

## LA CONTAMINACIÓN DE LOS SUELOS POR METALES PESADOS. UNA NUEVA APROXIMACIÓN A LA ESPECIACIÓN DESDE EL PUNTO DE VISTA CINÉTICO

García-Morales, J. L. y Sales, D.

Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnologías de Medio Ambiente CASEM Universidad de Cádiz

Bermond, A.

Institut National Agronomique Paris-Grignon. Laboratoire de Chimie Analytique

**SUMMARY:** Nowadays the public opinion is very sensitive with the problem associated to the heavy metals soil contamination. Environmental catastrophes like the events happened in Aznalcollar and its future effects have shown the serious problem associated to this form of contamination. The study of the different existent species of the metals, as well as its possible biodisponibility, is a section that the diverse authors in a very different way have approached. Often, when they are carried out chemical methods of especiación, one does not keep in mind the dependence with the time that you/they have the extraction phenomenon. However, this parameter is probably strongly linked with the mobility or biodisponibility of the metals appearance in the soil. The present work applies the kinetic especiación to the heavy metals present in a cultivation soil in which the agronomic sludge application of a wastewater treatment plant has been made. The results of the copper content of these soils in comparison with a reference parcel are presented.

### Introducción

En la actualidad la opinión pública se encuentra muy sensibilizada con la problemática asociada a la contaminación de los suelos, en general, y a su contaminación por metales pesados, en particular. Catástrofes medioambientales del calibre de los sucesos acontecidos en Aznalcollar y los efectos futuros que ésta puede ocasionar han puesto de manifiesto la problemática asociada a esta forma de contaminación.

La problemática ocasionada por la presencia de metales pesados dentro de los sistemas de reaprovechamiento de recursos ha sido abordada por múltiples autores tanto en la reutilización de las aguas residuales (Rajan et al., 1995) como en el caso de otros subproductos tales como los lodos o el compost (Pichtel y Anderson, 1997; He et al., 1992; Sims y Kline, 1991).

En el ámbito agronómico, el aporte de materia orgánica y elementos nutritivos al suelo ha sido una práctica de uso habitual que ha permitido incrementar o por lo menos mantener el potencial productivo de los suelos de cultivo. Para paliar este déficit se han buscado fuentes alternativas de residuos orgánicos procedentes de otros sistemas productivos (urbanos, forestales, industriales), a la vez que se ha instaurado el uso generalizado de abonos químicos (Felipó, 1994).

En España existen en la actualidad un gran número de plantas depuradoras de aguas residuales que en la mayoría de los casos incluyen el tratamiento de lodos o la gestión de los mismos (utilización para co-compostación, etc.). Como resultado del proceso de tratamiento de lodos se obtienen unos subproductos más fácilmente manejables para cualquier tipo de eliminación, y cuyo riesgo ambiental y sanitario es menor que el

de los productos iniciales. El tratamiento estabiliza además la materia orgánica que mejora su calidad para su uso con fines agrícolas.

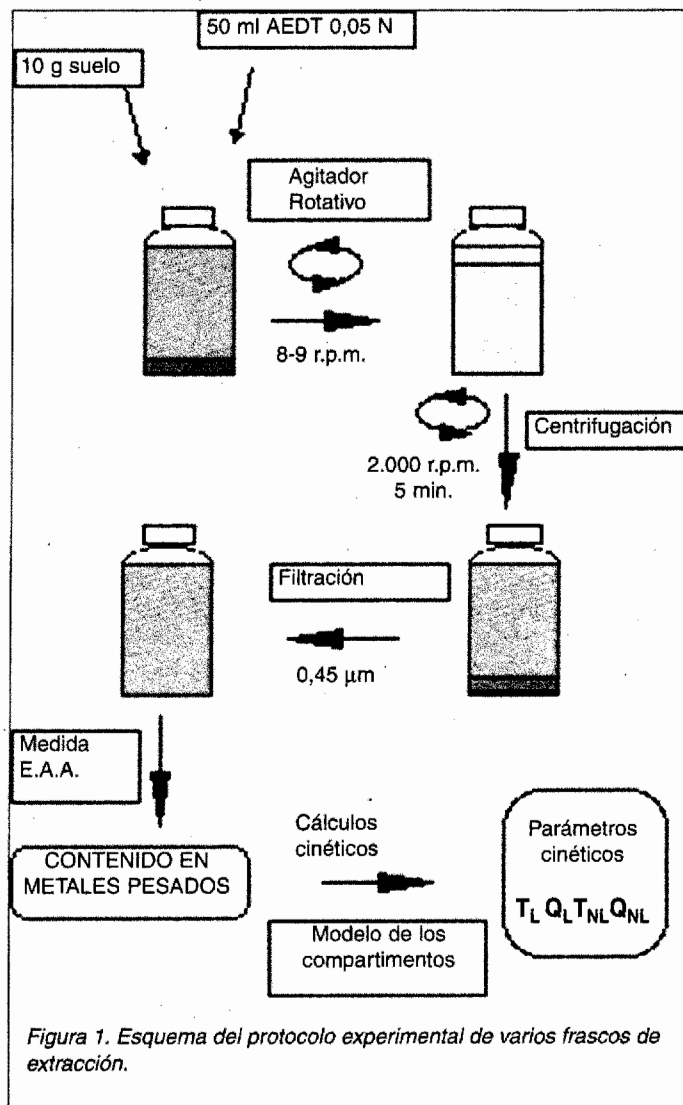
La presencia de elementos potencialmente tóxicos, como es el caso de los metales pesados, en los lodos es prácticamente inevitable, pero un alto contenido es la característica de algunas actividades industriales (industria siderúrgica, minería, etc.). El comportamiento de los metales pesados en el suelo está condicionado, entre otros factores, por: 1) la naturaleza de cada elemento y especie química implicada, 2) las propiedades del suelo y las condiciones climatológicas, y 3) las interacciones suelo-elemento. Por tanto es fácil deducir que los mecanismos que regulan su retención y movilización son numerosos, complejos y están interrelacionados entre sí en la mayoría de los casos.

Sin tener en cuenta su origen o las razones para su presencia en los suelos, la existencia de metales en éstos puede ser la responsable de la contaminación de cadenas alimenticias movilizándose desde el suelo contaminado y emigrando hacia el agua o aumentando su concentración en los vegetales.

Esta posible movilidad y biodisponibilidad son el resultado de la reactividad de los metales pesados en el suelo, en otras palabras su localización asociada a los diferentes componentes del suelo, es lo que se conoce normalmente como especiación.

Para la especiación de elementos traza en los suelos pueden utilizarse tanto métodos físicos como químicos. En el primero de los casos, los métodos empleados a menudo no son suficientemente sensibles y, por consiguiente, sólo pueden emplearse en muestras con una elevada contaminación. Los métodos químicos, en cambio, son más sensibles y se basan en la utilización de diferentes reactivos químicos para la extracción de los elementos traza del suelo y su cuantificación en el extracto (generalmente cuando se ha alcanzado el equilibrio) (Bermond y Malenfant, 1990; Whalley y Grant, 1994), son los llamados protocolos de extracción secuencial (Nirel y Morel, 1990).

Sin embargo, existe un consenso generalizado en que estos protocolos no pueden proporcionar una estimación fiable de la especiación de los elementos traza en el suelo, particularmente por las razones termodinámicas (las medidas se realizaron en el equilibrio) (Bermond y Malenfant, 1990; Ure, 1991). Ésta es la razón por la cual este tipo de especiación suele ser considerada desde un punto de vista meramente operacional. Por este motivo parece necesario considerar otros métodos para la especiación de los metales traza en el suelo que tenga en cuenta aspectos cinéticos que también influyen en la estabilidad de algunos metales traza, parti-



cularmente en su asociación con algunos constituyentes del suelo.

El estudio de las diferentes especies existentes de los metales, así como su posible biodisponibilidad, es un apartado que han abordado los diversos autores de forma muy diferente. A menudo, cuando se realizan métodos químicos de especiación, no se tiene en cuenta la dependencia con el tiempo que tienen los fenómenos de extracción. Sin embargo, este parámetro probablemente se encuentra fuertemente vinculado con la movilidad o biodisponibilidad de los metales traza en el suelo. Aunque puede asumirse que el tiempo en el caso del equilibrio entre un metal traza presente en el suelo y la solución extractante tiene una importancia mucho mayor que en el caso de la absorción del metal por parte de un organismo dado o un vegetal. Por tanto se puede deducir que la evolución temporal de la extracción de los

metales traza del suelo puede ser indicativa de la biodisponibilidad de estos elementos.

Hay autores que han abordado la especiación, como ya se reseñó con anterioridad, desde un punto de vista de especiación operacional, tratamiento secuencial de las muestras con distintos agentes que ponen en solución las diferentes especies distribuyendo a éstas en diferentes compartimentos según fueran extraídas con uno u otro agente. Otros, en cambio, han fijado su objetivo en la obtención del porcentaje de los metales biodisponibles del contenido total existente en el suelo. En este último grupo se enmarcan autores como Lindsay y col. (1978) o O'Connor. (1988) con el desarrollo y la utilización de los denominados test de biodisponibilidad, que relacionan la cantidad de metales traza extraída con el extractante DTPA, en unas condiciones determinadas, con la fracción biodisponible de algunos de ellos. También en este grupo se situarían los auto-

res que han abordado aspectos relacionados con una especiación cinética (Bermond y Malenfant, 1990; Langford, et al. 1992; Yu, et al. 1994; Ghestem, 1997) Estos autores asimilan la cinética de extracción de los metales pesados existentes en el suelo, mediante la utilización de diferentes agentes extractantes (AEDT, DPTA, etc.), a diversos modelos matemáticos que los asociarían y distribuirían en varios compartimentos ambientales que pueden encontrarse relacionados con su biodisponibilidad.

El acercamiento cinético a la especiación de los metales traza es reciente y no se ha aplicado con profusión a muestras de suelos. Este punto de vista cinético se ha utilizado, generalmente, con muestras de agua (Chakrabarti, et al., 1994), y con compuestos como los ácidos fúlvicos (Cabaniss, 1990), los ácidos húmicos (Bonifazi, et al., 1996), o los óxidos de

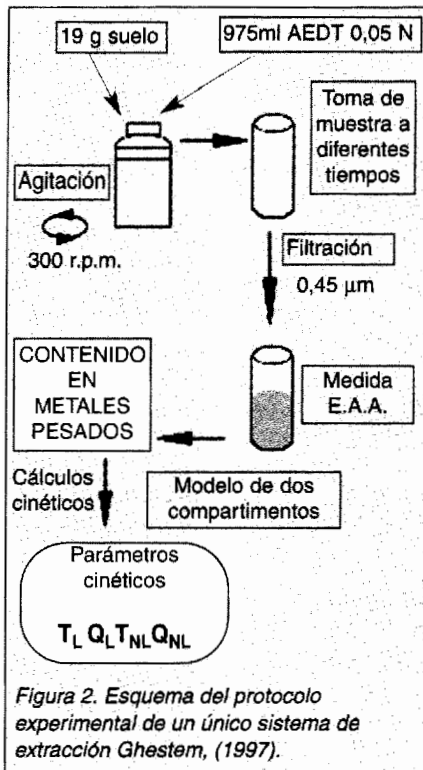


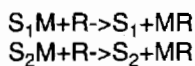
Figura 2. Esquema del protocolo experimental de un único sistema de extracción Ghestem, (1997).

hierro o manganeso (Backes, et al., 1995). En estos casos, la mayoría de los autores se encuentran más interesados en la determinación de las constantes globales de disociación compleja que en aspectos ligados a la especiación.

El presente trabajo aplica la especiación cinética a los metales pesados presentes en un suelo de cultivo en el cual se ha efectuado la aplicación agronómica de lodos de una estación depuradora de aguas residuales urbanas, presentado los resultados del contenido en cobre de estos suelos en comparación con una parcela testigo.

### Metodología

La suposición de un modelo de dos compartimentos como método propuesto de especiación con el reactivo extractante (R) puede ser representado por la reacción que se presenta a continuación:



Donde S1 y S2 representan, respectivamente, los compartimentos lábil y no lábil.

Los diferentes metales extraídos por la solución extractante se asocia-

rían, por tanto, a un compartimento denominado de compuestos lábiles o compuestos fácilmente extraíbles y en un segundo compartimento no lábil o de compuestos difícilmente extraíbles.

Desde el punto de vista del mecanismo implicado, se puede decir que la etapa limitante probablemente se corresponda con la reacción de extracción (Landford. y Gutzman, 1992) que es seguida de una reacción de complejación en solución como se puede observar en las siguientes reacciones:



Si el reactivo se encuentra en exceso, se puede considerar que las reacciones son de pseudo primer orden; la ecuación que corresponde a la evolución de la concentración de los metales en solución frente al tiempo se corresponde con:

$$Q(t) = Q_L \cdot (1 - e^{-t/T_L}) + Q_{NL} \cdot (1 - e^{-t/T_{NL}})$$

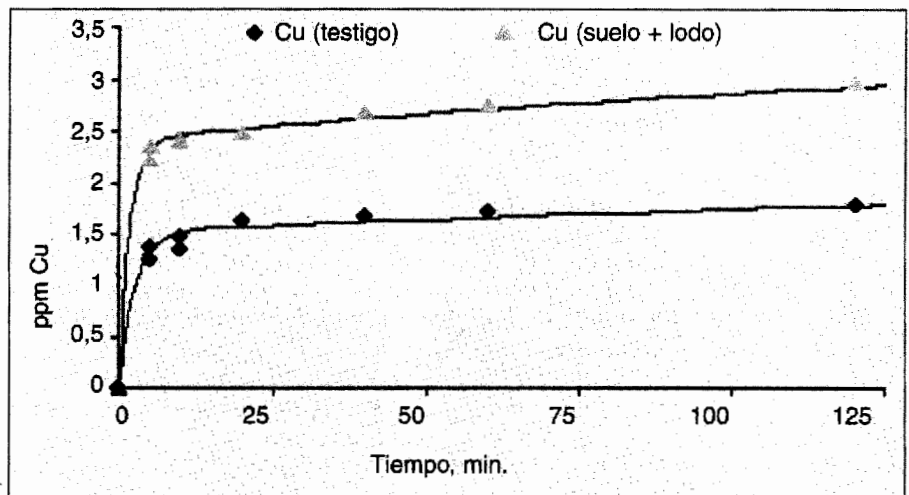
Donde, Q(t) es la concentración del metal extraído con el tiempo, QL y QNL son las cantidades ligadas inicialmente a cada uno de los compartimentos, que se han denominado lábiles y no lábiles, y TL y TNL son las constantes de velocidad asociadas a cada uno de los dos compartimentos.

Para abordar los estudios de especiación cinética se ha de realizar el seguimiento de la cantidad extraída de los diferentes metales con el tiempo para las muestras a estudiar. Para

ello se puede emplear el esquema experimental que se presenta en la Figura 1 o el recogido en la Figura 2:

Para el protocolo recogido en la Figura 1 se introducen en cada frasco de polipropileno la proporción de suelo y de AEDT 0,05 N necesaria según la concentración de metales existente en la muestra (proporción 0,2 gsuelo·ml<sup>-1</sup> AEDT en el caso de estudio), de forma que el AEDT se encuentre en exceso para acomplejar la totalidad de los metales a estudiar presentes en la muestra. El frasco se coloca en un agitador rotativo para su mezcla con una velocidad de giro de 8-9 r.p.m., de forma que se asegure su correcta homogeneización y la puesta en contacto de las diferentes fases. Transcurrido el tiempo de mezcla, Tiempo de extracción (Te), se retira el ensayo y se centrifuga en el frasco de extracción a 2000 r.p.m. durante 5 minutos. Esta centrifugación tiene un doble objetivo, la separación de ambas fases y facilitar el proceso de filtración posterior. A continuación, el contenido del recipiente se filtra utilizando un filtro (0,45 µm), obteniéndose un volumen suficiente para la medida posterior de los diferentes metales. El protocolo experimental utilizado se recoge en la Figura 1.

La secuencia de tiempos (Te) utilizada ha sido 5, 10, 20, 40, 60, 120, 300 y 1.440 minutos. Las muestras correspondientes a los primeros 5 y 10 minutos se efectuaron por duplicado debido a su importancia en la determinación de los parámetros



Gráfica 1. Representación gráfica de la evolución temporal de la cantidad de cobre (ppm de Cu) extraída para la muestra testigo y de suelo+lodo en las primeras dos horas de ensayo junto con la curva de ajuste al modelo de dos compartimentos (trazos continuos).

cinéticos de la fracción lábil. Para el seguimiento cinético se utilizaron, por tanto, diez frascos de ensayo. El último de los tiempos de muestreo, 1.440 minutos (24 horas), se considera como tiempo de equilibrio extractivo entre el suelo estudiado y el agente extractante (AEDT 0,05N) cuando éste se encuentra en exceso, aspecto ratificado en estudios anteriores por Ghestem (1997).

El otro protocolo utilizable es el esquema experimental descrito en la Figura 2 y fue desarrollado por Ghestem, (1997). La principal diferencia con el protocolo expuesto en la Figura 1 reside en la forma de toma de muestras de la disolución extractante y en la ausencia de la centrifugación posterior de las muestras. En este protocolo una cantidad de suelo (19 g) se pone en contacto con la disolución extractante (proporción masa de suelo/volumen del extractante de 0,02 g·ml<sup>-1</sup>, menor que en el caso de la Figura 1 debido al mayor contenido en metales de las muestras utilizadas por el autor) y se toman muestras a intervalos regulares de tiempo. Los intervalos de tiempo en los que se realiza el muestreo del contenido del interior del sistema son regulares y permiten el seguimiento de la cinética. La secuencia de tiempos descritos por el autor implicaría un total de 24 muestras de 25 ml cada una de ellas en un periodo de 24 horas. La última de las muestras tomadas, 24 h, se corresponde con el equilibrio extractivo entre el metal a estudiar y el agente extractante (AEDT 0,05N) al igual que en el caso del protocolo descrito en la Figura 1.

Las muestras, una vez filtradas, se almacenan a 4°C hasta la medida de su contenido en metales. La medida de los diferentes metales se ha efectuado mediante la utilización de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica de la marca Varian modelo SpectAA-250 plus dotado de corrector

de fondo de lámpara de deuterio y utilizando una llama de aire-acetileno.

## Resultados y Discusión

Para la aplicación práctica de la especiación cinética se han utilizado suelos contaminados por metales pesados procedentes de la aplicación sobre el terreno de lodos procedentes de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas, previa digestión anaerobia de los mismos. Para ello se ha utilizado el protocolo expuesto en la Figura 1. Las muestras de suelo, tanto los testigos (T) (cuatro muestras) como las muestras de la aplicación de los lodos sobre el terreno (B) (cuatro muestras), provienen de un ensayo agronómico realizado en el INAP-G (Institut National Agronomique Paris-Grignon). Este ensayo se viene desarrollando desde el año 1986 hasta la actualidad con un aporte total de lodos al terreno de aproximadamente 34 t (Masa Seca), con un aporte anual aproximado de 3 tMS/ha, para las muestras de suelo+lodo (B).

Todas las muestras fueron secadas al aire, trituradas en un mortero y tamizadas para obtener un tamaño de grano < 2 mm. Posteriormente, las muestras se introdujeron en frascos de polipropileno para su conservación.

Los valores obtenidos en las diferentes muestras de la evolución de la cantidad de metal extraída con el tiempo, en este caso la determinación de cobre, se ajustaron al modelo de dos compartimentos descrito obteniéndose los resultados que aparecen en la Gráfica 1 y los valores de los parámetros que aparecen en la Tabla 1. Para el ajuste de los resultados experimentales y la obtención de los diferentes parámetros cinéticos se

Tabla 1. Valores medios de los parámetros cinéticos (TL, QL, TNL y QNL) y de la cantidad total extraída a las 24 horas (Qtot).

	TL (min)	QL (mg/kg)	TNL (min)	QNL (mg/kg)	Qtot (mg/kg)
Cu (T)	3,26	7,96	258,75	4,47	12,53
Cu (B)	1,88	10,84	157,70	6,65	17,60

utilizo el programa MARQUARDT desarrollado en el INAP-G para el tratamiento de señales de RMN (Rutledge, 1996) y basado en el algoritmo de Marquardt (1963).

Los resultados de los ajustes efectuados a las cinéticas extractivas del cobre con AEDT 0,05N para las cuatro parcelas testigo (T) y las cuatro parcelas de suelo+lodo (B) se muestran en las Tablas 1 y 2, y en las Gráficas 1 y 2.

Los resultados experimentales recogidos en la Tabla 1 y en la Gráfica 2 muestran una concentración más elevada de la fracción lábil para el cobre medido en las muestras correspondientes a las muestras de suelo+lodo (B), 10,84 mg/kg, que en las testigo (T), 7,96 mg/kg, así como, unos menores valores de las constantes de tiempo, TL y TNL, para el caso de los parámetros asociados a los suelo+lodo (B). Este aspecto ya fue destacado por Ghestem (1997) que ligaba la fracción lábil (QL) a formas de contaminación exógenas al propio suelo, como es en este caso la adición de los lodos y, por tanto, en una forma menos mineralizada y más fácilmente extraíble en condiciones normales.

Los resultados realizados por duplicado para parcelas testigo (T) y de suelo+lodo (B) han mostrado una escasa dispersión en los resultados obtenidos de los diferentes parámetros cinéticos determinados, mostrando la reproducibilidad del protocolo.

Los resultados expuestos en la Tabla 2 y Gráfica 3 muestran, así mismo, que el porcentaje de cobre extraído para las muestras de suelo+lodo (B), 52,23%, es superior al de los suelos considerados como testigo (T), 42,19%. La especiación cinética muestra de esta forma, y como ya se reseñó con anterioridad, el incremento de concentración de cobre en el suelo debido al aporte de la aplicación agronómica de los lodos.

Tabla 2 Contenido total en cobre (Qtot), determinada por digestión ácida en las diferentes muestras, contenido de la fracción lábil (QL), porcentajes del total que representan las diferentes fracciones extraídas por el AEDT (%Qtot (AEDT), %QL y %QNL) y porcentaje de incremento del cobre entre las muestras testigo (T) y las de suelo+lodo (B) (%Qtot y %QL) respecto al contenido total de metal.

	Qtot (mg/kg)m	%ΔQtot	%Qtot (AEDT)	QL (mg/kg)	%QL	%ΔQL	%QNL
Cu (T)	29,7		42,19	7,96	26,80		15,05
Cu (B)	33,7	13,5	52,23	10,84	32,16	36,2	19,73

Los resultados presentados en la Tabla 2 muestran, además, que el incremento de la cantidad lábil de Cu presente en las muestras de suelo+lodo (B) (%QL), 36,2%, es mucho mayor que el incremento producido en la cantidad total determinada (%Qtot), 13,5%, respecto a las muestras testigo (T). Este fuerte incremento en la fracción lábil para este elemento proviene, por tanto, de la aportación de los lodos al terreno que tiende a incrementar la fracción lábil existente en los mismos y que se encontraría preferentemente biodisponible. Este aspecto ya fue puesto de manifiesto por Ghestem (1997) en sus estudios de especiación cinética. En ensayos con suelos contaminados recientemente o contaminados en el laboratorio este autor registraba unos valores más elevados de la fracción lábil (QL) determinada en contraposición con suelos contaminados por metales pesados de forma no antropogénica.

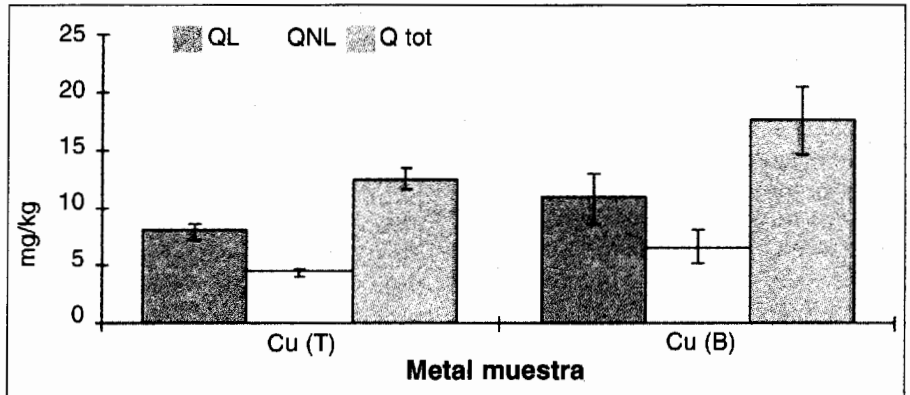
Este tipo de estudios de especiación, por tanto, proporcionaría una información valiosa sobre el origen de los metales pesados presentes en un suelo e indicios sobre la posible biodisponibilidad de los mismos. Una información complementaria sobre la biodisponibilidad de los mismos se obtendría al correlacionar los resultados de la especiación cinética con ensayos agronómicos donde se evaluara la cantidad realmente incorporada a las diferentes especies vegetales. Los reactivos extactantes utilizables deberían, además, adaptarse a las condiciones peculiares de los diferentes suelos a estudiar.

### Agradecimientos

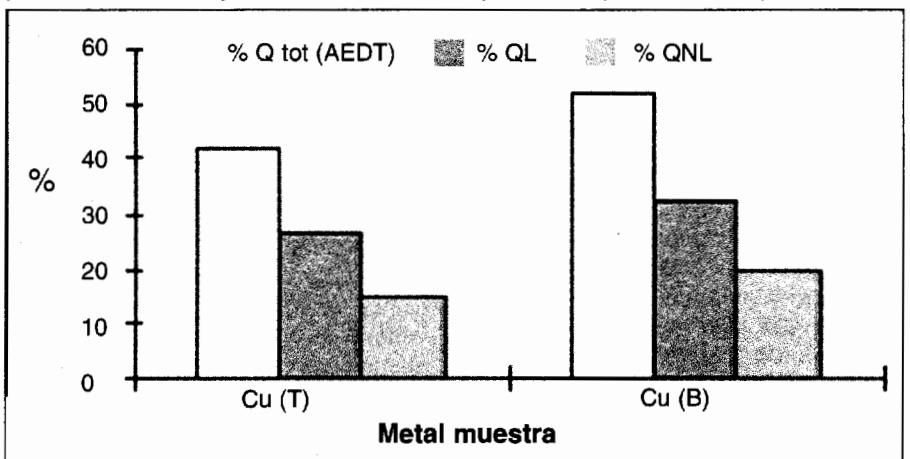
El autor del trabajo (J.L. García Morales) fue beneficiario de una Beca Posdoctoral de F.P.I. en el Extranjero del Ministerio de Educación y Cultura.

### Bibliografía

Backes, C.A., McLaren, R.G., Rate, A.W., Swift, R.S., (1995). Soil Science Society of America Journal., 59, 778-785  
 Bermond, A.; Malenfant, C. (1990) Science du Sol, 28(1), 43-51.  
 Bonifazi, M., Pant, B.C., Langford, C.H., (1996). Environmental Technology, 17, 885-890  
 Chakrabarti, C.L., Lu, Y., Gregoire, D.C., Back, M.H., (1994). Environmental Science & Technology, 28, 1957-1967.  
 Cabaniss, S.E., (1990). Environmental Science & Technology, 24(4), 583-588.  
 Felipó, M.T. (1994). "Criterios de calidad para la reutilización agrícola de lodos" Eds.:



Gráfica 2. Representación gráfica de la evolución temporal de la cantidad de cobre (ppm de Cu) extraída para la muestra testigo y de suelo+lodo en las primeras dos horas de ensayo junto con la curva de ajuste al modelo de dos compartimentos (trazos continuos).



Gráfica 3 Porcentajes de cobre de las diferentes fracciones extraídas por el AEDT (%Qtot (AEDT), %QL y %QNL) respecto a la cantidad total de cobre determinada por digestión ácida de las diferentes muestras.

Mujeriego, R. y Sala, L.. Jornadas técnicas: Biosólidos y aguas depuradas como recursos. San Feliu de Guixols. Gerona. Pp. 1-19.  
 Ghestem, J.F. (1997). Extracción par l'EDTA de metaux traces de sols pollues; Application a l'etude de la faisabilite d'une speciaion de ces metaux. Tesis doctoral. Universidad Paris VII-Denis Diderot.  
 He, X., Traina S.J.; Logan, T.J. (1992). J.Environ. Qual. 21, 318-329.  
 Landford, C.H.; Cook, R.L. (1992). Analyst, 120, 591-596.  
 Lidsay, W.L.; Norwell, W.A. (1978) Soil Science Society of America Journal, 42, 421-428.  
 Marquardt, D.W. (1963). Journal of Society of Industrial and Applied Mathematics. 11(2). 431-441.  
 Nirel P.M.V., Morel F.M.M., (1990). Water Research, 24(8), 1055-1056.  
 O'Connor G.A. (1988). J.Environ. Qual. 17(4), 715-718.  
 Pichtel, J.; Anderson, M. (1997). Biores. Technol., 68, 223-229.  
 Rajan, M.R.; Balasubramanian, S.; Raj, S.P. (1995). Biores. Technol., 52, 41-43.  
 Rutledge, D.N. (1996). A windows origram for relaxation parameter estimation. In Rutledge, D.N. (ed). Signal treatment and signal analysis in NMR. Elsevier. Amsterdam, 191-217.  
 Sims, J.T.; Kline, J.S. (1991). J.Environ. Qual. 20, 387-395.  
 Ure, A.M., (1991). Mikrochimica Acta, 2, 49-57.  
 Yu, J.; Klarup, D. (1994). Water, Air & Soil Pollution, 75, 205-225.  
 Whalley, C., Grant, A., (1994). Analytica Chimica Acta, 291, 287-295.

**Este tipo de estudios de especiación proporciona una información valiosa sobre el origen de los metales pesados presentes en un suelo e indicios sobre la posible biodisponibilidad de los mismos. Una información complementaria sobre la biodisponibilidad de los mismos se obtendría al relacionar los resultados de la especiación cinética con ensayos agronómicos donde se evalúe la cantidad realmente incorporada a las diferentes especies vegetales.**