Otra forma de contaminación es resultante de las partículas que se desplazan por la atmósfera y se depositan sobre suelos y cultivos por acción del viento (Mukhtar y Limbeck, 2013). En suelos de las regiones de Arica y Parinacota, Antofagasta y Valparaíso se reportó la contaminación por diversos elementos traza con presencia de cadmio (Cd) en diferentes localidades agrícolas y no agrícolas. Dicha contaminación es producto de las actividades industriales que se desempeña en las cercanías, tales como plantas de generación de energías en base a carbón, refinerías y fundiciones de cobre, empresas cementeras y terminales de gas natural entre las más significativas en términos de contaminación en dichas regiones (Martínez-Lobos *et al.*, 2023; Rueda- Holgado *et al.*, 2016; Montenegro *et al.*, 2009; De Gregori *et al.*, 2003). En el caso de los suelos de la comuna de Puchuncaví, en la región de Valparaíso que son de especial interés para el presente estudio Martínez-Lobos *et al.* (2023) reportó valores entre 0,01 y 28,4 mg Cd kg<sup>-1</sup> de suelo seco, procedentes de la actividad industrial en la zona.

Investigaciones de diversos autores, Retamal, 2017; Quezada-Hinojosa *et al.*, 2015; Segura *et al.*, 2006; Villanueva, 2003, indican que valores superiores a 1 mg Kg<sup>-1</sup> de Cd en el suelo implican toxicidad para una gran variedad de cultivos y la biodiversidad. Por otro lado, la Norma Chilena de Lodos (NCh 2952c -2004) señala que la concentración máxima de Cd en suelos agrícolas de la macrozona norte de

Chile no debe sobrepasar los 2 mg Cd kg<sup>-1</sup> en suelos de pH mayor a 6,5, y 1,25 mg Cd Kg<sup>-1</sup> para los suelos con pH inferior a 6,5; y para la macrozona sur de Chile el límite máximo es de 2 mg Cd Kg<sup>-1</sup> para suelos con pH sobre 5.

La ley sobre remediación de suelos de los Países Bajos es considerada una de las más estrictas del mundo, ya que establece un límite máximo de 0,8 mg Cd kg<sup>-1</sup> y contempla una mayor cantidad de factores en la evaluación, en comparación con otras normativas internacionales utilizadas como referencia para los valores de metales pesados en suelos (Acevedo, 2005). Desde la agricultura, una de las procedencias más habituales de Cd en el suelo es la aplicación de pesticidas y fertilizantes fosforados ya que poseen trazas de Cd (Smolders y Six, 2013).

Una de las principales rutas de incorporación del Cd al organismo humano es por ingesta de vegetales contaminados con exceso de este metal (Blanc *et al.*, 2018). En el Reglamento 1881/2006 de la Unión Europea, se ha establecido una concentración máxima de 0,20 mg Cd kg<sup>-1</sup> en hojas de lechugas para evitar su efecto negativo en la salud humana y así garantizar la seguridad alimentaria. El Cd<sup>+2</sup> interviene en la absorción y transporte de Ca<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Zn<sup>+2</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>, K<sup>+1</sup>, Mg<sup>+2</sup> y Mn<sup>+2</sup> lo que produce clorosis de las hojas, inhibición del crecimiento de la biomasa, disminución de la fijación de carbono, disminuye el contenido de clorofila, la tasa fotosintética y la conductancia estomática. Causa sobreproducción de especies reactivas de oxígeno lo que conlleva destrucción de biomoléculas y orgánulos celulares (Haider *et al.*, 2021; Abbas *et al.*, 2017).

Actualmente, ha surgido el uso de biocarbón como mecanismo para adsorber metales pesados en diferentes matrices producto de interacciones físicas y químicas (enlaces iónicos o covalentes) con los grupos funcionales de las partículas con carga iónica (Nkoh *et al.*, 2022); lo que es de interés investigar por constituir una innovadora técnica para remediar suelos contaminados.

Las propiedades del biocarbón dependerán de la materia prima y el método utilizado para fabricarlo. Se han descrito algunas experiencias exitosas con residuos agrícolas y forestales para la detoxificación de suelos contaminados con diversos metales u otros compuestos contaminantes (Wang *et al.*, 2021). Rechberger *et al.*, (2019) y Puga *et al.* (2015) reportaron resultados eficaces a corto plazo con aplicaciones de biocarbón generado en base a materiales lignocelulósicos (compuestos por lignina,

celulosa y hemicelulosa) tales como astillas de diversos árboles o paja de caña de azúcar para adsorber Cd. Algunas características de la materia prima han demostrado ser de importancia para incrementar la capacidad de adsorción de metales como el alto contenido nutricional, pH básico, alto contenido de carbono y alta área superficial específica (Liu et al., 2024; Ye et al., 2025).

Algunas estrategias para incrementar la capacidad de los biocarbones para retener metales se basan en diferentes métodos de activación, como por ejemplo, activaciones químicas o biológicas en base a adiciones de metales como hierro ( $\text{Fe}^{+3}$ ) que aumentan la capacidad de adsorción para  $\text{Cd}^{+2}$  en 1,35 veces en comparación a biocarbones sin este tipo de activación (Zhang et al., 2023), o activación con enzimas alojadas en el tracto digestivo de algunas lombrices han logrado eliminar hasta el 17,6% de  $\text{Cd}^{+2}$  biodisponible (Yuvaraj et al., 2021) aumentando el potencial de inmovilización del biocarbón de contaminantes tóxicos en el suelo (Zhang et al., 2023; Yuvaraj et al., 2021). Actualmente se investigan estrategias ligadas a técnicas de copirólisis con plásticos aumentando la superficie específica y mejorando la red de poros al interior de los biocarbones lo que podría elevar significativamente la capacidad de adsorción e inmovilización de diversos agentes contaminantes del suelo (Engamba et al., 2022).

Con respecto a la activación biológica del biocarbón con lombrices se ha reportado el uso de especies de interés agrícola; tal es el caso de *Eisenia fetida* S. que ha demostrado tener la capacidad de disminuir hasta 3 veces el contenido de elementos potencialmente tóxicos en solución de suelo y fácilmente asimilables (incluidos  $\text{Cd}^{+2}$ ) en comparación con suelos no tratados (Garau et al., 2022). Por otro lado, Sanchez-Hernandez et al. (2019) evidenciaron que *Lumbricus terrestris* L. produjo un aumento significativo de la actividad enzimática extracelular en el suelo, lo que permite que las partículas de biocarbón aumenten su potencial inmovilizador de compuestos y elementos tóxicos. Es importante tener en consideración que la mayor parte de los estudios realizados se desarrollan por lo general de manera *in vitro* en cortos periodos de tiempo, comúnmente entre 1 y 2 años con algunas excepciones (Wang et al., 2021), por lo cual, es necesario analizar a mayor plazo y con experiencias en campo para determinar el potencial inmovilizador del biocarbón en el suelo, dado que las condiciones bióticas y abióticas del medio inciden directamente en el comportamiento

físico y químico de las partículas de biocarbón.

La revalorización de plástico permite mitigar los efectos que provoca la producción y acumulación de plásticos al medioambiente (OCDE, 2022). Esto es posible dado que al realizar una co-pirólisis de biomasa y plástico, este último se despolimeriza al romperse los enlaces entre carbonos formando polímeros cada vez más simples liberando protones al medio que se adhieren a los grupos radicales que se encuentran en la biomasa, mejorando la eficiencia de adsorción del biocarbón sobre elementos y metales trazas (Adeniyi *et al.*, 2023; Al-Rumaihi *et al.*, 2022b). A su vez, la revalorización de los residuos plásticos permite reducir los costos de tratamiento de residuos sólidos municipales y disminuir la cantidad de residuos sólidos desechados per cápita (Agalavithana, 2022). La utilización de este tipo de residuos en la fabricación de soluciones basadas en la naturaleza se ajusta a las exigencias de la agenda 2030 que pretende fortalecer la economía circular y la sustentabilidad en los sistemas productivos de los diversos rubros productivos (ONU, 2018).

## **HIPÓTESIS**

Los biocarbones de residuos lignocelulósicos activados mediante métodos biológicos y químicos presentan potencial remediador de suelos contaminados con Cd.

## **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el potencial de adsorción de Cd en suelos con aplicaciones de biocarbones activados biológica y químicamente.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Analizar la capacidad máxima de adsorción ( $Q_{m\acute{a}x}$ ) de Cd de diferentes biocarbones activados.
2. Evaluar disponibilidad de Cd en suelos tratados con biocarbones activados.
3. Evaluar diferencias en la absorción de Cd en *Lactuca sativa* cultivada en suelo contaminado con Cd y tratado con biocarbones activados.

## MATERIALES Y MÉTODOS

**Elaboración y activación de biocarbones:** Se elaboraron 4 tipos de biocarbones en el Laboratorio de Materiales Carbonosos de la Universidad de Concepción, Campus Chillán. Los biocarbones fueron elaborados mediante pirólisis de los residuos de poda de arándano (*Vaccinium corymbosum* L.) trozados a un tamaño de aproximadamente 5 cm de largo durante 90 minutos a 600 °C en una mufla (Nabertherm modelo LE/11/R7 Bremen, Alemania). Al finalizar la pirólisis el biocarbón se sumergió en agua fría para bajar la temperatura y se dispuso en un envase agujereado durante 48 horas a temperatura ambiente. Una vez seco el biocarbón se procede a tamizar a 2 mm, obteniéndose el biocarbón sin activar o control (BC<sub>poda</sub>).

Adicionalmente, según el protocolo descrito por Engamba *et al.* (2022), se utilizó poliestireno de 3 densidades diferentes, los cuales se cortaron hasta dejarlo en un tamaño de diámetro menor a 1 cm y se dispusieron en un horno de aire forzado durante 24 h a 130°C para su fundición, para combinar los 3 diferentes plásticos. Una vez realizado este proceso se retiró la bandeja del horno y se enfrió a temperatura ambiente para luego cortar la lámina de plástico a un diámetro de 1 cm aproximadamente. Posterior a esto se realizó la mezcla manual en un contenedor metálico en una proporción de 90% biomasa de poda con 10% plástico (p/p). Los materiales se mezclaron de forma homogénea y se llevaron a mufla para su elaboración, repitiendo el procedimiento de pirólisis descrito anteriormente. Una vez terminada la pirólisis se adicionó agua fría para bajar la temperatura, luego se deposita el material pirolizado en un envase agujereado en la base para filtrar el exceso de agua durante 48 h a temperatura ambiente y finalmente se procedió a tamizar a 2 mm para ser almacenado. De esta manera se obtuvo la muestra de biocarbón activada químicamente (BC<sub>quim</sub>).

Para la activación biológica del biocarbón, el biocarbón de poda de arándano se introdujo en una bolsa de filtro de nylon de 200 µm. Simultáneamente en otra bolsa de filtro de nylon se introducen 240 g de vermicompost. Ambas bolsas cerradas, fueron introducidas en un balde con 20 L de agua no clorada durante 72 h incorporando oxígeno de manera constante mediante una bomba oxigenadora. Posteriormente, se retira del balde la bolsa de biocarbón y se vierte el contenido en un colador durante

24 horas y se tamizó a 2 mm para ser almacenada a 4 °C. Obteniéndose de esta manera la muestra BC<sub>bio</sub>.

Finalmente, para obtener la activación combinada se realizó la activación química a 500 g de BC<sub>podá</sub> y posteriormente la activación biológica. El BC<sub>bioquím</sub> se tamizó a 2 mm y se almacenó a 4 °C.

### **Caracterización de biocarbones.**

Cenizas: Se puso 1 g de muestra de BCs en un plato y se pesa para obtener su masa inicial, luego se introduce al horno para someterlo a una temperatura de 500 °C durante 60 minutos y se registra el peso final y se calcula el contenido de acuerdo al protocolo UNE-EN ISO 18122.

Carbono, hidrógeno y nitrógeno: A partir de una curva de calibración que fue realizada con un material de referencia de carbón certificado se procedió a analizar las muestras en un equipo Analizador Elemental marca Leco CHN 628. Cada muestra fue analizada por triplicado.

Azufre y cloro: Mediante combustión y digestión en un recipiente cerrado, utilizando 0,8 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para digerir 1 g de muestra y luego a través de cromatografía iónica detectar las concentraciones de sulfato y cloruro de acuerdo al protocolo UNE-EN ISO 16994.

Oxígeno: Los valores de oxígeno se calcularon por diferencia mediante la Ecuación 1.

$$\text{Oxígeno (\%p/p)} = 100 - \% \text{cenizas} - \% \text{C} - \% \text{N} - \% \text{H} - \% \text{S} - \% \text{Cl} \quad \text{Ecuación 1}$$

Materiales volátiles: El procedimiento comienza con el acondicionamiento de los crisoles, colocándolos en un soporte y calentándolos en un horno a 900 °C por 7 min. Luego, se enfrían y almacenan en un desecador. Los crisoles se pesan en frío y se llenan con 1 g de muestra para análisis. Posteriormente, se volatiliza la porción de ensayo al recalentar los crisoles a 900 °C por otros 7 minutos. Finalmente, los crisoles se enfrían, primero en una superficie resistente al calor y luego en un desecador, para ser pesados nuevamente tal como indica el protocolo UNE-EN ISO18123.

Conductividad eléctrica: La muestra tamizada y húmeda, se agita con agua en una relación 1:5. La suspensión se centrifuga y en el extracto se mide la conductividad

eléctrica (INIA, 2005).

pH: Se utilizó el método electrométrico para el cálculo del pH en sólidos TMECC04.111 (INIA, 2005).

Punto isoeléctrico: Para establecer el punto isoeléctrico de los BCs, se suspendieron 15 mg de cada muestra en 10 mL de NaCl (0.01 M), se sonicaron durante 5 minutos y posteriormente se midieron usando un medidor de potencial Zeta (modelo ZM-77. VA, USA).

Área superficial específica (BET): Se obtuvo utilizando la teoría de Brunauer, Emmett y Teller de acuerdo al protocolo ISO 9277:2010 (ISO, 2010). Aproximadamente 0,5 g de las muestras se desgasificaron durante 24 horas a 105 °C y luego se llevaron a cabo utilizando gas N<sub>2</sub> a -196 °C en el rango de presión relativa (P/P<sub>0</sub>) de 0,05–0,4. Las mediciones del área superficial se realizaron con un analizador Quantachrome Nova 1000e (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, EE. UU.). El volumen y el tamaño promedio de los poros se obtuvieron utilizando el modelo de Barrett–Joyner–Halenda (Barrett et al., 1951).

Composición elemental: Se determinó contenido de carbono, hidrógeno, oxígeno, cloro, potasio, calcio y cadmio a partir de microscopía electrónica de barrido–espectrómetro de rayos X dispersivos en energía (SEM–EDX). La composición superficial de los BCs se analizó mediante SEM–EDX antes y después de la adsorción de Cd en los BCs utilizando un módulo de transmisión STEM SU–3500 (Hitachi, Tokio, Japón).

### **Estudio de adsorción.**

Efecto de la masa: La capacidad de BCs sobre la remoción de Cd<sup>2+</sup> como cloruro de cadmio (CdCl<sub>2</sub>) en la adsorción de Cd<sup>2+</sup>, se añadieron 20 mL de una solución de reserva de 50 mg L<sup>-1</sup> de Cd<sup>2+</sup> a pH 5,0 ± 0,2 y un electrolito de fondo de 10 mmol L<sup>-1</sup> de NaCl a tubos de centrifugación de 50 mL con entre 0,25 y 0,150 g de BCs. Luego, se agitaron a 200 rpm durante 1440 minutos a 20 ± 2 °C. Los tubos se centrifugaron a 12.000 rpm utilizando una ultracentrífuga durante 12 minutos y se filtraron a través de filtros de jeringa de 0,22 µm. La cantidad de Cd<sup>2+</sup> en la solución se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica. Las concentraciones de Cd<sup>2+</sup> adsorbidas (q<sub>e</sub>, mg g<sup>-1</sup>) en los BCs se determinaron usando la Ecuación 2.

$$q_e = [(C_0 - C_t)]w^{-1} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_t$  es la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  en el tiempo o en equilibrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y  $w$  es la masa (g) de los diferentes BCs usados.

Efecto del pH: El efecto del pH en la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  en diferentes BCs se estudió usando 0,1 g de BCs y 20 mL de una solución de reserva de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  entre pH  $3,0 \pm 0,2$  y  $9,0 \pm 0,2$  con un electrolito de fondo de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de NaCl, añadidos a tubos de centrifugación de 50 mL, los cuales se agitaron a 200 rpm durante 1440 minutos a  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los tubos se centrifugaron a 13.000 rpm durante 12 min, y la cantidad de  $\text{Cd}^{2+}$  en el sobrenadante se determinó en las mismas condiciones que se indicaron previamente.

Cinética de adsorción: Se realizó un estudio cinético en tubos de centrifugación de 50 mL con 0,1 mg de BCs, 20 mL de una solución de reserva de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  con un electrolito de fondo de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de NaCl y pH  $5,0 \pm 0,2$ . Los tubos se agitaron en un agitador orbital a 200 rpm a una temperatura de  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  en intervalos de tiempo entre 0 y 1440 minutos (0, 2,5, 10, 30, 45, 60, 120, 180, 360, 720 y 1440 min). Los tubos se centrifugaron a 13.000 rpm durante 12 min, y la cantidad de  $\text{Cd}^{2+}$  en el sobrenadante se determinó en las mismas condiciones que se indicaron en el estudio anterior. El pH también se midió al final de los estudios (pH final). Para este estudio, se utilizaron las ecuaciones de Elovich, pseudo-primer orden (Ecuación 3) y pseudo-segundo orden (Ecuación 4).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde  $q_t$  es la capacidad de adsorción en el tiempo,  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  corresponde a la capacidad de adsorción en equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$  es la constante de velocidad de pseudo-primer orden ( $\text{min}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo (min)

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $q_t$  es la capacidad de adsorción en el tiempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  es la capacidad de

adsorción en equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_2$  corresponde a la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo (min).

Isotermas de adsorción: Las isotermas de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  por los BCs se obtuvieron en tubos de centrifugación de 50 mL con 0,1 g de BCs utilizando 20 mL de una solución de reserva en concentraciones entre 0,5 y 50  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  con un electrolito de fondo de 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de NaCl y pH  $5,0 \pm 0,2$ . Los tubos se agitaron en un agitador orbital a 200 rpm a una temperatura de  $20 \pm 2$  °C durante 1440 min. Los tubos se centrifugaron a 13.000 rpm durante 12 min, y la concentración final de  $\text{Cd}^{2+}$  en la solución se determinó con los mismos métodos analíticos que se indicaron en el estudio del efecto de la masa. Los datos de equilibrio de la isoterma de adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  se ajustaron a las ecuaciones de Langmuir (Ecuación 5) y Freundlich (Ecuación 6).

$$q_e = \frac{q_{\max} k_l C_e}{1 + k_l C_e} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_{\max}$  es la capacidad máxima de adsorción ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_l$  representa la constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ) y  $C_e$  corresponde a la concentración en equilibrio del adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en equilibrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_F$  corresponde a la constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$ ),  $C_e$  es la concentración en equilibrio del adsorbato ( $\text{mg L}^{-1}$ ) y  $n$  es el factor de heterogeneidad (adimensional)

Desorción: Para estudiar la desorción de  $\text{Cd}^{2+}$  de los BCs, primero se mezclaron 0,1 g de BCs y 20 mL de una solución de reserva con concentraciones de 50  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  con un electrolito de fondo de 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de NaCl y pH  $5,0 \pm 0,2$ , que se agitaron a 200 rpm durante 1.440 minutos a  $20 \pm 2$  °C. Luego, se añadieron 20 mL de NaCl 10  $\text{mmol L}^{-1}$ , y las suspensiones se agitaron. Las muestras se centrifugaron a 13.000 rpm durante 12 minutos, y la cantidad de  $\text{Cd}^{2+}$  en el sobrenadante se determinó como en el estudio del efecto de la masa. Esto se realizó en 4 ocasiones consecutivas,

obteniendo 4 ciclos de desorción.

El porcentaje de desorción de  $\text{Cd}^{2+}$  (%) se calculó utilizando la Ecuación 7, donde  $C_0$  es la concentración inicial en la solución de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $C_e$  es la concentración en equilibrio de  $\text{Cd}^{2+}$ .

$$\% \text{ desorción} = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

**Determinación de Cd en suelo:** Para este experimento se utilizó un suelo contaminado con altos niveles de Cd ( $2,71 \text{ mg Kg}^{-1}$ ), extraídos de la comuna de Puchuncaví, región de Valparaíso ( $32^{\circ}45'45''\text{S } 71^{\circ}27'55''\text{W}$ ). Se realizó análisis químico para conocer las características químicas del suelo (Tabla 2.1) y se determinó el contenido de Cd a partir de la metodología de extracción simple con ácido acético (Renella, 2003).

El experimento consiste en evaluar la capacidad de adsorción de Cd ( $Q_{\text{máx}}$ ) de los biocarbones elaborados en la etapa 1 ( $\text{BC}_{\text{poda}}$ ,  $\text{BC}_{\text{bio}}$ ,  $\text{BC}_{\text{quim}}$  y  $\text{BC}_{\text{bioquim}}$ ) en un suelo contaminado con Cd ( $2,71 \text{ mg kg}^{-1}$ ). El suelo (500 g en cada tratamiento) fue incubado con una dosis de 1% (Sanchez-Hernandez *et al.*, 2019) con cada uno de los biocarbones obtenidos en el ensayo anterior; manteniéndose a  $22^{\circ}\text{C}$  por 4 meses en cámara de incubación en macetas, con 18 h de luz y 6 h de oscuridad reponiendo la humedad para mantener el 60% WFPS constante (espacio poroso lleno de agua; de su sigla en inglés) .

En total se prepararon 5 tratamientos utilizando los 4 tipos de BCs con 4 repeticiones cada uno obteniéndose en total 20 unidades experimentales; siendo: T1 suelo sin biocarbón; T2 suelo con  $\text{BC}_{\text{poda}}$ ; T3 suelo con  $\text{BC}_{\text{bio}}$ ; T4 suelo con  $\text{BC}_{\text{quim}}$ ; T5 suelo con  $\text{BC}_{\text{bioquim}}$ .

Iniciado el proceso de incubación (día 1) se realizó la primera toma de muestras (5 g por unidad experimental) para evaluar contenido de Cd inicial por método de digestión ácida, agregando 10 mL de DTPA ( $393,35 \text{ g mol}^{-1}$ ) en tubos Falcon que contenían 5 g de suelo de cada unidad experimental por separado, previamente secado por 4 días a  $60^{\circ}\text{C}$  en horno y tamizados a 2 mm. Se agitaron los tubos durante 2 h, luego se centrifugó por 20 min a 3.000 rpm y se realizó la filtración a través de

papel filtro Slow 203. La solución obtenida se leyó en un equipo de Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES, modelo Optima 8300, PerkinElmer. Massachusetts, USA).

Posteriormente, al finalizar el primer mes se trasplantó un ejemplar de *L. sativa* var. Sierra en cada maceta, las cuales se fertilizaron aplicando 0,2 g de urea disuelta en agua (la suficiente para recomponer el 60% WFPS) para el total de suelo distribuido en las 20 macetas (10 kg de suelo) en 3 ocasiones (día 21, día 60 y día 90) con el objetivo de suministrar la demanda de nitrógeno del cultivo.

Al finalizar el periodo de incubación (día 120) se cosecharon las lechugas y se repitió el procedimiento de digestión ácida de muestras de suelo mencionado para comparar la cantidad de Cd inicial y final.

**Determinación de Cd total en tejido vegetal:** El contenido de Cd total en muestras foliares de *L. sativa* se cuantificó mediante digestión ácida según el método EPA 3050B con modificaciones (EPA, 1996). Se pesaron 250 mg de tejido vegetal seco (liofilizado y homogeneizado) en vasos de digestión de 250 mL. Se añadieron 2,5 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 1:1 (v/v), cubriéndose con vidrio reloj para reflujo suave a  $95 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. Tras enfriar, se adicionaron 1,25 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado (grado suprapur) y se digestó a  $95 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. El volumen se redujo a  $\approx 1,25$  mL mediante calentamiento controlado (sin ebullición), seguido de oxidación con alícuotas de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30% (máximo 10 mL totales) hasta cese de efervescencia. El extracto final se filtró mediante papel Whatman N°41, se enrasó a 100 mL con agua desionizada y se analizó mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, modelo Optima 8300, PerkinElmer. Massachusetts, USA). Se incluyeron blancos de reactivos y materiales de referencia certificados (NIST 1547 hojas de durazno) para control de calidad.

**Masa seca de biomasa aérea:** La biomasa seca aérea se cuantificó mediante el método gravimétrico (AOAC 934.01; Horwitz y Latimer, 2005). Después de la cosecha, las plantas de *Lactuca sativa* se lavaron con agua desionizada para eliminar los residuos de suelo, luego se pesaron, se secaron a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  en un horno de convección forzada (Memmert 100-800, Schwabach, Alemania) hasta alcanzar masa constante (72 h) y se volvieron a pesar. Los valores se expresan como gramos de peso seco por

planta (g PS planta<sup>-1</sup>).

**Análisis de datos:** Se empleó un diseño experimental completamente al azar bajo condiciones controladas de laboratorio. Tras verificar el cumplimiento de los supuestos de normalidad y homocedasticidad (valor  $p \leq 0.05$ ), los datos se analizaron mediante ANOVA y prueba de Tukey usando Infostat (2008), determinando diferencias significativas en la adsorción de Cd entre tiempos de agitación en los biocarbones (Sánchez, 2018).

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Capítulo I: Caracterización de biocarbones

La Tabla 1 muestra las características químicas de los biocarbones utilizados. El pH varía entre 7,55 (BC<sub>bio</sub>) y 9,48 (BC<sub>poda</sub>), lo que indica su capacidad para neutralizar la acidez del suelo. Además, las activaciones biológicas aplicadas en BC<sub>bio</sub> y BC<sub>bioquim</sub> aumentaron el contenido de material volátil (57,6% y 36,7% respectivamente) en comparación a los otros tratamientos, lo que sugiere una mayor descomposición de los compuestos orgánicos.

Tabla 1. Propiedades químicas de los biocarbones.

Indicador/unidad de medida	BC <sub>poda</sub>	BC <sub>bio</sub>	BC <sub>quim</sub>	BC <sub>bioquim</sub>
Cenizas (%b.s)	6,57 ± 0,01	7,49 ± 0,01	4,59 ± 0,06	7,05 ± 0,023
CE (dS/m)	0,4	0,275	0,447	0,1
Material volátil (%b.s)	15,44 ± 0,5	57,65 ± 0,21	12,67 ± 0,04	36,71 ± 0,29
pH	9,48	7,55	9,11	9,11
N (%p/p)	1,08 ± 0,02	1,45 ± 0,01	1,13 ± 0,01	1,40 ± 0,05
C (%p/p)	85,7 ± 0,1	84,8 ± 0,1	87,4 ± 0,4	84,9 ± 0,01
H (%p/p)	2,37 ± 0,03	2,20 ± 0,03	2,42 ± 0,01	2,38 ± 0,01
S (%p/p)	0,035 ± 0,0009	0,040 ± 0,0005	0,036 ± 0,0003	0,036 ± 0,0014
O (%p/p)	4,23	3,98	4,41	4,2

BC<sub>poda</sub>=Biocarbón de restos de poda; BC<sub>bio</sub>= biocarbón de restos de poda activado biológicamente; BC<sub>quim</sub>= biocarbón de restos de poda activado químicamente; BC<sub>bioquim</sub>= Biocarbón de restos de poda activado químicamente y biológicamente. Valor promedio ± desviación estándar. n = 4.

La Tabla 2 muestra que los BCs obtenidos mediante activación química (BC<sub>quim</sub>) y la activación combinada (BC<sub>bioquim</sub>) presentan áreas superficiales significativamente

mayores (53,01 y 64,21 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente) y diámetros de poro promedios más amplios (10,32 y 10,41 nm) en comparación con BC<sub>poda</sub> y BC<sub>bio</sub>, que tienen áreas superficiales de 6,25 y 16,73 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y diámetros de poro de aproximadamente 3,29 – 3,29 nm. Esto ocurre porque la incorporación de poliestireno durante la activación química (aplicada en BC<sub>quim</sub> y BC<sub>bioquim</sub>) favorece la formación de una red porosa más extensa. Durante la co-pirólisis, el poliestireno se descompone y libera compuestos volátiles que actúan como agentes espumantes que provocan burbujas generando poros más grandes y un aumento significativo en el área superficial. Estudios recientes han demostrado que la co-pirólisis de biomasa con plásticos puede mejorar las propiedades texturales del biocarbón, lo que se traduce en una mayor capacidad de adsorción de contaminantes (Al-Rumaihi *et al.*, 2022; Adeniyi *et al.*, 2023).

Tabla 2. Propiedades físicas de los biocarbones

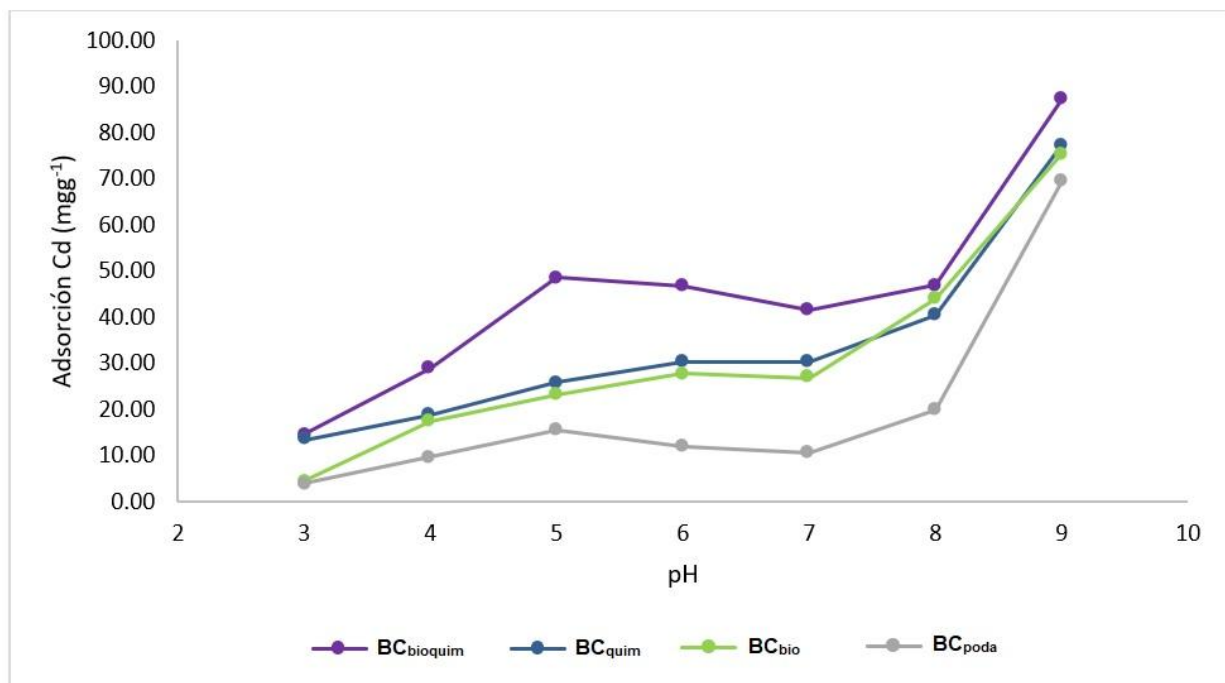
Indicador/unidad de medida	BC <sub>poda</sub>	BC <sub>bio</sub>	BC <sub>quim</sub>	BC <sub>bioquim</sub>
Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	6,25	16,73	53,01	64,21
Volumen promedio de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,000	0,003	0,002	0,002
Diámetro promedio de poro (nm)	3,29	3,29	10,32	10,41

BC<sub>poda</sub>=Biocarbón de restos de poda; BC<sub>bio</sub>= biocarbón de restos de poda activado biológicamente; BC<sub>quim</sub>= biocarbón de restos de poda activado químicamente; BC<sub>bioquim</sub>= Biocarbón de restos de poda activado química y biológicamente.

**Efecto del pH en la adsorción:** La Figura 1 muestra una correlación positiva entre el aumento del pH y la Q<sub>máx</sub> en los BCs. En condiciones de pH bajo, los sitios activos del biocarbón están saturados de protones (H<sup>+</sup>), lo que genera una superficie con carga positiva que incluso puede repeler a los iones metálicos Cd<sup>2+</sup>. Al elevar el pH disminuye la concentración de protones adsorbidos, reduciéndose así la competencia de H<sup>+</sup> por los sitios activos del material. En consecuencia, la superficie del biocarbón

adquiere mayor carga negativa, ya que los grupos funcionales oxigenados se desprotonan al subir el pH. Esta reducción de protones “competitivos” libera sitios con cargas negativas adicionales, incrementando la densidad de lugares disponibles para la unión de  $\text{Cd}^{2+}$ . Sin embargo, a  $\text{pH} > 8$ , podría producirse la precipitación de  $\text{Cd}^{2+}$  como hidróxido, contribuyendo a una remoción aparente que no es atribuible exclusivamente a la adsorción (Qiu *et al.*, 2018).

Figura 1. Efecto del pH en la adsorción de Cd en el biocarbón.



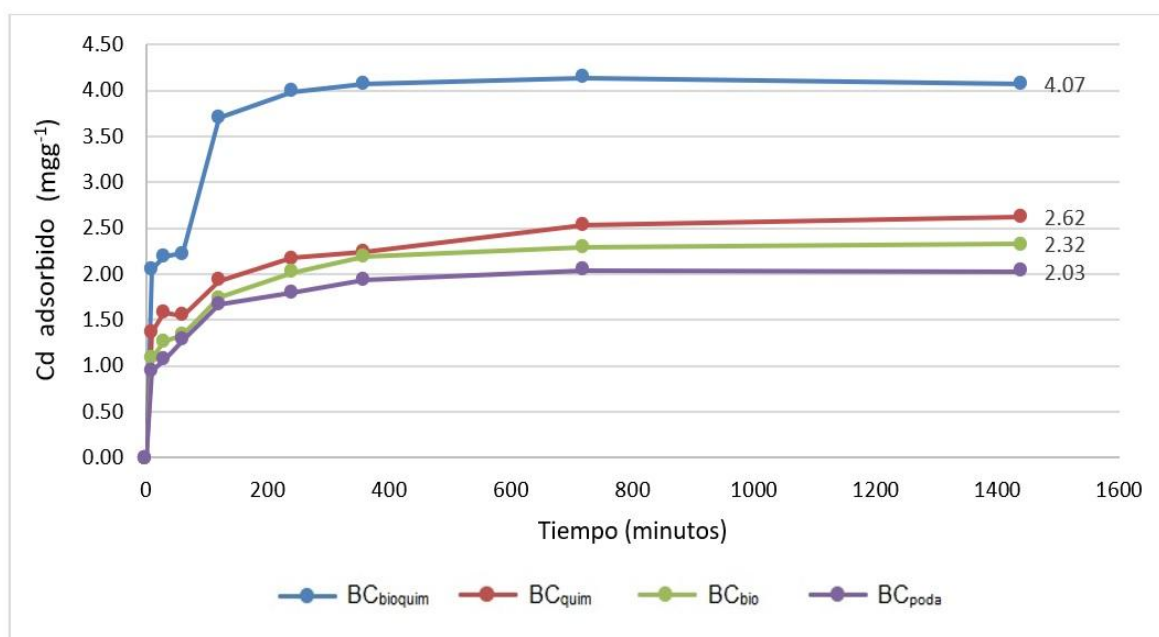
BC<sub>poda</sub>=Biocarbón de restos de poda; BC<sub>bio</sub>= biocarbón de restos de poda activado biológicamente; BC<sub>quim</sub>= biocarbón de restos de poda activado químicamente; BC<sub>bioquim</sub>= Biocarbón de restos de poda activado química y biológicamente.

**Cinética de adsorción:** La Figura 2 evidencia un comportamiento controlado por mecanismos químicos, implicando enlaces covalentes o iónicos entre el  $\text{Cd}^{2+}$  y los sitios activos del biocarbón. Se observa una fase inicial rápida de adsorción, en la cual la mayoría de los sitios activos de los BCs se ocupan en un corto período. Este comportamiento se atribuye a la abundancia de sitios disponibles en la superficie y a la alta concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  en solución. Posteriormente, la velocidad de adsorción disminuye hasta alcanzar un equilibrio, lo que sugiere que el proceso se vuelve

controlado por la difusión intraparticular o por la saturación de los sitios de adsorción.

La aplicación de modelos cinéticos, como el de pseudo-segundo orden, ha mostrado un buen ajuste a los datos experimentales ( $r^2 \geq 0,900$  y  $x^2 \leq 0,20$ ), lo cual indica que la adsorción podría depender de la disponibilidad de los sitios y de la interacción química entre los grupos funcionales del biocarbón y el  $Cd^{2+}$ . Estudios previos han reportado que, en procesos de adsorción de  $Cd^{2+}$ , la reacción se rige por mecanismos de quelación y formación de complejos en la superficie del adsorbente (Haider *et al.*, 2021).

Figura 2. Cinética de adsorción de cadmio respecto al tiempo.



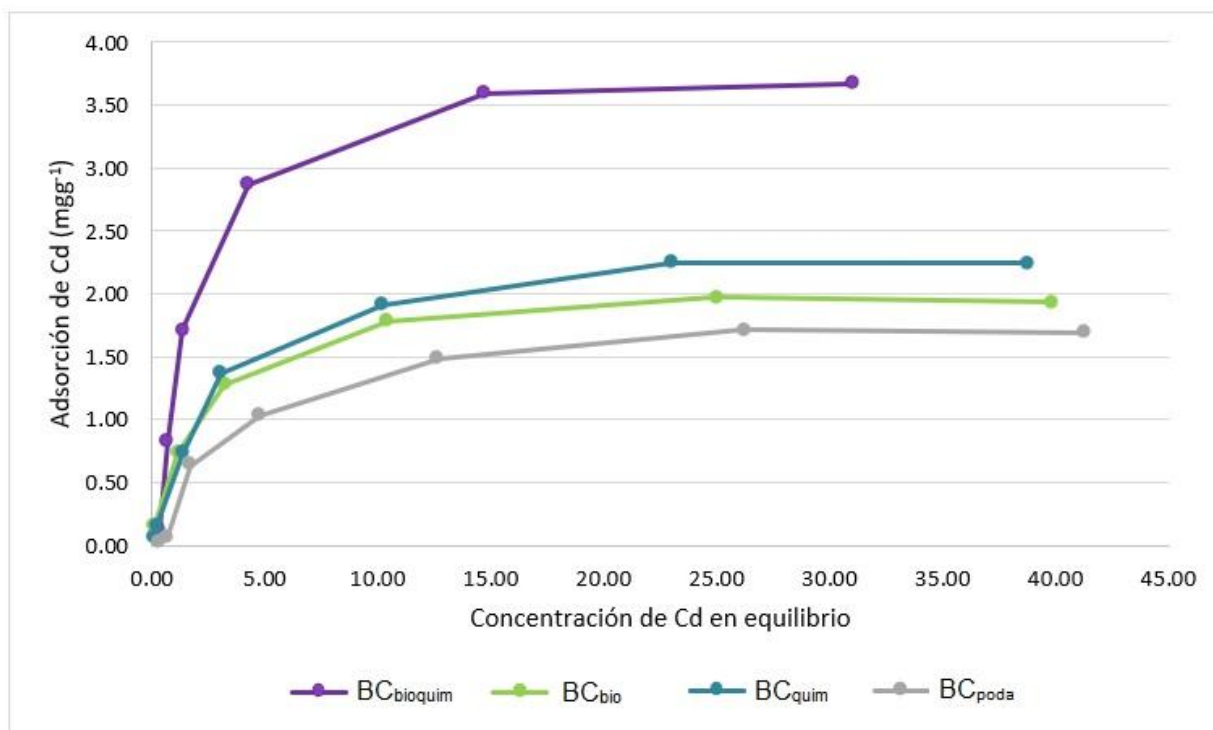
BC<sub>poda</sub>=Biocarbón de restos de poda; BC<sub>bio</sub>= biocarbón de restos de poda activado biológicamente; BC<sub>quim</sub>= biocarbón de restos de poda activado químicamente; BC<sub>bioquim</sub>= Biocarbón de restos de poda activado química y biológicamente. Valor promedio  $\pm$  desviación estándar.

**Estudio de isotermas de adsorción:** Las isotermas muestran la relación entre la concentración de  $Cd^{2+}$  en solución y la cantidad adsorbida en equilibrio ( $q_e$ ). Los datos experimentales se ajustan bien al modelo de Langmuir ( $r^2 \geq 0,96$  y  $x^2 \leq 0,10$ ), tal como se observa en la Figura 3, lo que sugiere una adsorción monocapa sobre superficies relativamente homogéneas. Este modelo implica que, una vez ocupado un sitio de adsorción, no hay interacción adicional entre las moléculas adsorbidas, lo que

concuenda con la presencia de grupos funcionales específicos en los biocarbones que forman enlaces estables con el  $\text{Cd}^{2+}$  (Engamba *et al.*, 2022; Qiu *et al.*, 2018).

El ajuste a la isoterma de Freundlich (no se muestra en la figura), también indica la heterogeneidad superficial y la posible existencia de interacciones físicas en etapas posteriores del proceso. La alta área superficial y el volumen de poros de  $\text{BC}_{\text{quim}}$  y  $\text{BC}_{\text{bioquim}}$ , comparados con los otros BCs producidos para este estudio (Tabla 2), facilitan una mayor capacidad de adsorción, lo cual es consistente con las isotermas que muestran valores elevados de  $Q_{\text{máx}}$  (Engamba *et al.*, 2022).

Figura 3. Isotermas de adsorción en biocarbones.



$\text{BC}_{\text{poda}}$ =Biocarbón de restos de poda;  $\text{BC}_{\text{bio}}$ = biocarbón de restos de poda activado biológicamente;  $\text{BC}_{\text{quim}}$ = biocarbón de restos de poda activado químicamente;  $\text{BC}_{\text{bioquim}}$ = Biocarbón de restos de poda activado química y biológicamente.

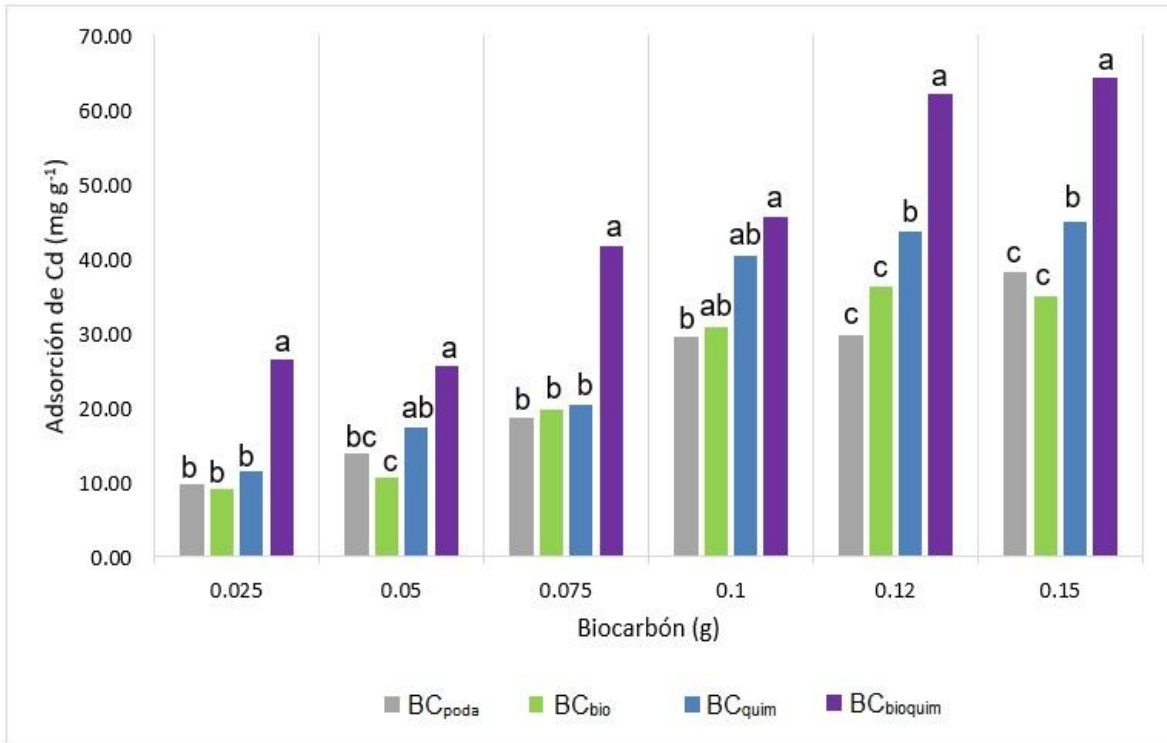
**Estudio de adsorción y desorción de Cd:** El estudio de adsorción realizado muestra una dependencia del rendimiento del biocarbón respecto a la masa aplicada, lo que se puede atribuir a un aumento en la superficie específica disponible y, por ende, en la cantidad de sitios activos para la retención de  $\text{Cd}^{2+}$ .

En primer lugar, al aumentar la masa de biocarbón utilizada en los experimentos de adsorción, se incrementa de manera proporcional el área superficial total y el número de sitios de adsorción (Figura 4). Esto se traduce en una mayor capacidad para remover  $\text{Cd}^{2+}$  de la solución, ya que más sitios están disponibles para interactuar con los iones metálicos. Diversos estudios han documentado que la dosis de adsorbente es un factor crítico que determina la eficacia del proceso, donde incrementos en la cantidad de biocarbón pueden mejorar significativamente la remoción de metales pesados (Rechberger *et al.*, 2019; Puga *et al.*, 2015).

En cuanto a los resultados de los estudios de desorción (Figura 5), muestran que tras sucesivos ciclos de lavados (primer, segundo, tercer y cuarto lavado) aplicados a la misma cantidad de masa de biocarbón, los tratamientos  $\text{BC}_{\text{bio}}$  y  $\text{BC}_{\text{bioquim}}$  presentan menores porcentajes de desorción de Cd en comparación con los otros tratamientos. Esto indica que en estos tratamientos se forma una unión más estable y duradera entre el Cd y el adsorbente.

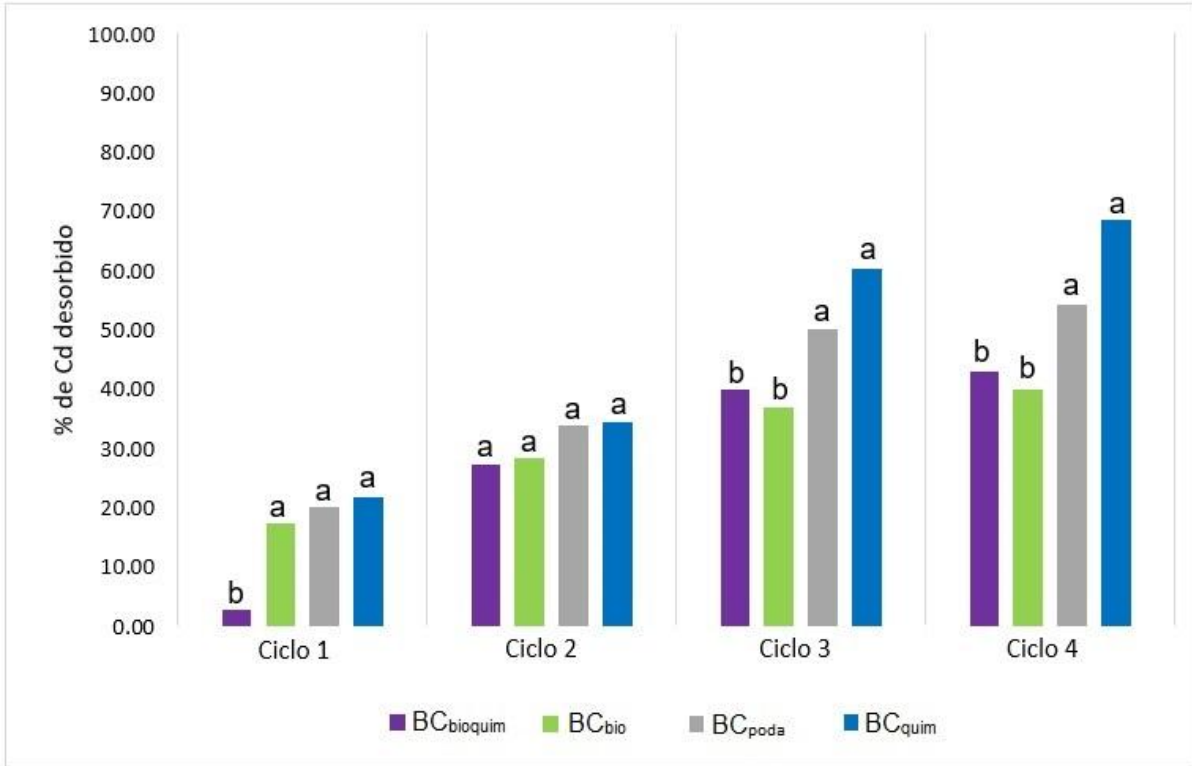
Este comportamiento puede explicarse en función de la química superficial generada por los procesos de activación biológica y la combinación biológica-química. En particular, la activación biológica (realizada con vermicompost) introduce en la superficie del biocarbón una mayor densidad de grupos funcionales oxigenados (como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  y fenoles). Estos grupos son conocidos por formar complejos fuertes con iones metálicos, favoreciendo la retención del metal a través de mecanismos de quelación y enlaces de coordinación. La literatura reciente respalda que una mayor funcionalización con grupos oxigenados reduce la reversibilidad de la adsorción de metales pesados y, por tanto, disminuye la desorción (Haider *et al.*, 2021; Yuvaraj *et al.*, 2021).

Figura 4. Adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  dependiente de la masa de biocarbón



BC<sub>poda</sub>=Biocarbón de restos de poda; BC<sub>bio</sub>= biocarbón de restos de poda activado biológicamente; BC<sub>quim</sub>= biocarbón de restos de poda activado químicamente; BC<sub>bioquim</sub>= Biocarbón de restos de poda activado química y biológicamente. Las letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los tratamientos obtenidas mediante test de Tukey en Infostat (2008).

Figura 5. Desorción de Cd<sup>2+</sup> por lavado de los biocarbones.



BC<sub>poda</sub>=Biocarbón de restos de poda; BC<sub>bio</sub>= biocarbón de restos de poda activado biológicamente; BC<sub>quim</sub>= biocarbón de restos de poda activado químicamente; BC<sub>bioquim</sub>= Biocarbón de restos de poda activado química y biológicamente. Las letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los tratamientos obtenidas mediante test de Tukey en Infostat (2008).

## Capítulo II: Funcionalización de biocarbones en suelo.

La Tabla 3 destaca un pH de 4,92, lo que indica que el suelo es fuertemente ácido, una característica común en suelos que pueden aumentar la solubilidad de metales pesados como el cadmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), facilitando su movilidad y biodisponibilidad. El bajo contenido de materia orgánica (1,10%) sugiere una reducida capacidad del suelo para retener  $\text{Cd}^{2+}$  mediante quelación o adsorción, aumentando el riesgo de lixiviación (Bhat *et al.*, 2022). El  $\text{Cd}^{2+}$  inicial medido para seleccionar el suelo recolectado fue de  $2,71 \text{ mg kg}^{-1}$ , superando los límites establecidos por normativas nacionales para suelos agrícolas, lo que confirma su potencial toxicidad para cultivos y organismos del suelo.

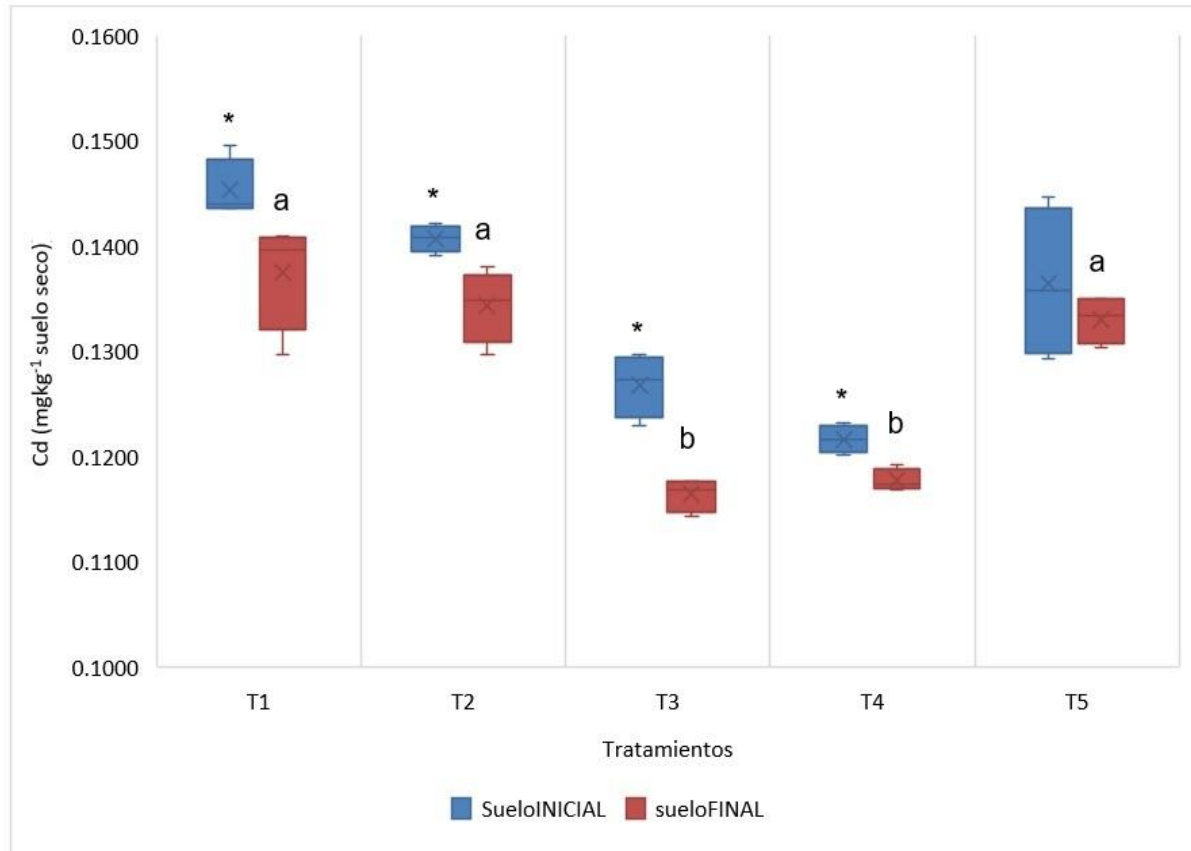
Tabla 1. Características químicas del suelo.

Indicador	Valor	Unidad de medida
pH	4,92	--
Materia orgánica	1,10	%
N	8,7	$\text{mg kg}^{-1}$
P	47,8	$\text{mg kg}^{-1}$
K	153,8	$\text{mg kg}^{-1}$
Cd	2,71	$\text{mg kg}^{-1}$

**Cadmio disponible en el suelo:** Los resultados muestran reducciones significativas en Cd disponible (fracción DTPA-extractable) tras la aplicación de BCs con diferencias entre tratamientos; donde  $\text{BC}_{\text{bio}}$  registró la mayor disminución (8,3%), control (T1) (5,4%),  $\text{BC}_{\text{bioquim}}$  (4,5%),  $\text{BC}_{\text{quim}}$  (3,2%) y T2 ( $\text{BC}_{\text{poda}}$ , 2,4%). La eficacia superior de T3 se atribuye a los grupos funcionales oxigenados ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ) generados durante la activación biológica realizada con extracto de vermicompost, que forman complejos estables con  $\text{Cd}^{2+}$  mediante enlaces covalentes (Yuvaraj *et al.*, 2021; Garau *et al.*, 2022). La reducción en el suelo sin biocarbón refleja procesos autónomos de adsorción en arcillas/óxidos y efectos de la fertilización con urea, que incrementa transitoriamente el pH y promueve competencia iónica entre  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Cd}^{2+}$  (Yang *et al.*, 2025). Las reducciones limitadas en T2 y T4 se asocian a BCs no activados (baja área

superficial:  $6,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) o solo químicos (ausencia de ligandos orgánicos). Para T5, aunque los ensayos controlados mostraron alta capacidad de adsorción y baja desorción, su menor eficacia en suelo (4,5% vs 8,3% de T3) sugiere que factores ambientales como la competición del  $\text{NH}_4^+$  derivado de la urea y el bloqueo físico de poros por coloides del suelo limitaron su desempeño (Yang *et al.*, 2025; Mu *et al.*, 2023). Pese a estas reducciones, la persistencia de  $\text{Cd}^{2+}$  disponible mantiene riesgo de movilización en suelos ácidos (pH 4,92) con baja materia orgánica (1,10%), donde fluctuaciones químicas podrían revertir parcialmente la inmovilización.

Figura 6. Cadmio disponible (DTPA-extractable)



T1 = suelo sin biocarbón; T2 = suelo con  $\text{BC}_{\text{poda}}$ ; T3 = suelo con  $\text{BC}_{\text{bio}}$ ; T4 = suelo con  $\text{BC}_{\text{quim}}$ ; T5 = suelo con  $\text{BC}_{\text{bioquim}}$ . Las letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los tratamientos en la etapa final (día 120). Por otro lado, los asteriscos (\*) señalan diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre el momento inicial y final de cada tratamiento (día 1 comparado al día 120). Análisis realizado con el software InfoStat (2008).

**Reducción de Cd disponible en suelo (%) respecto de T1 (Suelo inicial):** El tratamiento control al inicio (T1) presentó un contenido promedio de cadmio disponible de  $0,1453 \text{ mg kg}^{-1}$ . Tras 120 días, únicamente  $\text{BC}_{\text{bio}}$  (T3) y  $\text{BC}_{\text{quim}}$  (T4) mostraron

diferencias estadísticas significativas ( $p < 0.05$ ) respecto al control final (T1:  $0,1375 \text{ mg kg}^{-1}$ ), con reducciones de  $-19.9\%$  ( $0,1164 \text{ mg kg}^{-1}$ ) y  $-18.9\%$  ( $0,1178 \text{ mg kg}^{-1}$ ), respectivamente. Esta eficacia es 3.7 veces superior a la reducción autónoma del control ( $-5.4\%$ ) se explica porque  $\text{BC}_{\text{bio}}$  (T3) logró una quelación covalente estable mediante grupos funcionales oxigenados ( $-\text{COOH}/-\text{OH}$ ), resistente a la competencia de  $\text{NH}_4^+$  y eficaz en suelos ácidos (Yuvaraj *et al.*, 2021), mientras  $\text{BC}_{\text{quim}}$  (T4) retuvo eficientemente  $\text{Cd}^{2+}$  mediante adsorción física en su matriz porosa ( $53.01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) conservando su capacidad adsorbente a pesar de los coloides del suelo (Engamba *et al.*, 2022; Mu *et al.*, 2023). En contraste,  $\text{BC}_{\text{poda}}$  (T2: sin activación) solo redujo el Cd en  $-7.5\%$  ( $0,1344 \text{ mg kg}^{-1}$ ) por su baja área superficial comparado con los otros BCs ( $6,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y ausencia de grupos funcionales mejorados, mientras T5 solo logró una reducción no significativa de  $-8.4\%$  ( $0,1331 \text{ mg kg}^{-1}$ ) porque su superficie hidrofóbica generada por poliestireno probablemente restringió el acceso a los grupos funcionales biológicos (activación biológica), concentrando la adsorción en pocos sitios accesibles que pudieron estar saturados por el  $\text{NH}_4^+$  derivado de la urea, mientras el pH ácido (4,92) protonó los sitios de contacto, anulando su atracción por el  $\text{Cd}^{2+}$  y amplificando así el efecto de las limitantes físicas y químicas que no afectaron a los tratamientos de activación única (Al-Rumaihi *et al.*, 2022b; Jalali *et al.*, 2023).

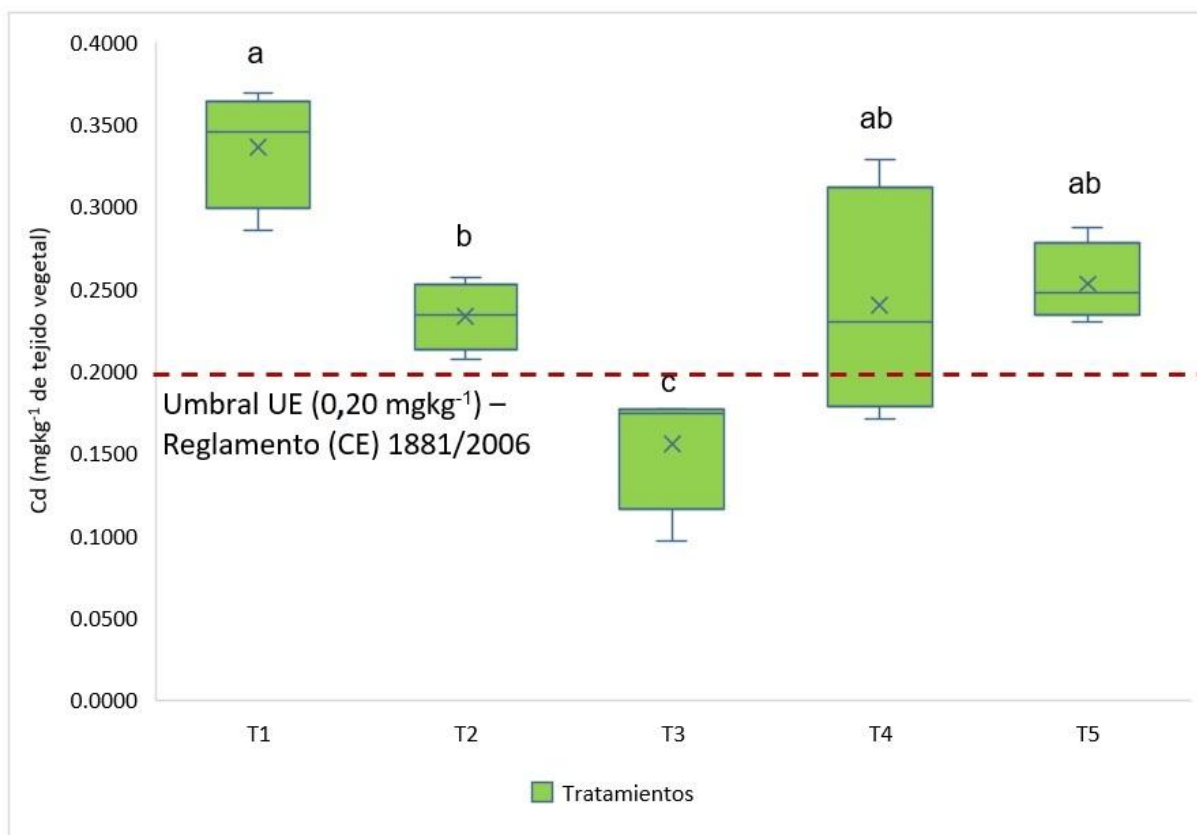
Tabla 2. Reducción de Cd disponible en suelo (%) respecto del suelo control al final del período de incubación (día 120).

Tratamiento	Cd final ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Reducción (%) respecto al T1 al día 1
T1	$0,1375 \pm 0,0050$	-5,4a
T2	$0,1344 \pm 0,0037$	-7,5ab
T3	$0,1164 \pm 0,0015$	-19,9b
T4	$0,1178 \pm 0,0010$	-18,9b
T5	$0,1331 \pm 0,0021$	-8,4ab

T1 = suelo sin biocarbón; T2 = suelo con  $\text{BC}_{\text{poda}}$ ; T3 = suelo con  $\text{BC}_{\text{bio}}$ ; T4 = suelo con  $\text{BC}_{\text{quim}}$ ; T5 = suelo con  $\text{BC}_{\text{bioquim}}$ .

**Cadmio total en la hoja:** La acumulación de Cd en *L. sativa* varió significativamente entre tratamientos, registrándose el mínimo en T3 (0,16 mg kg<sup>-1</sup>) y el máximo en T1 (0,34 mg kg<sup>-1</sup>). Esta variabilidad se explica por la correlación positiva entre Cd disponible en suelo y Cd<sup>2+</sup> en tejido vegetal ( $r = 0,82$ ;  $p < 0,01$ ), y la correlación negativa con pH ( $r = -0,91$ ,  $p < 0,001$ ) y biomasa ( $r = -0,79$ ,  $p < 0,01$ ). La superior eficacia de T3 (activación biológica) se atribuye a la quelación covalente por grupos —COOH/—OH, que según la literatura forma complejos notablemente más estables con Cd<sup>2+</sup> ( $\log K \approx 5,2$ ; Sposito, 2008) que aquellos formados por cationes como NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, lo que minimiza la competencia iónica derivada de la fertilización con urea (Liu et al., 2020; Deng et al., 2020). Contrariamente, en T5 (activación bioquímica), podría existir una dependencia predominante de intercambio iónico inespecífico, característico de biocarbones con alta porosidad, pero potencialmente menor densidad de grupos funcionales selectivos (Adeniyi et al., 2023). Este mecanismo, combinado con la competencia de iones como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> derivado de la fertilización con urea y la posible saturación de sitios activos, podría explicar su menor reducción de Cd disponible en suelo (4,5% vs 8,3% en T3) y su consecuente mayor acumulación en lechugas (0,25 vs 0,16 mg kg<sup>-1</sup>). Otros estudios en biocarbones reportan pérdidas de capacidad adsorbente de hasta 35% ante interferentes iónicos como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Zhang et al., 2023). Solo en T3 se obtuvo una concentración de Cd por debajo del umbral UE (0,20 mg kg<sup>-1</sup>), mientras los demás tratamientos lo superaron."

Figura 7. Acumulación de cadmio total en tejido vegetal de *L. sativa*.



T1 = suelo sin biocarbón; T2 = suelo con BC<sub>poda</sub>; T3 = suelo con BC<sub>bio</sub>; T4 = suelo con BC<sub>quim</sub>; T5 = suelo con BC<sub>bioquim</sub>. Las letras diferentes representan diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los tratamientos determinado por test de Tukey.

**pH y producción de biomasa aérea:** Las diferencias significativas en biomasa (T1 < T2) se asocian inversamente al Cd foliar ( $r = -0,79$ ;  $p < 0,01$ ) (Tabla 1), producto de las repercusiones fisiológicas que genera el Cd<sup>2+</sup> en *L. sativa* (Haider et al., 2021). Esta relación se manifiesta claramente en T1, que presentó el pH final más bajo (4,62) y la menor biomasa (17,0 g). La acidificación inducida por la urea en T1, T2, T4 y T5 ( $\Delta\text{pH} = -0,23$  a  $-0,29$ ) incrementó la biodisponibilidad de Cd<sup>2+</sup> mediante competencia iónica con NH<sub>4</sub><sup>+</sup> liberado durante la fertilización (Yang et al., 2025). Solo T3 mantuvo pH estable (4,93), evidenciando la capacidad buffer de su biocarbón activado biológicamente. Pese a las diferencias de masa entre el menor y el mayor de los tratamientos (T1 = 17,0 g; T2 = 21,5 g), todas las biomásas estuvieron muy por debajo del rango comercial chileno (300–700 g/lechuga; Saavedra Del Río et al., 2017).

Tabla 3. pH y biomasa aérea cosechada de *L. sativa*.

Tratamientos	pH inicial	pH final	Biomasa (g)
T1	4,85 ± 0,10	4,62 ± 0,02**	17,0 ± 1,8 b
T2	4,82 ± 0,12	4,78 ± 0,05**	21,5 ± 3,1 a
T3	4,91 ± 0,11	4,93 ± 0,04	20,3 ± 0,8 ab
T4	4,95 ± 0,09	4,73 ± 0,07***	19,1 ± 1,2 ab
T5	4,97 ± 0,09	4,68 ± 0,04***	20,5 ± 2,6 ab

T1 = suelo sin biocarbón; T2 = suelo con BC<sub>poda</sub>; T3 = suelo con BC<sub>bio</sub>; T4 = suelo con BC<sub>quim</sub>; T5 = suelo con BC<sub>bioquim</sub>. Las letras diferentes en la columna 'Biomasa' indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre tratamientos. Los asteriscos (\*) en la columna 'pH final' señalan diferencias significativas entre el pH inicial y final de cada tratamiento ( $p < 0,01$ : \*\*;  $p < 0,001$ : \*\*\*).

Tabla 4. Coeficiente de correlación de Pearson entre variables.

Variable 1	Variable2	Coeficiente (r)	Valor p
Cd disponible en suelo	Cd disponible en tejido vegetal	0,82	< 0,01
Cd disponible en tejido vegetal	pH	-0,91	< 0,001
Cd disponible en tejido vegetal	Biomasa	-0,79	< 0,01

## CONCLUSIONES

1. Los estudios de isotermas de adsorción en solución acuosa revelaron que los biocarbones activados químicamente (BC<sub>quim</sub>) y de forma combinada (BC<sub>bioquim</sub>) presentaron las mayores capacidades máximas de adsorción ( $Q_{máx}$ ) para Cd<sup>2+</sup>. Estos resultados, obtenidos en condiciones ideales (pH controlado, ausencia de interferentes), validaron el potencial teórico de los BCs para inmovilizar Cd<sup>2+</sup>. No obstante, dichos valores de  $Q_{máx}$  no representan la capacidad de adsorción en las condiciones físico-químicas del suelo utilizado en este estudio.
2. Los biocarbones activados biológicamente (BC<sub>bio</sub>) demostraron la mayor eficiencia

en la inmovilización de  $\text{Cd}^{2+}$  en suelo ácido contaminado. Lograron una reducción significativa de Cd disponible (DTPA) en el suelo (19,9% respecto al control inicial) y la menor concentración de Cd en tejido vegetal de *L. sativa* ( $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$ ), siendo el único tratamiento que estuvo por debajo del límite regulatorio de la UE ( $0,20 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

3. La efectividad de los biocarbones activados depende críticamente de las condiciones químicas del suelo, particularmente el pH. Se confirmó una alta correlación negativa entre el pH del suelo y la biodisponibilidad/absorción de Cd ( $r = -0.91$ ).

4. Se obtuvo una fuerte correlación positiva entre Cd disponible en suelo y Cd en tejido vegetal ( $r = 0.82$ ), y una correlación negativa entre Cd en tejido y producción de biomasa ( $r = -0.79$ ), confirmando el impacto tóxico del Cd en el crecimiento vegetal.

5. La activación biológica con vermicompost ofrece una estrategia prometedora para la remediación de suelos ácidos contaminados con Cd, reduciendo su biodisponibilidad y transferencia a cultivos como la lechuga en las condiciones edafambientales presentadas en este estudio.

## REFERENCIAS

- Abbas, T., Rizwan, M., Ali, S., Adrees, M., Zia-ur-Rehman, M., Qayyum, M. F., Ok, Y. S. & Murtaza, G. (2017). Effect of biochar on alleviation of cadmium toxicity in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown on Cd-contaminated saline soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(26), 25668-25680.
- Acevedo, E., Crrasco, M., León, O., Martínez, E., Silva, P., Castillo, G., Ahumada, I., Borie, G., González, S. (2005). Criterios de calidad de suelo agrícola. Universidad de Chile.
- Adeniyi, A. G., Iwuozor, K. O., Emenike, E. C., Ajala, O. J., Ogunniyi, S., & Muritala, K. B. (2023). Thermochemical co-conversion of biomass-plastic waste to biochar: A review. *Green chemical engineering*.
- Alcaino, G. (2012). Análisis y comparación de tecnologías de remediación para suelos contaminados con metales. Universidad de Chile.
- Al-Rumaihi, A., Shahbaz, M., McKay, G., Mackey, H. R., & Al-Ansari, T. (2022). A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 167, 112715.

- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373-380.
- Bhat, S. A., Bashir, O., Haq, S. A. U., Amin, T., Rafiq, A., Ali, M., Américo-Pinheiro, J. H. P., & Sher, F. (2022). Phytoremediation of heavy metals in soil and water: An eco-friendly, sustainable and multidisciplinary approach. *Chemosphere*, 303, 134788.
- Blanc, J. M., Molinet, C., Subiabre, R. & Díaz, P. A. (2018). Cadmium determination in Chilean blue mussels *Mytilus chilensis*: Implications for environmental and agronomic interest. *Marine Pollution Bulletin*, 129(2), 913-917.
- Comisión Europea. (2006). Reglamento (CE) N° 1881/2006 de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L 364/5.
- Deng, Y., Huang, S., Dong, C., Meng, Z., & Wang, X. (2020). Competitive adsorption behaviour and mechanisms of cadmium, nickel and ammonium from aqueous solution by fresh and ageing rice straw biochars. *Bioresource Technology*, 303, 122853.
- De Gregori, I., Fuentes, E., Rojas, M., Pinochet, H. & Potin-Gautier, M. (2003). Monitoring of copper, arsenic and antimony levels in agricultural soils impacted and non-impacted by mining activities, from three regions in Chile. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(2), 287-295.
- El-Naggar, A., Shaheen, S. M., Hseu, Z. Y., Wang, S. L., Ok, Y. S. & Rinklebe, J. (2019). Release dynamics of As, Co, and Mo in a biochar treated soil under pre- definite redox conditions. *Science of The Total Environment*, 657, 686-695.
- Engamba Easo, S.B., Xiong, Z., Chaiwat, W., Kamara, M.F., Longfei, X., Xu, J., Ebako, J., Jiang, L., Su, S., Hu, S., Wang, Y., and Xiang, J. (2022). Review on synergistic effects during co-pyrolysis of biomass and plastic waste: Significance of operating conditions and interaction mechanism. *Biomass. Bioenergy*, 159.
- EPA (U.S. Environmental Protection Agency). (1996). Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils. Revision 2. Washington, DC.

- European Commission. (2006). Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Union, L 364, 5–24.
- Ferreccio, C., & Sancha, A. M. (2006). Arsenic exposure and its impact on health in Chile [Review]. *Journal of Health, Population and Nutrition*, 24(2), 164-175.
- Garau, M., Sizmur, T., Coole, S., Castaldi, P. & Garau, G. (2022). Impact of *Eisenia fetida* earthworms and biochar on potentially toxic element mobility and health of a contaminated soil. *Science of The Total Environment*, 806, 151255.
- Haider, F. U., Liqun, C., Coulter, J. A., Cheema, S. A., Wu, J., Zhang, R., Wenjun, M. & Farooq, M. (2021). Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 211, 111887.
- Horwitz, W., & Latimer, G. W. (Eds.). (2005). *Official Methods of Analysis of AOAC International* (18th ed.). AOAC International.
- Igalavithana, A. D., Yuan, X., Attanayake, C. P., Wang, S., You, S., Kim, K., Kim, K. (2022). Sustainable management of plastic wastes in COVID-19 pandemic: The biochar solution. *Environmental Research*, 212, 113495.
- Instituto de investigaciones agropecuarias (INIA). 2005. *Métodos de análisis de compost*. Revisión 2005. Pág:41. Santiago, Chile.
- Instituto Nacional de Normalización (INN). (2004). NCh 2952 c-2004: Tratamiento de lodos provenientes de sistemas de tratamiento de aguas servidas. Requisitos para su utilización y disposición final. INN
- International Organization for Standardization. (2010). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method (ISO Standard No. 9277:2010).
- Jalali, M., Ragheb, S. B., & Moharami, S. (2023). Mono and Competitive Adsorption-Desorption of Cd, Co, Cu, and Zn in Ten Agricultural and Greenhouse Soils. *Soil And Sediment Contamination An International Journal*, 33(7), 976-999.
- Lehoczky E., Z. Kiss and T. Németh. 2006. Study of the Transfer coefficient of cadmium and lead in ryegrass and lettuce. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37:2531– 2539.
- Liu, Q., Chen, Z., Lin, Q., Yuan, J., Liu, Y., Huang, L., & Feng, Y. (2024). Biochar compost associations affect the absorption, translocation and bioavailability of

- legacy and newly introduced cadmium in lettuce. *Journal Of Cleaner Production*, 451, 142106.
- Liu, H., Dong, Y., Wang, H., & Liu, Y. (2020). Adsorption behavior of ammonium by a bioadsorbent – Boston ivy leaf powder. *Journal Of Environmental Sciences*, 22(10), 1513-1518.
- Martínez-Lobos, M., Tapia-Venegas, E., Celis-Plá, P., Villena, J., Jara-Gutiérrez, C., Pessini, A. L., & Madrid-Villegas, A. (2023). Effect of Industrial Pollution in Puchuncaví Valley on the Medicinal Properties of *Senecio fistulosus* Poepp. ex Les (Asteraceae): Content of Phytoconstituents and Their Antioxidant and Cytotoxic Activities. *Molecules*, 28(20), 7038.
- Montenegro, Gloria, Fredes, Carolina, Mejías, Enrique, Bonomelli, Claudia, & Olivares, Luis. (2009). Contenidos de metales pesados en suelos cercanos a un relave cuprífero Chileno. *Agrociencia*, 43(4), 427-435.
- Ministerio de Medio Ambiente. División de Información y Economía Ambiental. (2018). Cuarto reporte del estado del medio ambiente.
- Mukherjee, A., Rodríguez, M. P., Murray, J. & Bhattacharya, P. (2022). Role of tectonics and climate on elevated arsenic in fluvial systems: Insights from surface water and sediments along regional transects of Chile. *Environmental Pollution*, 314, 120151.
- OCDE (2022), *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*, OECD Publishing, París.
- Mu, D., Zheng, S., Lin, D., Xu, Y., Dong, R., Pei, P., & Sun, Y. (2023). Derivation and validation of soil cadmium thresholds for the safe farmland production of vegetables in high geological background area. *The Science Of The Total Environment*, 873, 162171.
- Mukhtar, A. & Limbeck, A. (2013). Recent developments in assessment of bio-accessible trace metal fractions in airborne particulate matter: A review. *Analytica Chimica Acta*, 774, 11-25.
- Naciones Unidas (2018), *La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible: una oportunidad para América Latina y el Caribe* (LC/G. 2681- P/Rev. 3), Santiago.
- National Institute of Standards and Technology (NIST). (2020). *Standard Reference Material 1547: Peach Leaves*. Gaithersburg, MD.

- Nkoh, J. N., Ajibade, F. O., Atakpa, E. O., Baquy, M. A. A., Mia, S., Odii, E. C. & Xu, R. (2022). Reduction of heavy metal uptake from polluted soils and associated health risks through biochar amendment: A critical synthesis. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 6, 100086.
- Pincetti-Zúniga, G. P., Richards, L. A., Daniele, L., Boyce, A. J., & Polya, D. A. (2022). Hydrochemical characterization, spatial distribution, and geochemical controls on arsenic and boron in waters from arid Arica and Parinacota, northern Chile. *Science of The Total Environment*, 806, 150206.
- PerkinElmer Inc. (2018). ICP-OES Optima 8300 Operator's Manual. Waltham, MA.
- Puga, AP, Abreu, CA, Melo, LCA et al. (2015). Movilidad de cadmio, plomo y zinc y absorción de plantas en un suelo de mina enmendado con biocarbón de paja de caña de azúcar. *Environ Sci Pollut Res* 22, 17606–17614.
- Quezada-Hinojosa R., K.B. Föllmi, F. Gillet and V. Matera. (2015). Cadmium accumulation in six common plant species associated with soils containing high geogenic cadmium concentrations at Le Gurnigel, Swiss Jura Mountains. *Catena* 124:85 – 96.
- Qiu, Z., Chen, J., Tang, J., & Zhang, Q. (2018). A study of cadmium remediation and mechanisms: Improvements in the stability of walnut shell-derived biochar. *The Science Of The Total Environment*, 636, 80-84.
- Rai, P. K., Lee, S. S., Zhang, M., Tsang, Y. F., & Kim, K. (2019). Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. *Environment International*, 125, 365-385.
- Renella, G., Adamo, P., Bianco, M. R., Landi, L., Violante, P., & Nannipieri, P. (2003). Availability and speciation of cadmium added to a calcareous soil under various managements. *European Journal of Soil Science*, 55(1), 123-133.
- Rechberger, M. V., Kloss, S., Wang, S. L., Lehmann, J., Rennhofer, H., Ottner, F., Zehetner, F. (2019). Enhanced Cu and Cd sorption after soil aging of woodchip-derived biochar: What were the driving factors? *Chemosphere*, 216, 463-471.
- Rueda-Holgado, F., Calvo-Blázquez, L., Cereceda-Balic, F. & Pinilla-Gil, E. (2016). Temporal and spatial variation of trace elements in atmospheric deposition around the industrial area of Puchuncaví-Ventanas (Chile) and its influence on exceedances of lead and cadmium critical loads in soils. *Chemosphere*, 144, 1788- 1796.

- Saavedra Del Río, G., Corradini, F., Antúnez, A., Felmer, S., Estay, P., & Sepúlveda, P. (2017). Boletín INIA N° 374. Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA).
- Sánchez Silva, N., (2018). Modelos cinéticos de adsorción de Cadmio en suelos de Venezuela. Ingeniería Industrial. Actualidad y Nuevas Tendencias, VI(21),63- 72.
- Sanchez-Hernandez, J. C., Ríos, J. M., Attademo, A. M., Malcevschi, A. & Andrade Cares, X. (2019). Assessing biochar impact on earthworms: Implications for soil quality promotion. Journal of Hazardous Materials, 366, 582-591.
- Segura, R., V. Arancibia, M.C. Zuñiga and P. Pastén. 2006. Distribution of cooper, lead and cadmium concentrations in stream sediments from the Mapocho River in Santiago, Chile. Journal Geochemical Exploration. 91: 71-80.
- Servicio Nacional de Geología y Minería. Subdirección Nacional de Minería. (2020). Anuario de la minería de Chile.
- Servicio Nacional de Geología y Minería. Departamento de Depósitos de Relave. (2018). Geoquímica de Superficie de Depósito de Relaves de Chile.
- Smolders, E., & Six, L. (2013). Revisiting and updating the effect of phosphate fertilizers to cadmium accumulation in European agricultural soils. Division of SoilandWater Management, Heverlee, Belgium.
- Sposito, G. (2008). The Chemistry of Soils. Oxford University Press.
- Siebers, N., F. Godlinski, and P. Leinweber. 2014. Bone char as phosphorus fertilizer involved in cadmium immobilization in lettuce, wheat, and potato cropping. J. Plant Nutr. Soil Sci. 177:75 – 83.
- UNE-EN ISO18123. 2016. Biocombustibles sólidos, determinación del contenido en materia volátil. ISO18123:2015. Norma Española.
- UNE-EN ISO16994. 2016. Biocombustibles sólidos, determinación del contenido total de azufre y cloro. ISO18122:2016. Norma Española.
- UNE-EN ISO18122. 2016. Biocombustibles sólidos, determinación del contenido de ceniza. ISO18122:2015. Norma Española.
- Villanueva, L.R. 2003. Evaluación del impacto de los fertilizantes fosfatados en la acumulación de Cadmio en suelos cultivados con maíz (*Zea mays* L.). Tesis para optar al Grado de Magister en Gestión y Planificación Ambiental, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

- Wang Q., J. Zhang, B. Zhao, X. Xin, C. Zhang and H. Zhang. 2014. The influence of long-term 11 fertilization on cadmium (Cd) accumulation in soil and its uptake by crops. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1 - 9.
- Wang, J., Shi, L., Zhai, L., Zhang, H., Wang, S., Zou, J., Chen, Y. (2021). Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 207, 111261.
- Yang, Y., Deng, Y., Zhang, J., Xia, Y., Bao, L., Su, Y., Wang, J., & Zhang, N. (2025). From open-field to greenhouse cultivation: characteristics, and driving factors of soil bioavailable lead and cadmium changes in Southwest China. *Environmental Research*, 278, 121745.
- Ye, L., Gao, G., Li, F., Sun, Y., Yang, S., Qin, Q., Wang, J., Bai, N., Xue, Y., & Sun, L. (2025). A comprehensive review on biochar-based materials for the safe utilization and remediation of heavy metal-contaminated agricultural soil and associated mechanisms. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 116179.
- Yuvaraj, A., Thangaraj, R., Karmegam, N., Ravindran, B., Chang, S. W., Awasthi, M. K. & Kannan, S. (2021, septiembre). Activation of biochar through exoenzymes prompted by earthworms for vermibiochar production: A viable resource recovery option for heavy metal contaminated soils and water. *Chemosphere*, 278, 130458.
- Zhang, K., Yi, Y. & Fang, Z. (2023). Remediation of cadmium or arsenic contaminated water and soil by modified biochar: A review. *Chemosphere*, 311, 136914.
- Zamarreño, R.; Cabana, R.; Vergara, K.; Cortez, S. 2020. Desplazamiento de elementos metálicos en el estero El Culebrón, por la presencia de un relave minero abandonado, Coquimbo – Chile. *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.* 23(2):e1656.