

Efecto de la sorción de fosfatos sobre la sorción de cadmio y cobre en suelos*

I.T. AHUMADA y E.B. SCHALSCHA

Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

INTRODUCCION. — El riego con aguas servidas no tratadas, el depósito de lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas, el relleno sanitario y también el uso de ciertos fertilizantes, pueden contribuir a modificar la forma y cantidad de metal pesado que reacciona con los componentes de un determinado suelo. Entre estos metales se encuentran el cadmio y el cobre (CHANG *et al.*, 1987; SCHALSCHA, 1989).

El comportamiento o destino del Cd o Cu incorporado a un suelo será función del tipo de reacción química y de los diversos procesos físicos y biológicos que se verifican en un suelo (JONES y JARVIN, 1981). Las principales reacciones químicas y fisicoquímicas involucradas en estas interacciones entre metal y componente del suelo, serán las de adsorción, precipitación y complejación (HARTER, 1983; SCHALSCHA, 1989) que, junto a parámetros tales como pH, Eh y fuerza iónica, determinarán el comportamiento de los interactuantes.

La adsorción de Cd y Cu en suelos ha sido estudiada por numerosos investigadores, entre ellos VEITH y SPOSITO (1987), KUO y BAKER (1980), LAHMANN y HARTER (1984), YANG y SKOGLAY (1990), JIN y LOGAN (1992). De acuerdo con todos los autores el fenómeno de adsorción está siempre presente y puede ser descrito por varios modelos matemáticos de isothermas, siendo más usados los de LANGMUIR y FREUNDLICH. Por su parte SPOSITO (1982), sugiere que, utilizando la tradicional isoterma de Langmuir, la curva que se obtiene puede, a menudo, ser descompuesta en dos rectas. Esto sugeriría que posiblemente existan dos fenómenos diferentes de adsorción, uno de ellos de alta y el otro de baja energía de enlace. Sposito enfatiza sin embargo que no es posible sacar de esto

* El presente trabajo contó con financiamiento del Fondo Nacional de Investigación Científica y Tecnológico (FONDECYT) y del DTI de la Universidad de Chile.

conclusiones acerca de cuales son los mecanismos que estarían involucrados.

La retención de metales pesados por un suelo puede ser influenciada por la presencia o adición de fosfatos, ya sea que estos se incorporen a través de la aplicación de fertilizantes fosfatados o por riego con aguas servidas no tratadas (NORVELL y col., 1987; SHUMAN, 1988). Los suelos estudiados por nosotros reciben aportes de fosfatos por riego con aguas de alcantarilla domésticas e industrial no tratadas o por fertilización con fosfatos comerciales. Nos pareció por ello de interés estudiar el efecto que la incorporación de fosfatos pudiera tener sobre el proceso de sorción de Cd y de Cu en dos suelos: «Loma» regado con aguas servidas no tratadas que contienen alrededor de 1 mg/L de P y «Amapola» fertilizado con fosfatos comerciales.

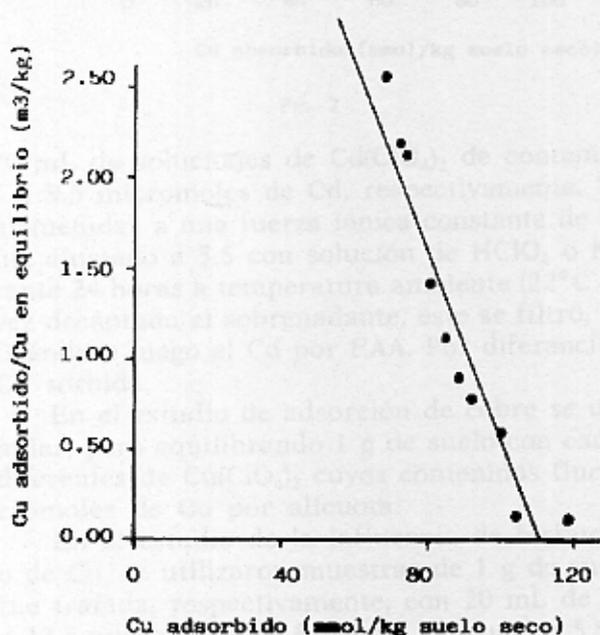


FIG. 1

MATERIALES Y METODOS. — Se utilizaron muestras de los horizontes A11 y B1 de dos Inceptisoles de la serie Mapocho, ubicados en la región metropolitana (Santiago) de Chile. Estos suelos están descritos como clayey, mixed, thermic, Vertic Xerochrepts. Uno de estos suelos, Loma, ha sido regado exclusivamente y durante décadas, con aguas servidas de origen doméstico e industrial no tratadas provenientes del Zanjón de la Aguada.

Luego de secar al aire los suelos, estos

fueron triturados y tamizados a través de un tamiz no metálico de 2 mm. El pH del suelo fue determinado en su pasta de saturación y el carbono orgánico de cada uno de ellos fue determinado por el método de WALKLEY y BLACK (NELSON y SOMMERS 1982). Utilizando el procedimiento con acetato de sodio (RHOADES, 1982) se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC). La determinación de Fe, Al y Mn se realizó por el método de MEHRA y JACKSON (1960) consistente en un tratamiento

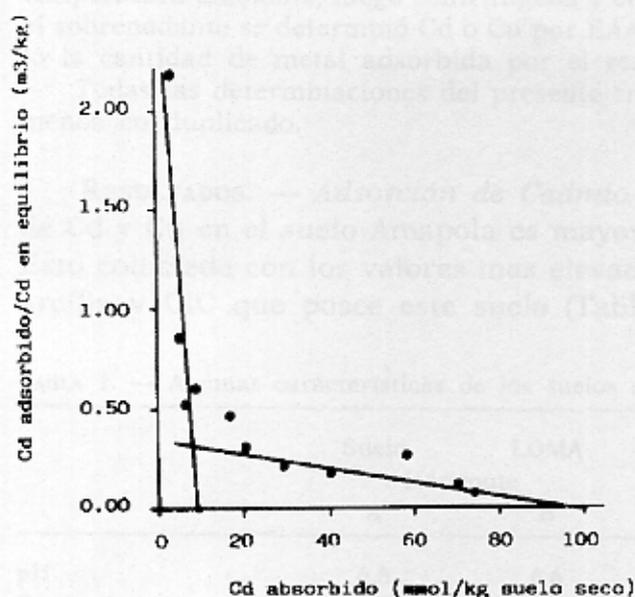


Fig. 2

con ditionito-citrato-bicarbonato y la determinación de los elementos por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA). Para determinar Cd y Cu total en cada suelo, estos se sometieron a tratamiento con $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ y luego de solubilizados, se cuantificaron por EAA. El análisis de tamaño de partículas se realizó utilizando el método de la «micropipeta» descrito por MILLER y MILLER (1982).

Los estudios de sorción de cadmio se realizaron tratando 1 g de suelo, con alícuotas de

20 mL de soluciones de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ de contenidos diferentes que van de 3 a 9.5 micromoles de Cd, respectivamente. Todas las alícuotas fueron mantenidas a una fuerza iónica constante de 0.1 M con NaClO_4 y su pH fue ajustado a 5.5 con solución de HClO_4 o NaOH . Luego de agitar durante 24 horas a temperatura ambiente ($22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) se centrifugó. Una vez decantado el sobrenadante, este se filtró, se determinó el pH cuantificándose luego el Cd por EAA. Por diferencia se calculó la cantidad de Cd sorbida.

En el estudio de adsorción de cobre se utilizó un procedimiento similar, pero equilibrando 1 g de suelo con cada vez 20 mL de soluciones diferentes de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ cuyos contenidos fluctuaban entre 3.4 y 150 micromoles de Cu por alícuota.

En el estudio de la influencia de fosfato sobre la adsorción de Cd o de Cu, se utilizaron muestras de 1 g de suelo, cada una de las cuales fue tratada, respectivamente, con 20 mL de solución que contenía 6.75 o 13.5 micromoles de P. El pH se ajustó a 5.5 y la fuerza iónica se mantuvo en 0.1 M con NaClO_4 . Luego de agitar 24 horas a temperatura ambiente, se centrifugó y separó fases, se determinó pH y el contenido de P por el método del azul de molibdeno (DICK y TABATABAI, 1977). El P adsorbido fue calculado por diferencia. El residuo de la centrifugación fue tratado enseguida con 20 mL de soluciones de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ o $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ respectivamente y que contenían ya sea 20 y 90 micromoles de Cd o entre 20 y 150 micromoles de Cu. La fuerza iónica se mantuvo constante en 0.1 M con solución de NaClO_4 y el pH se ajustó a 5.5. Esta suspensión fue luego dispersada por ultrasonido, agitada durante 24 horas a

temperatura ambiente, luego centrifugada y el sobrenadante filtrado. En el sobrenadante se determinó Cd o Cu por EAA y por diferencia se calculó la cantidad de metal adsorbida por el respectivo suelo.

Todas las determinaciones del presente trabajo se realizaron por lo menos en duplicado.

RESULTADOS. — Adsorción de Cadmio y Cobre. — La sorción de Cd y Cu en el suelo Amapola es mayor que en el suelo Loma. Esto coincide con los valores mas elevados de pH, contenido de arcilla y CIC que posee este suelo (Table n. 1).

TABLA 1. — Algunas características de los suelos estudiados.

	Suelo LOMA		Suelo AMAPOLA	
	Horizonte		Horizonte	
	A	B	A	B
pH	6,5	6,6	7,1	7,4
C-orgánico, %	2,7	1,1	2,6	1,2
CIC, cmol/kg	29,1	31,1	59,6	50,1
Cu total, mmol/kg	4,98	9,41	3,06	3,07
Cu total, mmol/kg	0,09	0,09	0,16	0,16
Arcilla, %	30	31	54	70
Oxidos libres, g/kg				
Fe	20,62	21,48	13,37	14,67
Mn	1,15	1,02	0,89	1,86
Al	1,56	1,95	0,97	1,46

Para interpretar los resultados obtenidos en este estudio, se utilizó el modelo de la isoterma de Langmuir. Se graficó q/C (cantidad de metal sorbido por masa de suelo/concentración de metal en equilibrio) versus q (cantidad de metal sorbido por masa del suelo). En las figuras n. 1 y 2 se muestran, a manera de ejemplo, dos de las curvas que se obtienen. En general en ellas se puede observar que tanto para el horizonte A del suelo Loma en el caso de Cd, como en los dos horizontes del suelo Amapola para el caso de Cu, se presentan sendas rectas, observándose un máximo de adsorción de 74 mmol/Kg en el caso del Cd y de 111 y respectivamente 122 mmol/kg en el caso del Cu, cifras obtenidas por simple extrapolación en el eje x, correspondiente a q (cantidad de metal sorbido). El parámetro k , relacionado con la energía de enlace, se obtiene de la pendiente de la recta encontrándose valores de

0.005 m³/mmol en el caso del Cd y de 0.05 y 0.02 en el caso del Cu. El hecho de poder representar los resultados obtenidos por medio de la isoterma de Langmuir de una superficie, indicaría la existencia de sitios de adsorción de un mismo tipo. En los demás suelos se obtiene, tanto en el caso de Cd como de Cu, una curva convexa y por tanto para estos casos se aplicó la ecuación de Langmuir de dos superficies (1) (HALFORD, 1974), la que indica que la adsorción se realiza en dos tipos de superficie con distintas energías de enlace:

$$q = b_1 K_1 C / (1 + k_1 C) + b_2 K_2 C / (1 + k_2 C) \quad (1)$$

Este modelo puede ser utilizado para describir fenómenos de sorción, término que incluye tanto los fenómenos de adsorción, de adsorción específica y de precipitación (SPOSITO, 1984). Para obtener los parámetros b₁, b₂, k₁ y k₂ se utilizó el método gráfico propuesto por SPOSITO (1982), en que b₁ y b₂ son máximos de adsorción y k₁ y k₂ las energías de enlace. El máximo de sorción (b₁+b₂) se obtienen por extrapolación en el eje q (cantidad sorbida).

De acuerdo a los parámetros obtenidos (Tabla n. 2) y que fueron calculados a partir de los gráficos, se observa para el caso

TABLA 2. — Parámetros de la isoterma de Langmuir para la sorción de cadmio y cobre en suelos.

Suelo	Horizonte	Modelo	b	b ₁	b ₂	k ₁	k ₂	k
CADMIO								
LOMA	A	*	74	—	—	—	—	0,05
	B	**	66	2	64	0,08	0,03	—
AMAPOLA	A	**	94	7	87	0,57	0,003	—
	B	**	102	9	93	0,07	0,004	—
COBRE								
LOMA	A	**	116	43	73	0,29	0,004	—
	B	**	94	48	46	0,03	0,002	—
AMAPOLA	A	*	111	—	—	—	—	0,052
	B	*	122	—	—	—	—	0,017

*=una superficie; **=dos superficies; b, b₁, b₂=mmol/kg; k, k₁, k₂=m³/mmol.

del Cd valores de b₁ mucho más bajos que los de b₂. En el caso del Cu y en el horizonte A del suelo Loma, el valor de b₁ es me-

nos de la mitad del valor de b2. En cambio en el horizonte B de este mismo suelo, los valores son similares. Estos resultados están señalando que gran parte del Cu es retenido más fuertemente que el Cd, siendo este último retenido en gran parte con una fuerza de enlace menor que la del Cu. Cabe señalar que CAVALLARO y MC BRIDE (1978) y ARINGHERI y col. (1985) obtuvieron resultados similares.

Efecto de la incorporación de fosfato. — Para estudiar como el fosfato sorbido previamente por un suelo afecta la retención de Cd y Cu en él, los suelos fueron equilibrados con dos diferentes cantidades de fosfato. La Tabla n. 3 muestra los resultados

TABLA 3. — Adsorción de fosfato por suelos (mmol/kg).

	Suelo LOMA		Suelo AMAPOLA	
	Horizonte		Horizonte	
	A	B	A	B
Fosfato agregado				
7,5	0,37	3,17	3,91	5,75
14,8	1,33	4,65	6,21	9,23
			Fosfato adsorbido	

observándose que la cantidad de fosfato adsorbido varía considerablemente entre el horizonte A y el B de cada suelo, siendo más alta en el horizonte B.

En la fracción arcilla de estos suelos predominan las smectitas, las cuales tienen una capacidad de adsorción de aniones que es despreciable. (SAEEDY y FOX, 1979). Es por ello que la adsorción de fosfato puede ser atribuida a la presencia tanto de óxidos de Al, Fe y posiblemente Mn — que están presentes en forma de recubrimiento en las superficies de arcillas — en los cuales pueden crearse sitios cargados positivamente, como a la formación de fosfato de calcio. El suelo Loma retiene menor cantidad de fosfatos que el suelo Amapola (Tabla n. 2). El suelo Loma tiene un mayor contenido de óxidos libres, pero el suelo Amapola contiene carbonatos, de ahí que la mayor adsorción de fosfato en este suelo puede atribuirse tanto a la retención en superficies de óxidos, como a la adsorción de fosfatos sobre superficies de carbonato de calcio y a la precipitación al estado de fosfato de calcio.

Cuando se incorpora Cd o Cu a estos suelos previamente tra-

tados con fosfato, los resultados que se obtienen (Tabla n. 4) señalan que es baja la influencia de aquel sobre la retención del metal. Al realizar un análisis de varianza se encontró diferencias significativas a nivel de 5% sólo en la sorción de Cd en los dos niveles del suelo Loma y de la sorción de Cu en el nivel superficial del suelo Loma y del sub-superficial del suelo Amapola. Las diferencias encontradas se evaluaron a través del test de DUNCAN (Tabla n. 4).

TABLA 4. — Efecto de la adsorción de fosfato sobre la adsorción de Cd y Cu en suelos.

CADMIO agregado	CADMIO sorbido			COBRE agregado	COBRE sorbido		
	O*P	Bajo P	Alto P		O P	Bajo P	Alto P
mmol/kg							
Suelo LOMA A							
21,5	20,5a*	20,5a	20,6a	40,1	39,9a	40,0a	40,0a
41,8	37,8a	37,8a	37,5a	73,2	71,0a	71,0a	70,8a
60,7	51,0a	50,9a	50,4a	110,4	100,3a	94,1a	92,5b
80,1	63,2a	63,4a	61,8b	123,7	104,3a	96,1b	88,6b
92,6	63,9a	64,4a	62,9b	147,1	103,1a	89,0b	88,6b
Suelo LOMA B							
21,5	19,2a	19,3a	19,3a	40,1	38,3	38,5	38,5
41,8	33,5a	33,7a	33,2ab	73,2	62,7	62,3	62,2
60,7	43,6a	44,3b	43,3ac	110,4	83,3	83,1	83,6
80,1	52,3a	53,7b	52,2ac	123,7	80,6	85,1	82,2
92,6	51,9b	53,1b	52,1ac	147,1	80,4	80,9	80,5
Suelo AMAPOLA A							
21,5	21,9	21,5	21,7	27,3	27,2	27,2	27,2
41,8	40,1	40,1	40,1	59,3	38,2	58,3	58,1
60,7	57,9	55,5	55,1	89,3	83,3	83,6	83,1
80,1	70,1	69,1	68,7	120,1	104,3	102,4	102,1
92,6	73,9	74,5	74,3	144,4	118,2	119,1	116,1
Suelo AMAPOLA B							
21,5	21,6	21,6	21,5	27,3	27,2a	27,2a	27,1a
41,8	39,6	39,8	39,8	59,3	58,9a	58,8a	58,1a
60,7	55,1	55,1	55,3	89,3	84,2a	86,6a	82,1b
80,1	70,5	69,6	70,1	120,1	107,3a	103,5a	102,4c
92,6	76,7	75,5	77,5	144,4	124,1a	120,1b	117,1c

*P=Fosfato agregado al suelo; *=Los valores de una misma línea no seguidos por la misma letra son significativamente diferentes a nivel de probabilidad de 5% de acuerdo con el test de Duncan de rangos múltiples.

La baja influencia del fosfato sobre la adsorción de Cd y Cu puede deberse al hecho que al ser incorporado fosfato al suelo, no hay un aumento de cargas negativas en la superficie del coloi-de (Morr, 1981). La disminución de la adsorción de Cu en los suelos estudiados podría atribuirse, de acuerdo con McBRIDE (1985), a un bloqueo de los grupo OH de la superficie con fosfato, posiblemente por la formación de un complejo el que, utilizando dos sitios superficiales de coordinación, impediría la correspondiente adsorción de Cu. Esto porque los iones Cu^{2+} tienen una mayor afinidad por los grupos OH del óxido (SHUMAN, 1988; CLARK y McBRIDE, (1985). La presencia de fosfato disminuye más la adsorción de Cu que la de Cd. Esto puede deberse a que los mecanismos de adsorción de Cd y de Cu son diferentes, ya que una parte importante del Cu retenido está enlazado a óxidos de Fe, Al y Mn (AHUMADA y SCHALSCHA, 1993), cuyos sitios serían ocupados también por los fosfatos, mientras que el Cd se encuentra principalmente enlazado a la materia orgánica de estos suelos.

REFERENCIAS

- AHUMADA I.T., SCHALSCHA E.B.: Fractionation of cadmium and copper in soils. Effect of redox potential. *Agrochimica* (En prensa), 1993.
- ARINGHERI P., CARRAI P., PETRUZZELLI G.: Kinetics of Cu^{++} adsorption by an Italian soil. *Soil Sci.* 139: 197 (1985).
- CAVALLARO N., McBRIDE M.B.: Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42: 550 (1978).
- CLARK C.J., McBRIDE M.B.: Adsorption of Cu (II) by allophane as affected by phosphate. *Soil Sci.* 139: 412 (1985).
- CHANG A.C.: Long-term sludge applications on cadmium and zinc accumulation in Swiss Chard and Radish. *J. Environ. Qual.* 16: 217 (1987).
- DICK W.A., TABATABAI M.A.: An alkaline oxidation method for determination of total phosphorus in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 511 (1977).
- HARTER R.D.: Effects of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 47 (1983).
- HOLFORD J.C.R., WEDDERBURN W.M., MATTINGLY G.E.G.: A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *Journal of Soil Sci.* 25: 242 (1974).
- JING JUNG, LOGAN T.J.: Effects of Sewage Sludge Cadmium Concentration on Chemical Extractability and Plant Uptake. *J. Environ. Qual.* 21: 73 (1992).
- JONES L.H.P., JARVIS J.C.: The fate of heavy metals. In: D.J. Greenland and M.H.B. Heyes (ed) *The Chemistry of Soil Processes*. John Wiley, New York.
- KING L.: Retention of metals by several soils of the southeastern United States. *J. Environ. Qual.* 17: 239 (1988).
- LEHMANN R.G., HARTE R.D.: Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48: 769 (1984).
- McBRIDE M.B.: Sorption of copper (II) on aluminum hydroxide as affected by phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 843 (1985).

- MEHRA O.P., JACKSON M.L.: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7: 317 (1960).
- MILLER W.P., MILLER D.M.: A micro-pipette method for soil mechanical analysis. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal* 18: 1 (1983).
- MOTT C.J.B.: Anion and ligand exchange. In: D.J. Greenland and M.H.B. Hayes (ed.), *The Chemistry of Soil Processes*. John Wiley, New York, USA (1991).
- NELSON D.W., SOMMERS L.E.: Total carbon, organic carbon and organic matter. In: A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney (ed) *Methods of Soil Analysis*, 2nd ed. Agronomy 9 (Part 2): 539-579. Madison WI, USA (1982).
- NORVELL W.A., DABKOWSKA-NASKRET H., CARY E.E.: Effect of phosphorus and zinc fertilization on the solubility of Zn⁺² in two alkaline soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 584 (1987).
- RHOADES J.D.: Cation Exchange Capacity. In A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney (eds.) *Methods of Soil Analysis*, 2nd Edition, Agronomy 9 (Part 2): 149- 157 (1982).
- SAEED N., FOX R.L.: Influence of phosphate fertilization on zinc adsorption by tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43: 683 (1979).
- SCHALSCHA E.B.: Heavy metal movement in irrigated soils. In *Encyclopedia of Environmental Control Technology*. Vol. 3 Wastewater Treatment Technology P.N. Cheremissinoff (ed): 543-556. Gulf. Publ. Co. Houston YX USA (1989).
- SHUMAN G.: Effect of phosphorus level on extractable micronutrientes and their distribution among soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 136 (1982).
- SPOSITO G.: On the use of the Langmuir equation in the interpretation of «adsorption» phenomena: II. The «two-surface» Langmuir equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1147 (1982).
- SPOSITO G.: *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press. New York, USA (1984).
- YANG J.E., SKOGLEY E.O.: Copper and cadmium effects on potassium adsorption and buffering capacity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 739 (1990).
- VEITH J.A., SPOSITO G.: On the use of the Langmuir equation in the interpretation of «adsorption» phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 697 (1977).

RESUMEN. — Se estudiaron las características de la sorción de cadmio y cobre y el efecto que sobre ésta tiene la adsorción previa de fosfato en dos suelos. Uno de estos suelos ha sido regado exclusivamente con aguas servidas domésticas e industriales no tratadas.

Aplicando la ecuación de la isoterma de Langmuir, se observó que para el Cd se obtiene una recta solo en un caso, mientras que para el Cu se obtienen rectas tanto en el horizonte A como en el B del suelo control. Esto indicaría que los sitios de adsorción serían, en estos casos, del mismo tipo. Los máximos de adsorción en estos tres casos fueron de 75 mmol/kg para el Cd y de 111 y 122 mmol/kg para al Cu. En los demás casos se observaron curvas convexas, constatándose que era aplicable la ecuación de Langmuir de dos superficies. Esto indica que la adsorción, en estos casos, se realiza sobre dos superficies de diferentes energías de enlace.

La sorción de Cd y Cu solo se vió levemente modificada en el caso de haberse adsorbido previamente fosfato en los suelos. El análisis de varianza indicó que había diferencias significativas a nivel 5%, por lo que estas fueron evaluadas a través de un test de Duncan.

SUMMARY. — The sorption characteristics of cadmium and copper and the effect that previously sorbed phosphate has on this sorption was studied in two soils, one of them irrigated exclusively with untreated domestic and industrial sewage water.

Using the Langmuir isotherm equation it was found that only in one instance did the Cd sorption yield a straight line while the Cu sorption

did so in the case of the A and B horizons of the control soil. This indicates that the adsorption sites in this instance are of the same type. The maximum adsorption values found were of 75 mmol/kg for Cd and 111 and 122 mmol/kg for Cu. In the other instances a convex curve was obtained and the two surface Langmuir equation was applicable, indicating that the sorption takes place on two surfaces with different binding energies.

Sorbing phosphates previous to a Cd or Cu sorption resulted in only a slight change in the sorption of the metals. A variance analysis showed that there were significant differences at the 5% level and these were evaluated using the Duncan test.