

RETENCIÓN DE CINC, CADMIO, PLOMO Y COBRE EN SUELOS DESPUÉS DEL PROCESO ADSORCIÓN-DESORCIÓN

E.ALONSO ROMERA, L. PÉREZ CARRERAS, A.M. MORENO GARCÍA Y J. GONZÁLEZ PARRA

Departamento de Edafología. Facultad de Farmacia. U.C.M. 28040 Madrid.

Abstract: Adsorption-desorption data of Zn, Cu, Cd and Pb in cultivated soils and gleysoils were obtained using a batch reaction model. Total adsorption of metals was calculated from the decrease in their concentrations in solution for 1, 2, 3 and 7 days reaction. At the end of this period 0.5 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ was added. A significant fraction of the metal adsorbed by the soil was not exchangeable and was not released to solution (specifically sorbed metals or precipitates) and that metal adsorbed through nonspecific processes is readily desorbed by salt solution. The amount of metal retained by the soil sample was calculated by subtraction of amount of metal released and determined in the solution during 1, 2, 3 and 7 days reaction.

Key words: Retention, heavy metals, adsorption-desorption, soils.

Resumen: Los datos de la adsorción-desorción de Zn, Cd, Pb y Cu en suelos cultivados y un suelo con hidromorfía se obtuvieron usando un modelo experimental en «batch». La adsorción total de metales se calculó por diferencia entre la concentración inicial y las concentraciones en solución después de 1, 2, 3 y 7 días de reacción. Al final de este periodo se adicionó una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 M. Una fracción significativa de metales adsorbidos por el suelo no estaban en forma cambiante y no se liberaron a la solución (metales adsorbidos específicamente o precipitados) y el metal adsorbido por uniones no específicas fue desorbido por la solución añadida. La cantidad de metal retenido por el suelo se calculó restando de lo adsorbido la cantidad de metal liberado y determinándolo en la solución al cabo de 1, 2, 3 y 7 días de reacción.

Palabras clave: Retención, metales pesados, adsorción-desorción, suelos.

INTRODUCCIÓN

El comportamiento del suelo frente al aporte de metales pesados y su disponibilidad para las plantas, han sido objeto de numerosos estudios en los que se han aplicado diversos tipos de modelos experimentales con el fin de justificar los procesos de retención y liberación de metales. En general los metales pesados presentan elevada afinidad para determinados adsorbentes

del suelo por lo que las reacciones entre ellos no son reversibles. Cuando un metal se adiciona al suelo parte queda retenido y es extraíble mediante una solución neutra de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0.5 M, y parte queda fijado debido a la adsorción específica o de elevada afinidad que tiene lugar. El metal adsorbido en forma no específica se calcula por diferencia entre el total y el adsorbido específicamente (Tiller et al., 1984 a).

Según las distintas superficies de adsorción

los comportamientos de los metales son diferentes: el Zn presenta gran afinidad por silicatos laminares 2:1, sobre óxidos de Fe es mayor para Zn que para Cd y asociados a superficies orgánicas las diferencias son pequeñas, influyendo fundamentalmente el pH, siendo mayor la afinidad del Cd que la del Zn a bajo pH (Tiller et al., 1984 b).

Estudiando las isotermas de adsorción para Cu con soluciones de bajas concentraciones, se puso de manifiesto que los componentes del suelo más importantes en la adsorción de este metal son la materia orgánica y los óxidos de Fe y Mn; las cantidades de Cu adsorbidas permanecían cambiables o extraíbles con EDTA (McLaren et al., 1983).

Amacher et al., (1986) observaron que una fracción significativa de metales retenidos (Cd, Cr y Hg) no se liberan a la solución por lo tanto no son cambiables. En el caso del Cd se podría deber a la formación de compuestos poco solubles, coprecipitación o difusión del metal al interior de partículas del suelo.

El objeto de este trabajo ha sido justificar la retención por el suelo de Cu, Zn, Cd y Pb después del proceso adsorción-desorción cuando se aportan estos metales en concentraciones elevadas, poniendo de manifiesto la influencia de componentes como arcilla, materia orgánica y óxidos de Fe y Mn.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han elegido los horizontes antrópicos (0-20 cm) de cuatro suelos cultivados localizados al suroeste de Madrid y los horizontes de un suelo afectado por hidromorfía situado en Cantalejo (Segovia).

Se realizaron las siguientes determinaciones analíticas: pH en agua (1:2.5), C orgánico (Walkley and Black, 1934), análisis granulométrico (Método Internacional), óxidos amorfos y cristalinos de Fe y Mn (extracción con oxálico-oxalato, Fe_O y Mn_O , y a continuación con oxálico-oxalato-ditionito, Fe_{OD} y Mn_{OD}) determinándose el Fe y Mn por absorción atómica.

Para el modelo experimental, las muestras de suelos previamente tamizadas, se pusieron en contacto con soluciones independientes de Zn (5000 mg l⁻¹), Cu (1000 mg l⁻¹), Pb (5000 mg l⁻¹) y Cd (500 mg l⁻¹) en forma de nitratos. Al cabo de 1, 2, 3 y 7 días, previa agitación y centrifugación, se determinaron por absorción atómica las concentraciones de metal en la solución, controlando el pH, y por diferencia con la inicial se calcularon los porcentajes de adsorción para cada metal y para cada tiempo establecido. A los siete días, una vez centrifugada la muestra y retirado el sobrenadante se adicionó una solución 0.5 M de $Ca(NO_3)_2$. Se mantuvo en contacto durante 1, 2, 3 y 7 días, determinando a cada tiempo la concentración de metal en solución, que representa la cantidad desorbida. Se calculó el porcentaje de desorción con relación a lo retenido al séptimo día. Por diferencia entre la adsorción total y el metal retenido después de la desorción se obtuvo el metal retenido de forma específica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los suelos agrícolas (Tabla 1) presentan valores de pH superiores a la neutralidad, bajos contenidos en materia orgánica y proporciones de arcilla comprendidas entre 18 y 20% ; la fracción arcilla está constituida por micas-ilitas como minerales fundamentales, existiendo esmectitas en la muestra 30 y en mayor proporción en la 31 (Pérez Carreras et al., 1996a). Predominan las formas de Fe más cristalizadas (Fe_{OD}) y las amorfas de Mn (Mn_O). Los horizontes del suelo con hidromorfía (Tabla 1), excepto el superficial, son ligeramente ácidos. El carbono orgánico alcanza el valor máximo en 2Ag. Los contenidos en limo y arcilla son muy bajos, incrementando fuertemente en 3Ag (Alonso et al., 1995). Se observa mayor proporción de formas amorfas de Fe en horizontes con materia orgánica hidromorfa (2Ag y 3Ag), mientras que el horizonte superficial tiene un contenido ligeramente mayor en Fe más cristalizado. En

Tabla 1: Valores de pH (H₂O), porcentajes de fracción fina (limo+arcilla), contenidos en C orgánico (gkg⁻¹) y hierro y manganeso (mgkg⁻¹).

Muestra	Hor.	Prof.	pH	F. Fina	C	Fe _o	Fe _{od}	Mn _o	Mn _{od}
13	Ap	0-20	7,4	26,5	7,0	0,560	2,295	0,159	0,037
15	Ap	0-20	7,7	35,6	9,0	0,653	2,352	0,335	0,086
30	Ap	0-20	8,1	24,7	6,0	0,360	1,567	0,123	0,023
31	Ap	0-20	7,3	27,8	6,0	0,417	2,189	0,176	0,042
3-1	A	0-20	7,6	6,6	27,9	0,331	0,390	0,053	0,013
3-2	Cg	20-35	6,7	1,3	12,9	0,189	0,186	0,023	0,003
3-3	2Ag	35-60	6,4	3,7	62,1	0,503	0,292	0,033	0,008
3-4	3Ag	>60	6,3	41,0	41,7	0,953	0,602	0,066	0,008

3Ag el Fe libre (amorfo y cristalino) es superior al de los demás horizontes, coincidiendo con elevadas proporciones de arcilla y materia orgánica. El Mn amorfo es superior al cristalizado en todos los suelos estudiados.

El máximo incremento en la adsorción de Cu, Zn, Pb y Cd para todas las muestras, o fase rápida del proceso (Fig. 1), tiene lugar al primer día de contacto suelo-solución, aumentando Cu y Zn gradualmente y Pb y Cd más débilmente hasta el séptimo día, comportamiento que correspondería a la fase de difusión (Bruemmer et al, 1988). Los valores de pH suelo/solución de metal al primer día están comprendidos, para el Zn entre 5,58-6,04; Cd 6,45-6,66; Pb 4,45-4,84 y para el Cu 4,69-5,40, al séptimo día excepto para el Zn, se observa un aumento de los valores de pH: Zn 5,47-5,88; Cd 6,51-6,80; Pb 4,71-4,95 y para el Cu 4,91-5,41. Los porcentajes de adsorción siguen la secuencia Cd>Cu>Pb>>Zn. El Cd queda adsorbido entre un 46-90%, el Cu entre 31-73% siendo la adsorción para el Pb 15-59% y para el Zn entre 10-17%.

El máximo incremento de desorción (Fig. 2) se produce al primer día de contacto suelo+elemento adsorbido/solución Ca(NO₃)₂, siendo la liberación de metales muy pequeña durante los días sucesivos. Los porcentajes de desorción de cada metal respecto a lo adsorbido al séptimo día están comprendidos entre 57-82% para Cd, el Zn se desorbe entre 38-69%, el

Pb entre 23-58% y el Cu entre 15-73%. No se puede establecer una secuencia única de desorción de metales para todas las muestras, ya que dependerá de las uniones que se establezcan entre componentes del suelo y cada metal, debido a que pueden quedar retenidos en posiciones de cambio, de elevada energía complejados con materia orgánica o atrapados en los microporos de limo y arcilla (Yin et al, 1997).

El Zn es el elemento menos adsorbido por estas muestras y la adsorción tiene lugar en un intervalo más reducido. El comportamiento de los suelos cultivados es semejante al final del proceso. Existen mayores diferencias entre horizontes del suelo con hidromorfía, que siguen la secuencia de adsorción: 3Ag>A>2Ag>Cg, relacionada con los contenidos en fracción fina, en óxidos de Fe y Mn, superiores en el horizonte 3Ag y gran proporción de materia orgánica. Los porcentajes de adsorción son similares a los obtenidos aplicando a estas muestras un modelo experimental con menor concentración de Zn (1000 mg l⁻¹) en solución binaria con Pb (Alonso et al, 1995). El horizonte Cg con menor adsorción de Zn también lo desorbe en menor porcentaje, de ahí su valor de retención (Fig. 3), lo que sugeriría la existencia de escasas posiciones específicas posiblemente en óxidos, dado su carácter arenoso (Zhang et al, 1997), o bien que este elemento quedase en forma precipitada, ya

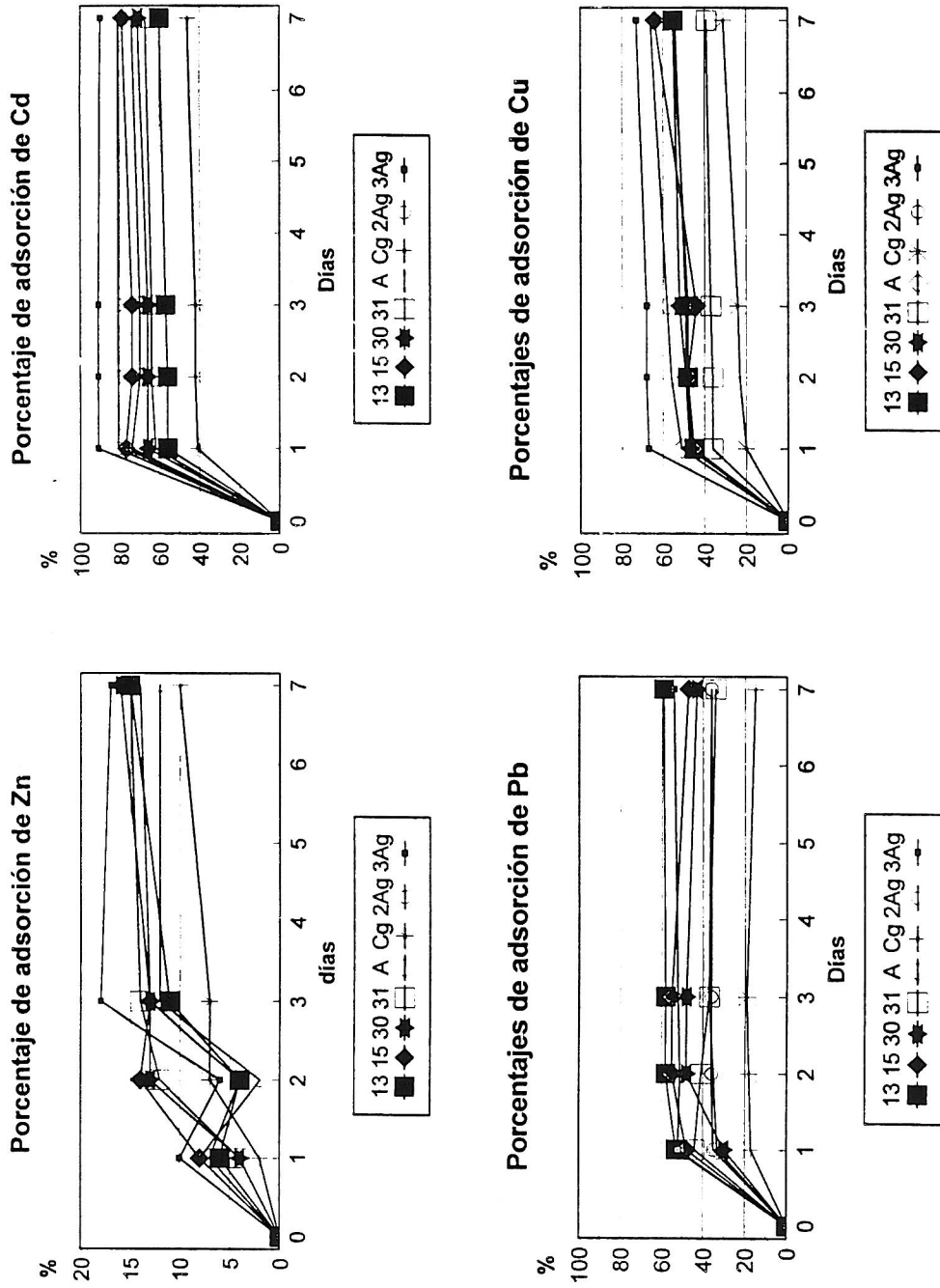


Figura. 1: Porcentajes de adsorción de metales pesados en suelos.

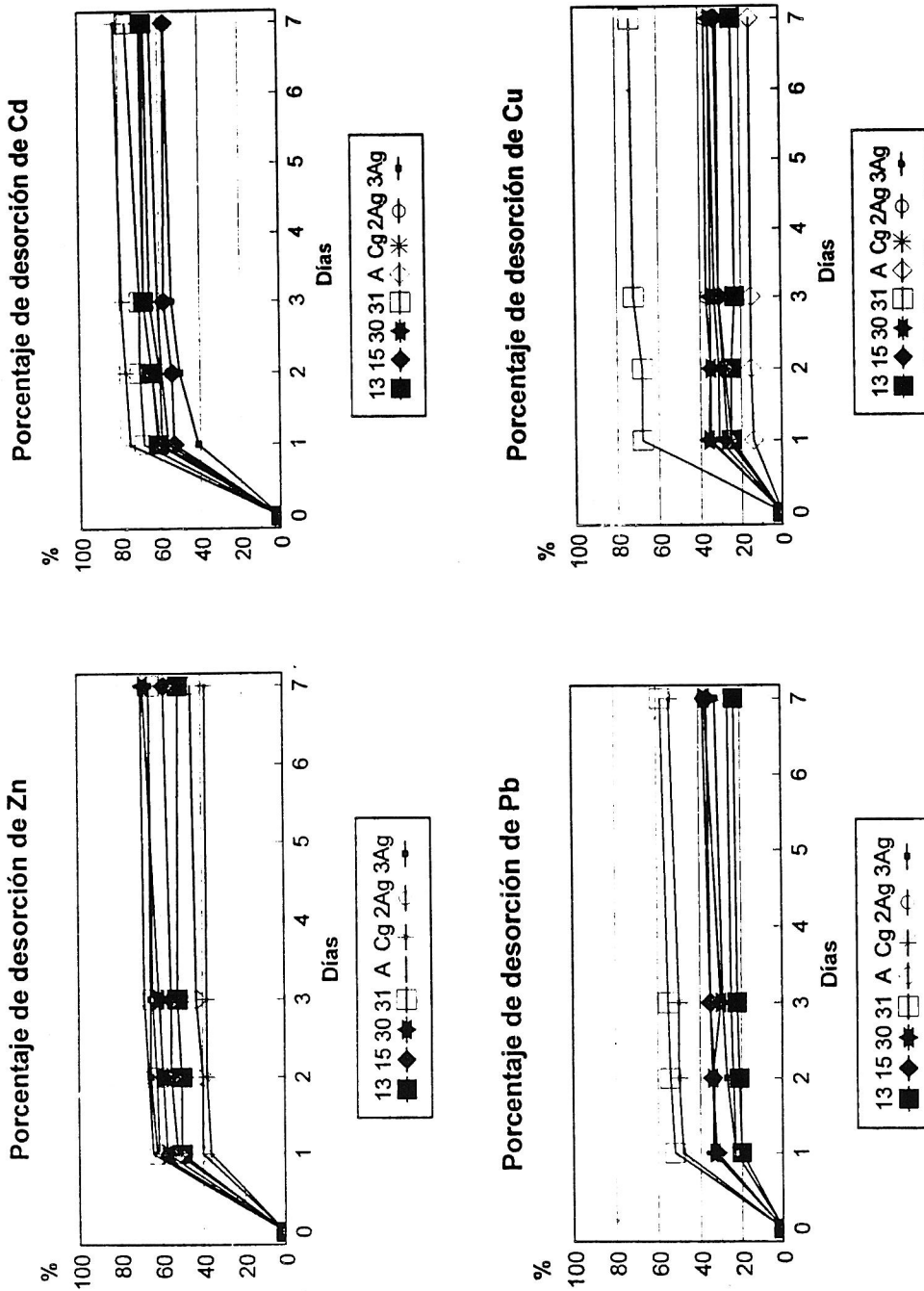


Figura. 2: Porcentajes de desorción de metales pesados en suelos.

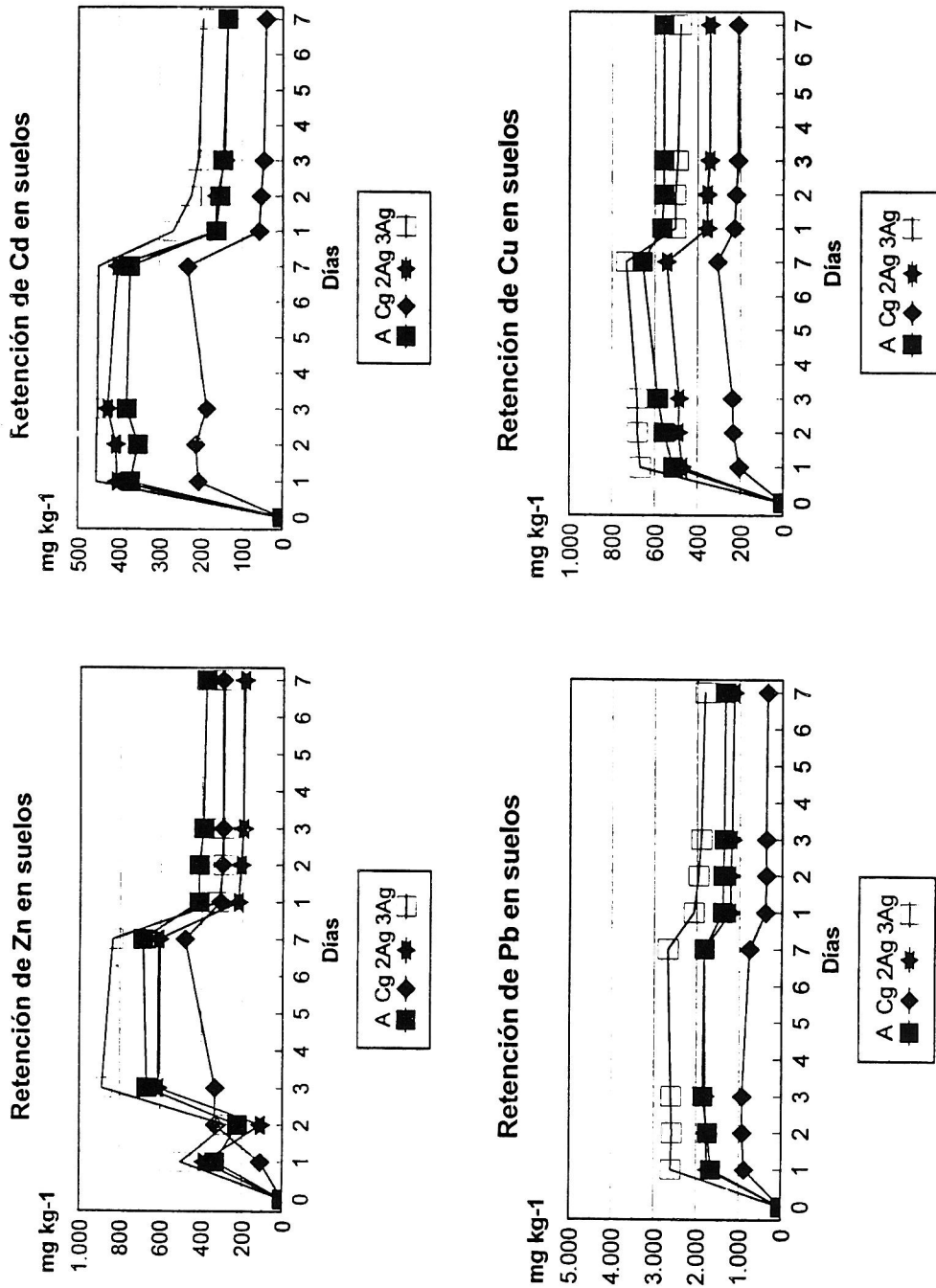


Figura. 3. Metales pesados retenidos por los horizontes del suelo hidromorfo durante el proceso adsorción-desorción.

que esta muestra apenas contiene fracción fina y materia orgánica. Rivas Ramos y Cala Rivero (1995) estudiando la adsorción de distintos metales pesados sobre óxidos de hierro observaron que en ausencia de fase adsorbente tenía lugar la precipitación como hidróxidos metálicos, si bien a pH inferior a 7 apenas precipitaba Zn. Los diferentes porcentajes de desorción de los horizontes A y 2Ag pueden ser atribuidos a la naturaleza hidromorfa de la materia orgánica, incrementando la liberación de metal en 2Ag que presentará menor retención. En suelos de cultivo, la existencia de esmectitas en las muestras 30 y 31 contribuye a una mayor desorción, por lo que la retención final de Zn será menor (Fig. 4).

El Cd es el elemento que se adsorbe en mayor porcentaje. El valor máximo corresponde al horizonte 3Ag y el mínimo al Cg, las diferencias de contenidos en materia orgánica, fracción fina y óxidos de Fe y Mn que presentan estas muestras explicarían estos valores. En suelos cultivados la mayor adsorción de Cd se presenta en la muestra 15 con más proporción de fracción fina y de óxidos de Fe y Mn. El horizonte Cg es el que desorbe Cd en mayor proporción debido a que este elemento queda retenido en esta muestra con uniones débiles dado el carácter muy arenoso y su bajo contenido en componentes orgánicos. Las menores desorciones las presentan el horizonte 3Ag y la muestra 15, con más posiciones específicas para la adsorción del metal, en óxidos de Fe, Mn y fracción fina, siendo máxima la retención final. La muestra 31 retiene poco Cd debido a la existencia de esmectitas en su fracción fina, con posiciones poco específicas. Los porcentajes de adsorción y desorción de Cd son muy elevados, lo que podría indicar un peligro potencial de toxicidad para la vegetación debido a su fácil disponibilidad.

En el proceso de adsorción de Pb, no todas las muestras siguen la misma dinámica, experimentando algunas de ellas una disminución en el metal adsorbido al séptimo día. Los porcentajes de adsorción de Pb son similares a los

obtenidos utilizando la misma concentración en Pb pero en solución binaria con Zn (Alonso et al., 1995, Pérez Carreras et al., 1996b). El horizonte 3Ag debido a su composición es el que más adsorbe y su desorción no es la más elevada siendo por consiguiente el que mayor cantidad de Pb retiene. El menor porcentaje de adsorción de Pb lo presentan el horizonte Cg y la muestra 31 de suelos cultivados, siendo sin embargo las que más desorben, lo que indica en ellas la unión del metal a posiciones cambiables y poco específicas, por lo que su retención al final del proceso es muy baja.

La secuencia de adsorción de Cu para el suelo con hidromorfía es la misma que para el Zn: 3Ag>A>2Ag>Cg, debido a la diferente composición de los horizontes. La mayor adsorción y menor desorción de Cu del horizonte A con respecto a 2Ag, puede deberse a que la materia orgánica de naturaleza aerobia del horizonte A forma complejos más estables que la materia orgánica hidromorfa; como consecuencia la retención final es: A>3Ag>2Ag>Cg. En suelos cultivados la mayor adsorción de Cu corresponde a la muestra 15 con más proporción de elementos finos y de óxidos extraíbles de Fe y de Mn a los que el metal quedaría retenido con uniones más específicas. La menor adsorción y máxima desorción se presenta en la muestra 31, lo que indica que este elemento ocupa posiciones de cambio con débiles enlaces y gran facilidad de desorción por lo que la retención final es la más baja.

CONCLUSIONES

Los porcentajes de adsorción de metales para las concentraciones utilizadas siguen la secuencia: Cd>Cu>Pb>>Zn, mientras que para la desorción no existe una secuencia única ya que depende de la cantidad de metal adsorbido y de la naturaleza de las uniones.

En el proceso de adsorción-desorción intervienen la fracción fina, materia orgánica y óxidos de hierro y manganeso. La retención

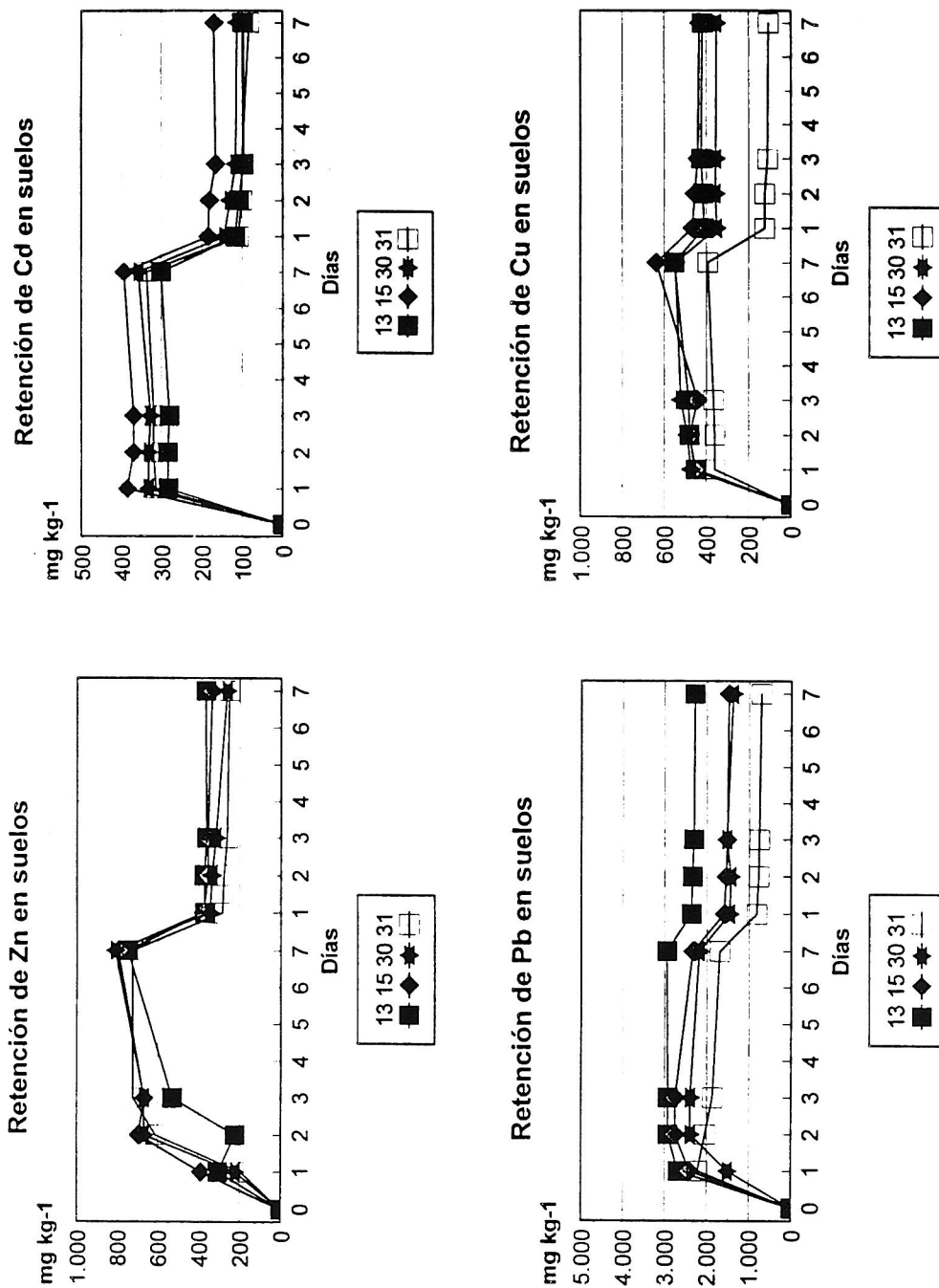


Figura. 4: Metales pesados retenidos por los suelos de cultivo durante el proceso adsorción-desorción.

final de metales en el suelo depende de las posiciones específicas o de más afinidad. La arcilla de tipo esmectítico con posiciones de cambio incrementa la desorción de Zn, Pb, Cu y Cd. La materia orgánica de naturaleza aerobia presenta posiciones específicas para Zn y Cu por lo que la retención es mayor mientras que la materia orgánica de origen hidromorfo tiende a incrementar su desorción. Los óxidos de Fe y Mn contribuyen fundamentalmente con uniones específicas a la retención de Cd, Pb y Cu.

La fuerte retención de elementos tóxicos por el suelo supondría un freno inmediato a la contaminación de la vegetación y agua subterránea pero ésta incrementará con la disponibilidad del metal al disminuir la capacidad de adsorción del suelo y con el aporte de contaminantes.

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, E.; Moreno, A.M. y González, J. 1995. Retención de metales pesados: modelo experimental. Degradación y conservación de suelos. Dpto Edafología. Fac. Farmacia. 49-55.
- Amacher, M.C.; Kotuby-Amacher, S. Selim, H.M. y Skandar, I.K. 1986. Retention and release of metals by soils. Evaluation of several models. *Geoderma*. 38: 131-154.
- Bruemmer, G.W.; Gerth, J. & Tiller, K.G. 1988. Reaction Kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 39:37-52.
- McLaren, R.G.; Williams, J.G. & Swift, R.S. 1983. The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations. *Geoderma*. 31: 97-106.
- Pérez Carreras, L.; Alonso Romera, E.; Moreno García, A.M. y González Parra, J. 1996a. Adsorción-desorción de Pb, Cd, Cu y Zn en suelos. IV Congreso de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo. 81-86.
- Pérez Carreras, L.; Moreno García, A.M. y González Parra, J. 1996b. Aplicación de un modelo experimental al estudio de la retención de Zn y Pb por la fracción arcilla del suelo. XII Biental de la RSHN. Tomo Extraordinario. 149-158.
- Rivas Ramos, J.M. y Cala Rivero, V. 1995. Adsorción de metales pesados sobre maghemita y ferrihidrita. *Revista de la SECS*. 1:75-82.
- Tiller F.G.; Gerth, J. & Brümmer, G. 1984. The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions; procedure for partition of bound forms and their interpretation. *Geoderma*. 34: 1-16.
- Tiller, K.G.; Gerth, J. & Brümmer, G. 1984. The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. *Geoderma*. 34: 17-35.
- Walkley, A. & Black, I.A. 1974. A critical examination of rapid method for determining organic carbon in soils. *Development in Geochemical Engineering*. 73. Elsevier.
- Yin, Y.; Allen, H.E.; Huan, C.P. & Sanders, P.F. 1997. Adsorption/desorption isotherms of Hg (II) by soil. *Soil Sci.* 162-1: 35-45.
- Zhang, M.; Alva, A.K.; Li, Y.C. & Calvert, D.V. 1997. Chemical association of Cu, Zn, Mn and Pb in selected sandy citrus soils. *Soil Sci.* 162-3:181-188.