

## DINÁMICA DE ADSORCIÓN – DESORCIÓN DE ARSÉNICO (V) EN SUELOS DE CULTIVO EN CASTILLA Y LEÓN

J. Álvarez-Benedí<sup>1</sup>, S. Bolado Rodríguez<sup>2</sup>, I. Cancillo Carro<sup>2</sup>, C. Calvo Revuelta<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León, Ctra. De Burgos Km. 119, Valladolid. alvbenja@jcy.l.es.

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Valladolid. Prado de la Magdalena s/n, 47005 Valladolid.

**RESUMEN.** Los procesos de adsorción-desorción de Arsénico en suelos de cultivo son de un interés primordial por la posible entrada de este elemento en la cadena alimenticia. En este trabajo se estudia la adsorción de la forma principal de Arsénico en condiciones naturales aireadas (arseniato) en tres suelos de cultivo. Un estudio cinético previo muestra que el proceso de adsorción es relativamente rápido en una primera fase, alcanzando un pseudoequilibrio en pocas horas. Las isothermas de adsorción dan cuenta de una fracción ligada irreversiblemente, hecho que concuerda con la elevada histéresis que se evidencia posteriormente en el proceso de desorción. La temperatura mostró un efecto relativamente pequeño en la isoterma en el intervalo 10 °C a 25 °C, aunque disminuyó sensiblemente la adsorción a 40°C. Finalmente, se evaluó el efecto de la presencia de otros iones habituales en los escenarios productivos agrícolas, cuantificando el efecto en la isoterma de adsorción de arsénico. La presencia de fosfatos disminuyó sensiblemente la adsorción de arsénico (aumentando, por tanto, su biodisponibilidad), mientras que el nitrato tuvo el efecto contrario. La presencia de cloruros y sulfatos no mostró un efecto tan claro. Los valores obtenidos tras la modelización de los experimentos en este trabajo suponen la primera base para el establecimiento de futuras estrategias de producción en zonas con elevados contenidos de arsénico en las aguas de riego.

**ABSTRACT.** Adsorption-desorption processes of arsenic in soil are of great importance due to the risk of arrival of this contaminant into the food chain. In this work, the adsorption of arsenate, as the main form of As in well aerated natural environments, is characterized. A previous kinetics study showed a relatively rapid first stage reaching a pseudo-equilibrium within the first few hours. Adsorption isotherms revealed the presence of a irreversible fraction of As linked to the soil, which was further corroborated by a strong hysteric behavior of the desorption isotherms. Temperature did not show a significant effect within the range 10°C to 25°C whereas a decrease on the sorbed arsenate was found at 40°C. The effect of potential competing ions on the adsorption isotherm was also evaluated: phosphate produced a decrease on arsenic

sorption (and therefore increasing As bio-availability) while nitrate produced an increase in As sorption. Sulphate and chloride did not show a significant effect. Numerical values obtained after modeling of the experiments in this work constitute the background to the establishment of future production strategies under irrigation with waters with relatively high arsenic concentration levels.

### 1. Introducción

El Arsénico es un elemento de elevada toxicidad cuya distribución en la naturaleza es muy variable, mostrando escasa correlación con formaciones geológicas, clima o suelo (Matschullat, 2000). Este elemento químico se encuentra presente en nuestro subsuelo formando parte de muchos compuestos (sobre todo sulfuros metálicos), entre los que cabe destacar la Arsenopirita. El Arsénico ha sido ampliamente utilizado en medicina, cosmética, en la fabricación de pinturas, componentes electrónicos e incluso en la construcción de dispositivos láser. Todas estas aplicaciones han contribuido en gran medida a la dispersión de este contaminante en la naturaleza, pero probablemente la principal haya sido la utilización extensiva de varias formas inorgánicas de As como pesticidas en agricultura. Esta utilización se extendió desde el siglo XIX hasta el último tercio del siglo XX, llegándose incluso a observar respuestas fitotóxicas de algunos cultivos (Woolson et al. 1971).

El As se encuentra en los estados de valencia -3, 0, +3 y +5, tanto en especies orgánicas como en inorgánicas, estando por lo tanto sujeto a procesos de oxidación-reducción, precipitación-disolución, adsorción-desorción y metilación orgánica y bioquímica. El Arseniato ( $\text{As}^{+5}$ ) es la forma más abundante en ambientes aerobios (zona superficial del suelo) y en general es la especie estable en experimentos en condiciones habituales de aireación (Deuel y Swoboda, 1972; Onken y Hossner, 1996). En condiciones naturales de pH, el  $\text{As}^{+5}$  existe en disolución como  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ( $\text{pK}_a^1=2.3$ , y  $\text{pK}_a^2=6.8$  y  $\text{pK}_a^3=11.6$ , Calvo et al., 2003). En este estado de oxidación, el Arsénico es retenido por el suelo. El Arsenito

(As<sup>+3</sup>) es la forma más tóxica y destruye todos los tejidos con los que entra en contacto, por reacción con los grupos sulfhidrilos de las proteínas (Wauchope, 1983). Además es más soluble y móvil por lo que su disponibilidad para la absorción por los cultivos es mayor. El As<sup>+3</sup> se encuentra en disolución en forma de H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> (pK<sub>a</sub><sup>1</sup>=9.2 y pK<sub>a</sub><sup>2</sup>=12.7, Calvo et al., 2003). En presencia de otros elementos como aluminio, hierro o manganeso, pueden formarse compuestos poco solubles que también afectan a la disponibilidad del As por las plantas. Por último, existen formas orgánicas: todas ellas son compuestos volátiles y tóxicos. Las cinéticas de oxidación-reducción son relativamente lentas (Manning y Suarez, 2000), de forma que no es extraño encontrar ambos estados de oxidación en la naturaleza, si bien el As<sup>+5</sup> es la forma más estable en condiciones naturales de aireación. Goldberg (2002) comprobó como la tasa de conversión de Arsenito a Arseniato en experimentos batch era de aprox. un 5% en 2 horas, mientras que McGeehan (1996) llevó a cabo el proceso inverso de reducción en condiciones naturales reductoras en periodos de 10 a 20 días.

En el mes de Julio del año 2000, se detectaron concentraciones de arsénico en el agua de abastecimiento del pueblo de Íscar (Valladolid) superiores a los 50 µg/L establecidos en la legislación (Directiva de la Comunidad Europea 80/778/CE). Conforme se ampliaba el área de muestreo, aumentaba paulatinamente la lista de localidades que sufrían la misma problemática. Las poblaciones afectadas ocupan un área triangular con vértices en Valladolid, Arévalo (Ávila) y Cuéllar (Segovia) y cuyo centro geográfico se localiza precisamente en el primer punto en el que se detectó el problema (Íscar, Valladolid). La extensión de la zona es de unos 1.700 km<sup>2</sup> y constituye un área de usos eminentemente agrícolas. Las concentraciones de Arsénico en los pozos presentan bastante variabilidad espacial y estacional, llegando en los peores casos a concentraciones que superan los 500 µg/L (Calvo et al., 2003). Las soluciones planteadas inicialmente consistieron en el aprovechamiento de las aguas superficiales de los ríos Adaja y Eresma, resolviendo el abastecimiento de agua potable a la zona afectada, que ha sido el más urgente por su gravedad y su trascendencia social. De esta forma y dado que el problema de abastecimiento ya se ha solventado, el principal problema que se plantea radica en el uso del agua subterránea para el riego, lo que podría tener un efecto directo en la seguridad alimentaria de los productos cultivados. Urge, por lo tanto, caracterizar la dinámica del Arsénico en los suelos agrícolas de la zona para posteriormente proponer estrategias que minimicen el posible riesgo de la producción.

Este trabajo estudia los procesos de adsorción – desorción de Arsénico (+5) en suelos de cultivo. Estos procesos controlan la movilidad y biodisponibilidad de Arsénico en los sistemas suelo- planta- agua. Como ya se comentó, el oxoanión Arseniato es la forma más habitual del arsénico en las condiciones experimentales en campo (trabajos agrícolas en la zona superficial del suelo) y laboratorio

(Violante y Pigna, 2002) y la más susceptible de experimentar adsorción en los suelos.

La caracterización de la adsorción implica, al menos, un estudio previo cinético que permita establecer las condiciones del equilibrio o pseudo-equilibrio sobre el que se va a basar la caracterización de la adsorción. Especial interés tiene el estudio de la desorción, dado que la posible presencia del fenómeno de histéresis provocaría una relación de equilibrio diferente para los procesos de adsorción y desorción. Por este motivo, una vez estimada la relación de equilibrio de adsorción se hace imprescindible la caracterización de la desorción. Además, la zona en estudio presenta unas relativamente amplias oscilaciones estacionales en temperatura. La adsorción, por ser un proceso exotérmico, se ve favorecida a temperaturas bajas, siendo en teoría menor cuando aumenta la temperatura. Por esta razón, se ha extendido el estudio del equilibrio de adsorción trabajando con diferentes temperaturas. Por último, dado que en las prácticas agrícolas los arseniatos se encuentran en un medio con concentraciones relativamente elevadas de otros iones (nitratos, fosfatos, etc), hemos considerado interesante evaluar el efecto de otros iones en las isotermas de adsorción.

Dada la existencia real de dos estados de oxidación (As<sup>+3</sup> y As<sup>+5</sup>), se planteó el interés de ampliar el estudio a otras condiciones de pH y potencial redox diferentes. Recientemente Goldberg (2002) mostró que el efecto del pH es importante en la adsorción de As<sup>+5</sup> por encima de pH≈9,5 lo que corresponde con situaciones alejadas de las ambientales. Del mismo modo, potenciales redox alejados de los valores naturales llevarán consigo cambios importantes en la respuesta de óxidos e hidróxidos del suelo con un efecto final en la adsorción (McGeehan et al, 1998). Sin embargo, este trabajo pretende caracterizar los procesos que tienen lugar en condiciones naturales, por ello, estas variables no fueron finalmente consideradas.

Así, partiendo de tres suelos de diferente clasificación textural, se plantearon como objetivos de este trabajo:

(i) la caracterización de la adsorción de As<sup>+5</sup>, incluyendo el estudio cinético y la obtención de las isotermas de adsorción – desorción a 25°C; (ii) la determinación del efecto de la temperatura en las isotermas de adsorción, considerando dos nuevas temperaturas (10° C y 40 °C) y (iii) la valoración del efecto de la presencia de otros iones en las isotermas de adsorción. El objetivo final es extraer conclusiones prácticas para la utilización en el futuro de modelos de predicción del comportamiento de esta sustancia en los suelos estudiados.

## 2. Material y métodos

Partiendo de un muestreo previo en la zona afectada, se seleccionaron suelos de textura franco-arenosa y franco-arcillo-arenosa, ambos procedentes del horizonte Ap de suelos de cultivo en la localidad de Villaverde de Íscar (Valladolid).

Nº	limo	arena	arcilla	Textura	% M.O. <sup>†</sup>	Sodio	Potasio (K <sub>2</sub> O)	Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Calcio (CaO)	Magnesio (MgO)
	%	%	%			(mg/kg)	(mg/kg)	(mg /kg )	(mg /kg)	(mg /kg )
1	25,0	30,0	45,0	Arcillosa	0,80 ± 0,10	211,0 ± 20,8	195,0 ± 8,0	48,32	5847 ± 321	124 ± 87,8
2	5,4	69,7	24,9	Franco-Arcillo-Arenosa	1,08 ± 0,11	204,0 ± 18,0	268,5 ± 4,3	104,00	1917 ± 12	281 ± 17,0
3	3,0	90,0	7,0	Franco-Arenosa	0,25 ± 0,07	155,0 ± 16,0	38,0 ± 4,0	<L.D. <sup>†</sup>	4321 ± 186	139 ± 88,5

**Tabla 1.** Análisis mecánico y composición de los tres suelos utilizados.

<sup>†</sup> M.O.: Materia Orgánica

<sup>†</sup> L.D.: Límite de detección

Dada la escasa variabilidad en la textura de los suelos de la zona afectada, se utilizó además un suelo arcilloso del horizonte Ap de suelos de cultivo en la Finca de Zamadueñas (Valladolid), con la finalidad de obtener resultados más concluyentes en la investigación (Tabla 1). Todos los suelos fueron secados al aire y tamizados (2 mm.) antes de su uso. Los contenidos en Arsénico Total de los suelos fueron  $9,23 \pm 1,11$ ,  $2,17 \pm 0,25$  y  $0,88 \pm 0,01$  mg/kg para los suelos arcilloso, franco-arcillo-arenoso y franco-arenoso, respectivamente.

### 2.1. Estimación de la concentración de Arsénico

El método desarrollado para la determinación de As en suelos se basó en la digestión de 0,5 g. de muestra con HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8 y 2 mL, respectivamente) con microondas (CRM MarsX) siguiendo una rampa de temperatura desde ambiente a 180 °C en 20 minutos, prolongando 10 minutos más la digestión a esta temperatura. Tras la digestión se eliminó el exceso de oxidantes con HCl y urea y se trató la muestra con yoduro potásico y ácido ascórbico (30/10%) para reducir el As<sup>+5</sup> a As<sup>+3</sup>. Igualmente, las disoluciones acuosas se trataron con la misma mezcla para la reducción de As<sup>+5</sup> a As<sup>+3</sup>.

El Arsénico en disolución se determinó mediante generación de hidruros (corriente de Borohidruro sódico de 1% en NaOH 1%, que transforma As<sup>+3</sup> en AsH<sub>3</sub>) utilizando un tiempo de estabilización de 50 segundos y un flujo de nitrógeno como gas portador de 180 mL/min y posterior espectrofotometría de absorción atómica (HG-AAS). El equipo utilizado fue un sistema Unicam 929 Solar, equipado con generador de hidruros VP-90 y horno electrotérmico EC 90. Las lecturas espectrofotométricas se llevaron a cabo a 193,7 nm, utilizando lámpara de deuterio como corrector de fondo. Este procedimiento fue validado de acuerdo a los criterios de calidad de la norma UNE-ISO-EN 17025. Los parámetros de validación determinados fueron: límite de determinación (0,2 mg/kg en suelos y 1 µg/L en aguas), exactitud (10%) y precisión (10%). Paralelamente se desarrolló como contraste un método basado en generación de hidruros y posterior fluorescencia atómica (HG-AFS) con una preparación de muestra similar a la descrita anteriormente. No se encontraron discrepancias entre los dos métodos.

### 2.2. Caracterización de las cinéticas de adsorción

El objetivo del estudio cinético es la determinación del tiempo necesario para que el sistema suelo – agua – soluto llegue al equilibrio o, más precisamente, a un estado de pseudo-equilibrio. Dicho intervalo de tiempo se mantendrá constante para la determinación de los equilibrios de adsorción-desorción en apartados posteriores.

Para ello, se utilizaron erlenmeyers cerrados de 100 ml, poniendo en contacto 25 g de suelo y 50 g de la disolución de As (la proporción suelo:disolución 1:2, es la máxima que el sistema de agitación permite). Las suspensiones de cada sistema se dejaron evolucionar en condiciones controladas de temperatura ( $25 \pm 0,1$  °C) y bajo agitación magnética. Se extrajeron muestras a tiempos correspondientes a 12, 24, 48, 72, 96 y 120 horas. En ese momento, se suspendió en cada caso la agitación, tomando muestras de unos 30 g de la suspensión sobrenadante y trabajando por duplicado (dos experimentos por cada nivel de concentración y tiempo de toma de muestra). Estas muestras fueron vertidas en tubos y centrifugadas durante 10 minutos a 5.500 rpm, obteniéndose una fase de líquido claro y otra de suelo, perfectamente separables. Del líquido claro obtenido, se extrajeron entre 20 y 25 g, almacenados en refrigerador hasta su análisis. La estimación de la cantidad adsorbida se llevó a cabo a partir de un balance de materia:

$$q \cdot S = L(C_0 - C) \quad (1)$$

en donde  $q$  representa la cantidad adsorbida en equilibrio (µg/kg),  $S$  es la masa de suelo (kg),  $C_0$  es la concentración inicial de As en la disolución (µg/kg),  $L$  la masa de disolución (kg) y  $C$  la concentración de la disolución en equilibrio.

### 2.3. Equilibrio de adsorción

Para la determinación de las isothermas de adsorción, se prepararon inicialmente disoluciones de 0, 150, 250, 500, 750, y 1000 µg/kg de Arsénico +5. Operando en estas condiciones, se pretendía obtener concentraciones de As<sup>+5</sup> en el equilibrio del mismo orden que las encontradas en el muestreo de aguas de riego en campo. Sin embargo, en el caso del suelo arcilloso las concentraciones de la disolución en equilibrio fueron muy inferiores a las obtenidas en los muestreos en campo. Por ejemplo, para una concentración inicial de la disolución de aprox. 1000

µg/kg, se alcanza un pseudo equilibrio con el suelo arcilloso a 66.3 µg/kg, concentración inferior a los máximos del muestreo previo. Por esta razón, se realizaron experimentos partiendo de concentraciones superiores que proporcionasen puntos de la isoterma a valores más altos de concentración de Arsénico en disolución (en concreto,  $C_0 = 5000$  y  $C_0 = 10000$  µg/kg, respectivamente).

Se utilizó el dispositivo y condiciones experimentales descritos en el apartado anterior, con la misma proporción suelo:disolución de 1:2 y realizando por duplicado todas las experiencias. Las suspensiones resultantes se sometieron a termostatación y agitación continua durante las 24 horas establecidas como tiempo de pseudo-equilibrio en el estudio cinético. Transcurrido este tiempo se siguió el mismo proceso para la centrifugación, extracción de la fase líquida y estimación de la concentración de Arsénico.

El hecho de que los suelos utilizados contengan ya, inicialmente, cierta cantidad de Arsénico condiciona en cierto modo el estudio. Como se constatará experimentalmente en este trabajo, una fracción de este As está ligada irreversiblemente al suelo. La isoterma de adsorción no pasará por el origen de coordenadas y es preciso ajustar los datos de equilibrio a una modificación de la isoterma lineal del tipo:

$$q = q_i + KC \tag{2}$$

en donde  $q$  representa la cantidad adsorbida en equilibrio (µg/kg),  $q_i$  es la cantidad adsorbida de forma irreversible,  $K$  es la constante de equilibrio y  $C$  la concentración en disolución. Los resultados de la aplicación de este modelo se compararon con los obtenidos con modelos no lineales como el de Freundlich:

$$q = q_i + K_f C^{1/n} \tag{3}$$

en donde  $K_f$  es la constante de equilibrio y  $1/n$  un coeficiente que da cuenta de la no linealidad de la isoterma.

#### 2.4. Equilibrio de desorción

Para la determinación de las isothermas de desorción, se prepararon disoluciones de 0, 150, 250, 500, 750, y 1000 µg/kg de  $As^{+5}$ . Se utilizaron, como en los estudios cinéticos y de equilibrio de adsorción 24 g de suelo con 48 g de las disoluciones preparadas, trabajando siempre por duplicado (dos experimentos por cada nivel de concentración y tipo de suelo). Las suspensiones se sometieron a agitación continua a  $25,0 \pm 0,1$  °C durante el tiempo establecido como de pseudo-equilibrio en los experimentos cinéticos (24 horas). Transcurrido este tiempo, se dejó sedimentar las suspensiones durante otras 24 horas para obtener una separación imprescindible de las fases líquida y sólida en los erlenmeyers. Seguidamente se extrajeron muestras de la disolución sobrenadante (aproximadamente 24 g), que fueron vertidas en tubos y centrifugadas durante 10 minutos a 5.500 rpm, obteniéndose un líquido claro para análisis. El suelo

resultante de la centrifugación (adherido a las paredes de los tubos de centrifuga), fue cuidadosamente recogido y devuelto a sus erlenmeyers de origen, a la vez que se reponía una cantidad de agua destilada idéntica a la cantidad de disolución previamente extraída. Este procedimiento se realizó iterativamente en cada erlenmeyer un total de 4 veces por cada experimento, generándose en cada paso un punto de la isoterma de desorción

#### 2.5. Efecto de la presencia de otros iones

Para evaluar el efecto de otros iones en la adsorción de Arsénico, se realizaron experiencias siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.3, utilizando en este caso suelos a los que previamente se había aplicado disoluciones iónicas que proporcionasen concentraciones representativas de las prácticas agrícolas. Se utilizaron disoluciones de  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ , de concentración 0,2 g/L para obtener una concentración final en suelo de 0,044 kg-Fe/m<sup>3</sup>;  $KNO_3$  de 7,6 g/L para obtener 0,7 kg-N/m<sup>3</sup> en suelo y  $K_3PO_4$  de 0,5 g/L para obtener una concentración en suelo de 0,2 kg-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>. Una vez aplicadas estas disoluciones, los suelos se dejaron equilibrar durante 4 días en recipientes herméticos y posteriormente fueron secados al aire antes de llevar a cabo los experimentos de adsorción.

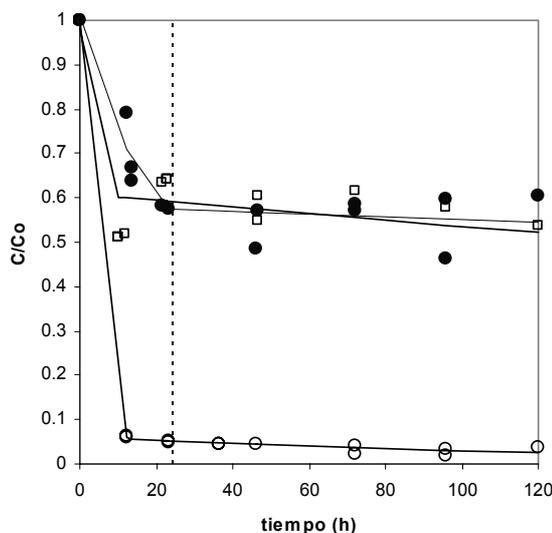


Fig. 1. Evolución de la concentración de As en disolución en los experimentos cinéticos: Suelo Arcilloso (○), Franco-Arcillo-Arenoso (□) y Arenoso (●). La línea discontinua representa el tiempo en el que se asume el pseudo-equilibrio.

### 3. Resultados

#### 3.1. Cinética de adsorción

La Figura 1 muestra los resultados de las cinéticas de adsorción de As en los tres suelos a una temperatura de 25°C, que pueden interpretarse con un modelo clásico de

dos procesos cinéticos en serie. Inicialmente tiene lugar una rápida adsorción en la que el suelo retiene la mayoría del soluto. En la segunda fase la cinética es mucho más lenta y se adsorbe menos cantidad de compuesto, tendiéndose hacia un punto de equilibrio que probablemente no se alcance en un tiempo experimental razonable debido a la intervención de otros fenómenos superpuestos, como procesos de oxidación y reducción. De interés para nuestro estudio es la estimación de 24 horas como un tiempo en el que podemos aceptar el estado de pseudo-equilibrio utilizado en el estudio de las isotermas. La cantidad de As finalmente adsorbida es considerablemente mayor en el suelo arcilloso, aspecto que no es sorprendente dado que se trata de un sorbente con mucha mayor área específica.

Excepto en los resultados cinéticos obtenidos con el suelo arcilloso, se produjo un elevado ruido experimental que no pudo explicarse en términos de incertidumbre analítica en el método de determinación de As en disolución. Por este motivo, se ha decidido trabajar siempre con experimentos por duplicado (dos valores de  $C/C_0$  para cada tiempo), como se ha reflejado en el apartado de materiales y métodos.

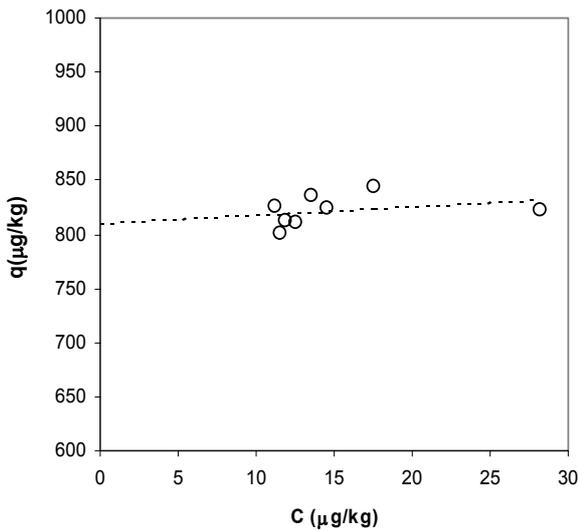


Fig. 2. Estimación del coeficiente  $q_i$ , que representa la cantidad de As ligada irreversiblemente al suelo. Suelo Arenoso.

### 3.2. Equilibrio de adsorción

Los resultados de los experimentos de adsorción realizados a 25°C se ajustaron a las isotermas lineal (ec.2) y de Freundlich (ec. 3) modificadas con una fracción adsorbida irreversiblemente ( $q_i$ ). Esta cantidad de Arsénico ligado irreversiblemente, es decir en “pseudo-equilibrio” con una concentración  $C=0$ , se determinó de forma independiente. Para ello se tomaron 24 g de cada uno de los suelos experimentales, poniéndose en contacto mediante agitación continua con 48 g de agua extrapura a 25 °C durante 24 h, transcurrido este tiempo se dejó que la suspensión sedimentase durante otras 24 h, tomándose unos 20 g del líquido sobrenadante del que se analizó su

concentración en As. Posteriormente se repuso la misma cantidad de agua extrapura volviendo a realizar el ciclo anterior. Se realizaron en experimentos por duplicado, con extracciones a 48, 96, 144 y 192 h (4 periodos de 24 h de agitación y 24 de sedimentación, respectivamente). El valor de  $q_i$  se obtuvo, por tanto, de la ordenada en el origen del ajuste de los datos de  $q$  vs.  $C$  obtenidos en estas experiencias.

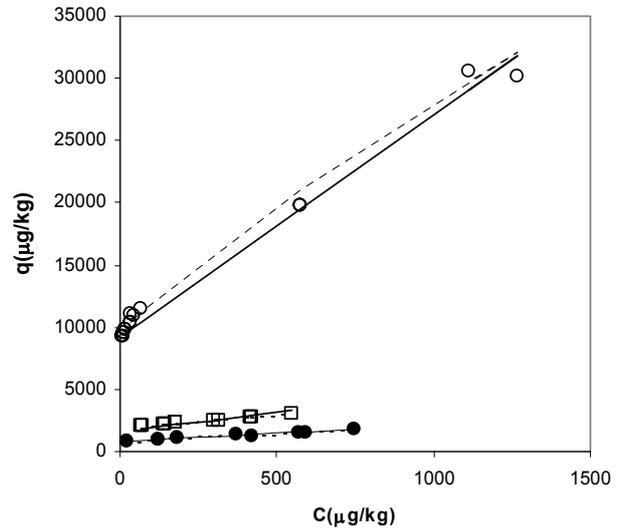


Fig. 3. Isotermas de Adsorción de  $As^{+5}$  en suelos a 25°C: Suelo Arcilloso (O), Franco-Arcillo-Arenoso (□) y Arenoso (●). Las líneas continuas representan isotermas lineales, las líneas discontinuas (sólo apreciable en el caso del suelo arcilloso) representan isotermas de Freundlich.

Los valores calculados fueron:  $q_i = 9234.9 \pm 0.56 \mu\text{g/kg}$ , para el suelo arcilloso;  $q_i = 1627.2 \pm 92.47 \mu\text{g/kg}$  para el suelo franco-arcillo-arenoso y  $q_i = 811.4 \pm 3.70 \mu\text{g/kg}$  para el suelo franco-arenoso. La Figura 2 muestra, a modo de ejemplo, el caso del suelo arenoso.

La Figura 3 muestra los resultados de los experimentos de adsorción y el ajuste a las isotermas propuestas. Los resultados del ajuste se presentan en la Tabla 2. El comportamiento de las isotermas es prácticamente lineal.

Tabla 2. Parámetros de ajuste de los datos de equilibrio de adsorción de arsénico a 25°C a las isotermas lineal y de Freundlich (ecuaciones 2 y 3) con sus respectivos errores para un intervalo de confianza del 95 %.

Suelo	K	$q_i$	$r^2$
Arcilloso	$14,50 \pm 0,99$	$9234,9 \pm 0,56$	0,9883
Franco- Arc.-Aren.	$2,96 \pm 0,13$	$1627,2 \pm 92,47$	0,8383
Franco-Arenoso	$1,32 \pm 0,17$	$811,4 \pm 3,70$	0,9633
Suelo	Kf	n	$r^2$
Arcilloso	$55,92 \pm 3,81$	$1,19 \pm 0,10$	0,9838
Franco- Arc.-Aren.	$19,50 \pm 0,52$	$1,47 \pm 0,15$	0,9865
Franco-Arenoso	$3,96 \pm 0,16$	$1,22 \pm 0,11$	0,9568

En general, la utilización de isotermas de Freundlich mejoró poco el ajuste. Teniendo en cuenta estos resultados y, dado que en la zona de estudio los suelos son

predominantemente arenosos, la utilización de isoterma lineal con una fracción irreversible constituye la opción más ventajosa para describir la adsorción de  $As^{+5}$  en los suelos de estudio.

3.3. Equilibrio de desorción

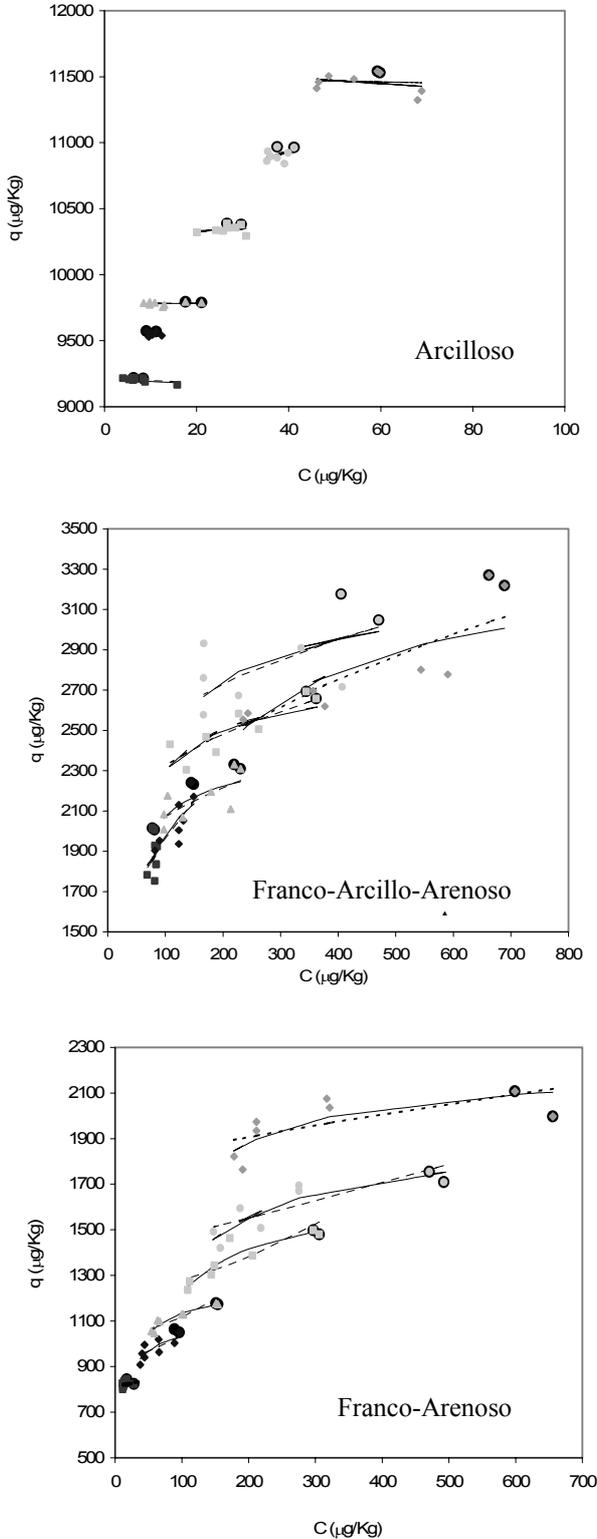


Fig. 4. Isothermas de desorción a 25°C para los tres suelos estudiados.

La figura 4 muestra los resultados de los experimentos de desorción para los tres suelos a 25°C, partiendo de seis concentraciones iniciales de equilibrio en cada isoterma. Como ocurrió en los experimentos cinéticos, la dispersión en los puntos de equilibrio del suelo arcilloso fue sensiblemente inferior, probablemente debido a su mayor capacidad de adsorción y por lo tanto menores concentraciones en la fase disuelta. A primera vista se observa que la disponibilidad de arsénico en el suelo arcilloso es muy reducida (la cantidad adsorbida no disminuye apreciablemente al disminuir la de la fase disuelta), mientras que se observa una retención mucho menor del Arsénico por los otros dos suelos.

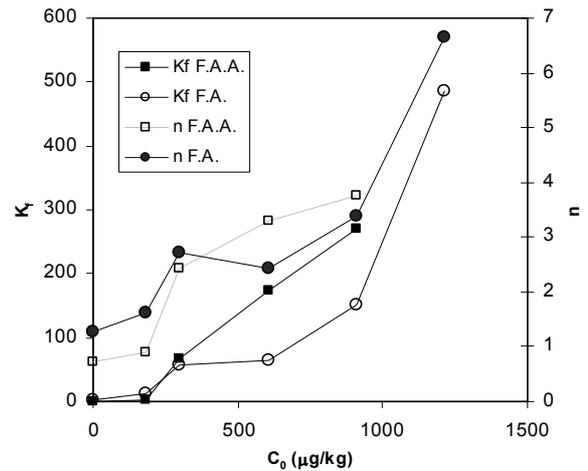


Fig. 5. Parámetros de ajuste de las isothermas de desorción en función de la concentración inicial. F.A.A.: suelo franco-arcillo-arenoso, F.A.: suelo franco-arenoso.

Las isothermas de desorción presentaron en todos los casos un marcado fenómeno de histéresis. En el caso del suelo arcilloso, este fenómeno es tan acusado que la adsorción es prácticamente irreversible. En esta situación parece improbable que la modelización pueda llevarse a cabo con un único valor de  $q_i$  en la ecuación 2, ya que la representación de cada isoterma de desorción es una recta de pendiente nula con una ordenada en el origen distinta ( $q_i$ ). La situación es diferente en los suelos franco-arcillo-arenoso y en el franco-arenoso, en los que se evidencia el fenómeno de histéresis pero se produce una desorción significativa. Considerando el efecto de la concentración inicial en la histéresis (forma de las diferentes isothermas de desorción en cada gráfica), este se puede asumir despreciable en los tres suelos, si bien podría hacerse una salvedad en la región correspondiente a bajas concentraciones en el suelo franco-arcillo-arenoso, en el que la dispersión de los datos experimentales no permite generalizar ninguna tendencia.

La Tabla 3 resume los resultados del ajuste de las isothermas de desorción para los suelos franco-arcillo-arenoso y franco-arenoso al modelo (no lineal) de Freundlich. Ambos parámetros de ajuste,  $K_{fd}$  y  $n_d$ , muestran una evidente tendencia a aumentar con la

concentración inicial de las disoluciones, disminuyendo, por tanto, el valor del exponente  $1/n_d$ . La Figura 5 muestra la tendencia indicada para ambos parámetros, que permite establecer pautas para la modelización.

### 3.4 Efecto de la temperatura en la isoterma de adsorción

La influencia de la temperatura sobre el equilibrio de adsorción se ha evaluado experimentando con el suelo franco-arcillo-arenoso. Se ha elegido este tipo de suelo por sus características y capacidad de adsorción intermedias y la representatividad de dicha textura en la zona en estudio.

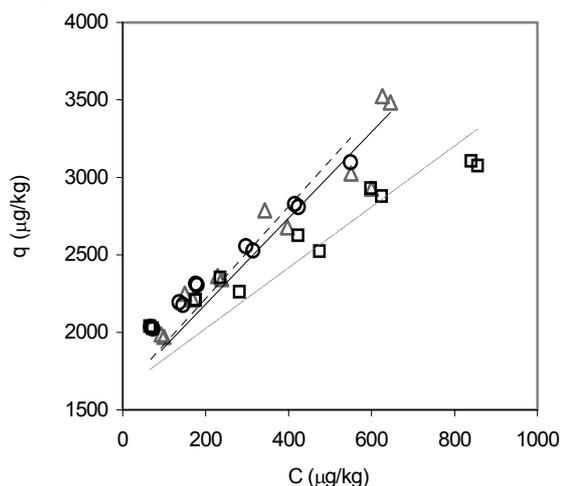


Fig. 6. Efecto de la temperatura en la adsorción:  $\Delta$ : 15 °C,  $\circ$ : 25 °C,  $\square$ : 40 °C.

Tabla 3. Parámetros de ajuste de las isotermas de desorción al modelo de Freundlich (ecuación 3) con sus respectivos errores para un intervalo de confianza del 95 %.

$C_0$	Franco-arcillo-arenoso		Franco-arenoso	
	$K_{fd}$	$n_d$	$K_{fd}$	$n_d$
0,0	$0.5 \pm 2.7$	$0.71 \pm 2.76$	$1.4 \pm 8.1$	$1.28 \pm 6.55$
180,1	$2.1 \pm 150.8$	$0.91 \pm 0.64$	$13.3 \pm 88.6$	$1.62 \pm 2.12$
300,2	$66.8 \pm 537.7$	$2.44 \pm 2.30$	$57.9 \pm 58.1$	$2.72 \pm 2.63$
606,1	$172.5 \pm 378.5$	$3.31 \pm 2.18$	$65.6 \pm 129.8$	$2.42 \pm 1.10$
908,3	$270.1 \pm 1323.0$	$3.76 \pm 4.19$	$151.8 \pm 278.2$	$3.37 \pm 6.54$
1213,0	$378.6 \pm 317.1$	$2.25 \pm 1.27$	$487.1 \pm 710.4$	$6.65 \pm 43.46$

En la Figura 6 se presentan los resultados del estudio del equilibrio de adsorción a 10°C, 25°C y 40°C. Se puede apreciar una ligera disminución de la adsorción a la mayor de las temperaturas experimentales, 40°C, de acuerdo a lo esperado para un proceso exotérmico como es la adsorción.

Las isotermas a 10 y 25 °C son, sin embargo, prácticamente coincidentes. De esta manera, a tenor de los resultados del estudio del equilibrio a diferentes temperaturas se puede concluir que la adsorción de Arsénico en el suelo no va a variar significativamente durante las diferentes épocas del año. En el suelo, la diferencia real de temperaturas será aún inferior al intervalo empleado en estos experimentos. Por lo tanto, no parece necesario considerar este factor en modelos predictivos del comportamiento de Arsénico en la zona afectada.

### 3.5. Efecto de la presencia de otros iones

En este apartado se eligió el suelo franco-arcillo-arenoso como base de referencia, al igual que se hizo en el apartado anterior. La Tabla 4 muestra los resultados después de realizar las isotermas de adsorción de  $As^{+5}$  en presencia de los iones  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $KNO_3$  y  $K_3PO_4$ . Se puede apreciar como la presencia de  $FeCl_3$  favorece mínimamente la adsorción de As, mientras que el efecto es considerablemente mayor en presencia de  $KNO_3$ .

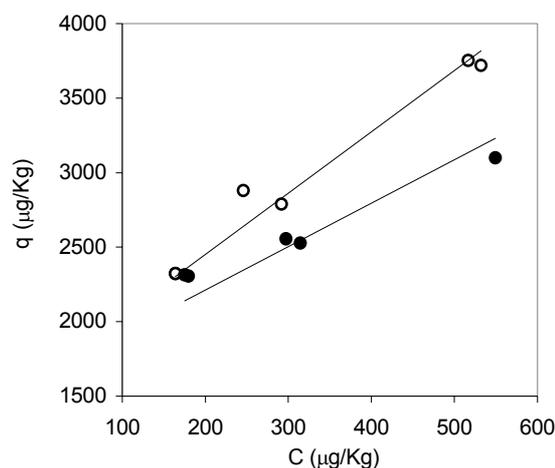


Fig. 7. Isotermas de adsorción de As en el suelo Franco-arcillo-arenoso ( $\bullet$ ) y efecto de la presencia de  $KNO_3$  ( $\circ$ ).

Teniendo en cuenta las propiedades floculantes del  $FeCl_3$ , y dado que la cantidad adsorbida se estima a partir de un balance de materia basado en la determinación de As en disolución, puede plantearse si se trata realmente de un efecto sobre la adsorción o si se trata de procesos de precipitación. Por el contrario la presencia en el suelo de  $K_3PO_4$ , hace que disminuya la adsorción de As, debido probablemente a que el fósforo y el arsénico compiten por los mismos centros de adsorción del suelo. La competencia entre el fosfato y el oxoanión de  $As^{+5}$  (arseniato) que se cuantifica en la Tabla 4, fue recientemente estudiada por Violante y Pigna (2002) en un trabajo en el que establecieron además que la cantidad de arseniato adsorbida en presencia de fosfato incrementaba cuando disminuía el pH. Del mismo modo aunque en menor medida, la presencia de  $FeSO_4$ , parece dificultar la adsorción de As. Smith et al. (2002) manifestaron que la presencia de determinados iones como fosfatos produce cierta disminución en la adsorción de arsénico, si bien el efecto de otros iones como cloruros, nitratos o sulfatos no presentaban un efecto apreciable.

Los resultados obtenidos en este estudio presentan el caso del nitrato como una cierta excepción. Curiosamente, la adsorción de arsénico aumenta en presencia de nitrato, lo que no puede explicarse en términos de competencia entre iones o interacción sorbente-sorbato. Este aumento puede ser debido, sin embargo, al efecto del ión nitrato en las propiedades (fuerza iónica principalmente) de la disolución.

#### 4. Conclusiones

Se ha caracterizado la adsorción de arseniato en tres tipos de suelos de cultivo de Castilla y León bajo condiciones controladas pero buscando la máxima posible representatividad de los escenarios químicos que tienen lugar en campo. Los estudios cinéticos mostraron que en nuestros experimentos el estado de pseudo-equilibrio se alcanza en tiempos entre 10 y 20 horas.

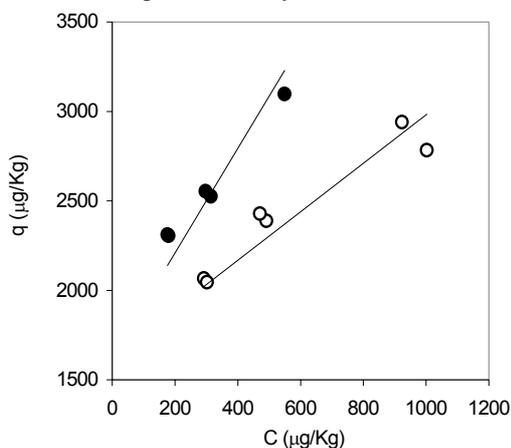


Fig. 8. Isotermas de adsorción de As en el suelo Franco-arcillo-arenoso (●) y efecto de la presencia de K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (○).

Tabla 4. Resultados de la modelización de isotermas de adsorción de As<sup>+5</sup> y efecto de la presencia de otros iones.

	K	q <sub>i</sub>
As	2.96 ± 0.13	1627.2 ± 92.47
As + FeCl <sub>3</sub>	3.04 ± 0.52	1627.2 ± 92.47
As + FeSO <sub>4</sub>	2.57 ± 0.21	1627.2 ± 92.47
As + KNO <sub>3</sub>	4.12 ± 0.86	1627.2 ± 92.47
As + K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.36 ± 0.47	1627.2 ± 92.47

Esto implica que las cinéticas de adsorción son comparables en términos de velocidad a las que se mencionan en la literatura para los procesos red-ox de transformación As<sup>+3</sup> – As<sup>+5</sup>. Así, si se plantean estudios de adsorción de otras especies de arsénico ha de tenerse en cuenta la necesidad de mantener el pH y potencial red-ox de la disolución en los intervalos adecuados, lo que puede suponer una falta de representatividad de las condiciones naturales de adsorción.

El estudio de adsorción requirió, como paso previo, la cuantificación de la fracción de arsénico ligado irreversiblemente al suelo, entendiendo por esta fracción la que no era extraíble con agua. Las isotermas obtenidas mostraron un alto grado de linealidad y la esperada dependencia con la superficie específica del sorbente (textura del suelo).

La desorción mostró en todos los casos un marcado fenómeno de histéresis fue diferente el nos suelos de diferente textura. La histéresis mostró también un comportamiento diferente con la textura, siendo más elevada en el suelo de textura arcillosa.

La temperatura mostró tener un efecto relativamente bajo en la adsorción de arsénico, particularmente en el intervalo

de temperaturas más habitual en campo (10 – 25°C). Examinando el comportamiento a temperaturas más elevadas se apreció la disminución de la adsorción, como corresponde a un proceso exotérmico.

La presencia de otros iones mostró unos efectos interesantes y una vía para el establecimiento de futuras estrategias de producción en la zona. Así, puede destacarse el efecto opuesto mostrado por nitratos (que produjeron una disminución de la biodisponibilidad) y fosfatos (que provocaron un aumento de la biodisponibilidad de arsénico). Curiosamente, la coexistencia en la misma zona de elevada concentración de nitratos en las aguas de subterráneas, puede paliar el problema de contaminación de arsénico, al favorecer la acumulación de este elemento en el suelo. De este modo, el arsénico estaría menos disponible para absorción por las plantas. Por otro lado, siguiendo los resultados obtenidos con estos suelos, la presencia de fosfatos provenientes de prácticas agrícolas favorecerá la lixiviación de arseniatos y su biodisponibilidad, con el riesgo de que se introduzcan en la cadena alimentaria.

Agradecimientos. Este trabajo ha sido financiado por el Instituto Nacional de Investigación Agraria y Tecnología de los Alimentos (INIA) de España, proyecto CAL-01-029 y Junta de Castilla y León, proyecto JCYL 023/03.

#### Referencias

- Calvo C., J. Álvarez-Benedí, M. Andrade, P. Marinero y S. Bolado. 2003. Contaminación por Arsénico en Aguas Subterráneas en la Provincia de Valladolid: Variaciones Estacionales. Pp:91-98, en : J. Álvarez-Benedí y P. Marinero. Estudios en la Zona no Saturada del Suelo Vol VI, Valladolid 2003.
- Deuel, L.E., y A.R. Swoboda. 1972. Arsenic solubility in a reduced environment. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36:276-278.
- Goldberg S. 2002. Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 66:413-421.
- Manning B.A. y D. L. Suarez. 2000. Modeling Arsenic(III) Adsorption and Heterogeneous Oxidation Kinetics in Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:128-137.
- Matschullat J. 2000. Arsenic in the geosphere – a review. *The Science of the Total Environment* 249:297-312.
- McGeehan S.L. 1996. Arsenic Sorption and Redox Reactions: Relevance to Transport and Remediation. *J. Environ. Sci. Health*, A31(9), 2319-2336.
- McGeehan S.L., S. E. Fenfodorf y D. V. Naylor. 1998. Alteration of Arsenic Sorption in Flooded-Dried Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62:828-833.
- Onken B. M. y L. R. Hossner. 1996. Determination of Arsenic Species in Soil Solution under Flooded Conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60:1385-1392.
- Smith E., Naidu R. y A. M. Alston. 2002. Chemistry of Inorganic Arsenic in Soils: II. Effect of Phosphorus, Sodium, and Calcium on Arsenic Sorption. *J. Environ. Qual.* 31:557-563.
- Violante A. y M. Pigna. 2002. Competitive Sorption of Arsenate and Phosphate on Different Clay Minerals and Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:1788-1796.
- Wauchope R. D., 1983. Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants. Arsenic: Industrial, Biomédica, Environmental Perspectives. Ledererand Fensterheim (Eds), Arsenic Symposium, Gaithersburg, Maryland, Van Nostran Reinhold Company, New York. pp 348-374.
- Woolson E. A., Axleyand I. J. y P.C. Kearney., 1971. Correlation between soil available soil arsenic estimated by six methods and response to corn (*Zea mays* L.). *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 35: 101-105.