

## **Estudio de la movilidad del fosfato a través del suelo: experiencias en discontinuo (batch) y en columnas.**

K. El Mabrouki<sup>1</sup>, J.M. Rodríguez Maroto<sup>2</sup> y J.J. Cruz San Julián<sup>1</sup>

1. Instituto del Agua de la Universidad de Granada. C/Rector López Argueta, s/n 18071.
2. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga. Campus Teatinos 29071.

**RESUMEN.** Se estudia el fenómeno de adsorción de fosfatos en un suelo de la vega de Granada utilizando dos tipos de técnicas de laboratorio: Las experiencias en "batch", de las cuales se obtienen la isoterma correspondiente al fosfato, que se ajusta utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich. Las experiencias en batch, en definitiva, además de suministrar una información valiosa por si misma ayudan a diseñar adecuadamente los experimentos dinámicos en columna. Las experiencias en columnas que permiten simular mejor las condiciones reales de adsorción que tiene lugar en la zona no saturada. En un último apartado se utiliza un modelo Bizonal, para simular las curvas experimentales de ruptura del fosfato a diferentes condiciones operativas: concentraciones y caudales. De todas las experiencias citadas anteriormente, se obtiene información respecto a: la isoterma de adsorción del fosfato, (estudio de adsorción en discontinuo), la relación entre la adsorción y el flujo a través del suelo, y entre la adsorción y la concentración del contaminante en el influente (experiencias en columnas).

**ABSTRACT.** In this study the evaluation of phosphorus movement through a selected soil from "Vega Granada" was performed by two related steps:

- (a) Batch reactor experiment, used to obtain phosphorus adsorptions isotherm to describe it the Langmuir and Freundlich relationships. This technique allowed us to obtain a great amount of information about the phosphorus equilibrium distribution.
- (b) Column experiment, used obtain BTC curves which allowed us to reproduce better the field conditions.

A "Bizonal" model was applied to describe phosphorus transport and to aid in the interpretation of experiment results.

### **1.- Introducción.**

La reutilización de aguas residuales es una practica llamada a tener cada vez un mayor protagonismo. Día a día aumentan en nuestra sociedad las necesidades de agua en cantidad y calidad, siendo mas frecuentes e intensos los déficits espaciales y/o temporales que dichas demandas ocasionan. Además, el progresivo aumento en cantidad y complejidad composicional de los vertidos puede

deteriorar la calidad de los recursos hídricos, y el medio ambiente.

Por otra parte, el poder depurador de la zona no saturada ha sido el objetivo de diversos estudios científicos analizando las posibilidades de reutilización para riego de aguas residuales,

ya que el medio no saturado adquiere un papel de gran relevancia en la eliminación de sustancias contaminantes presentes en el agua residual que se lixivia hacia el acuífero. Este poder depurador es consecuencia de la multitud de procesos de diversa naturaleza y origen que se dan en este medio; procesos tales como reacciones de precipitación, intercambio iónico, complejación y adsorción. La adsorción es uno de los procesos clave que afectan al destino de los compuestos en el medio, una capacidad de adsorción baja puede constituir un problema en cuanto a la contaminación de los acuíferos, mientras que cuotas muy altas de adsorción podrían provocar una acumulación del contaminante en el suelo. Sin embargo, este proceso de acumulación puede invertirse y originar posteriormente un problema mas grave, ya que las modificaciones de las condiciones del suelo pueden producir la lixiviación del elemento retenido, incluso en concentraciones superiores a la original en el agua residual, con la consiguiente contaminación de las aguas subterráneas.

En este contexto incide este trabajo, cuyo objetivo es estudiar el comportamiento de los componentes de las aguas residuales urbanas de Granada, en este caso el fosfato, en el suelo de vega; visto el gran interés que tiene el riego con las aguas residuales en la zona.

### **2.- Materiales y métodos.**

#### **2.1.- Suelo.**

El estudio se realizó sobre muestras de suelo de la vega de Granada, tomadas en el horizonte correspondiente a los primeros 25 cm. Una vez en el laboratorio las muestras del suelo se secaron al aire libre y se tamizaron separando la fracción menor a 2 mm. La caracterización del mismo se realizó utilizando los métodos: Tyurin (1951) para la materia orgánica, Robinson (1992) para la textura, Bouat et al (1965) para el nitrógeno total, Watanable et al (1965) para el fósforo, y por difracción de rayos X la

caracterización de las arcillas del suelo estudiado, el pH se midió con un pHmetro en una suspensión de 1/1 de suelo/agua, la conductividad eléctrica se midió en el extracto de la pasta saturada del suelo.

En Tabla 1 se resumen las características físico-químicas del suelo estudiado.

**Tabla 1.** Características físico-químicas del suelo estudiado

pH (1:1)(suelo: agua)	7.9
conductividad (ms/cm a 25 °C)	3.3
% Arenas (Total)	20
% Limos gruesos	24.5
% Limos finos	33.55
% Arcilla	21.95
% Illita	39.72
% Calcita	23.71
% Esmectita	13.33
% Caolinita	10.25
% Feldespato	8.34
% Cuarzo	4.65
% Materia orgánica	1.81
% Carbono orgánico	1.05
% Nitrógeno total	0.07

## 2.2.- Isoterma de adsorción.

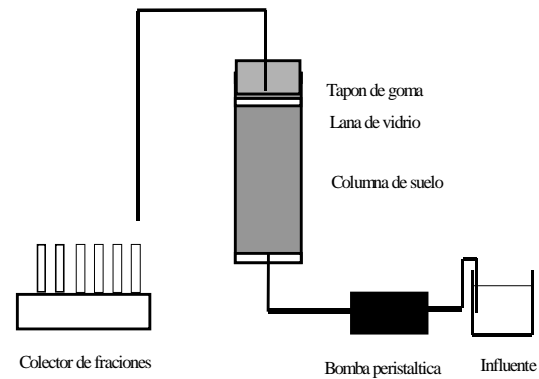
La isoterma de adsorción se obtiene a temperatura de 20°C agitando 5 g de suelo con 50 ml de solución patrón de fosfatos de diferentes concentraciones (de 0 a 150 mg/l) preparadas a partir de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pasado el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, se separa el sobrenadante por centrifugación y filtración y finalmente se determina la concentración del fosfato en el sobrenadante por cromatografía iónica Dionex 300 con detector de conductividad.

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio se ha determinado previamente.

## 2.3.- Ensayos en columnas.

Las columnas se prepararon empaquetando uniformemente el suelo estudiado para evitar los flujos preferenciales (porosidad del lecho es de 51.6%), un flujo de una disolución de 10, 20 y 30 mg/l de fosfatos a caudales de 5, 7.5 y 10 ml/h, se hace pasar a través de la columna con una bomba peristáltica y se recogen fracciones del efluente a intervalos regulares de tiempo utilizando un colector automático tal como se muestra en la Figura 1, el tiempo asignado a cada muestra se corresponde al inicio de colección de la misma, las muestras se filtran y se miden las concentraciones del fosfato en las mismas mediante el método citado en el apartado anterior.

Con los datos obtenidos se trazan las curvas de ruptura correspondientes a las tres concentraciones de fosfatos ensayadas y a los tres caudales usados.



**Fig.1.** El montaje utilizado para las experiencias en columnas.

## 2.4.- Modelo.

En este trabajo se utiliza un modelo bizonal que consiste básicamente en considerar la existencia de dos zonas en el lecho, distinguidas según la velocidad de adsorción. En una de las zonas se asume que existe un componente de adsorción gobernada por el equilibrio químico instantáneo, mientras que en la otra la adsorción evoluciona con el tiempo.

Se utiliza este modelo para ajustar las curvas experimentales de ruptura en diferentes condiciones operativas.

Las ecuaciones correspondientes son (Dirk. F et al, 1995):

$$(\theta_m + f \rho_b K_d) \frac{\partial c_m}{\partial t} + (\theta_{im} + (1-f) \rho_b K_d) \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \theta_m D_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} - \theta_m u \frac{\partial c_m}{\partial z}$$

$$(\theta_{im} + (1-f) \rho_b K_d) \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = \alpha (c_m - c_{im}) \quad (1)$$

Donde:

$c_m$  : la concentración media en la zona móvil (mg/l).

$c_{im}$  : la concentración media en la zona inmóvil (mg/l).

$\theta_m$  : porosidad asociada a la zona móvil.

$\theta_{im}$  : porosidad asociada a la zona inmóvil.

$f$  : fracción de adsorción que ocurre de forma instantánea.

$t$  : tiempo(s).

$z$  : distancia (m).

$K_d$  : constante de equilibrio de adsorción ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ).

$D_m$  : coeficiente de dispersión hidrodinámica ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

$u$  : velocidad de flujo (m/s).

$\rho_b$  : densidad aparente del lecho.

$\alpha$  : coeficiente de transferencia de materia región móvil-inmóvil.

Sh: modulo de Sherwood.

Pe: modulo de peplet.

Las expresiones adimensionales de la ecuación de transporte:

$$\beta R \frac{\partial C_m}{\partial T} + (1 - \beta) R \frac{\partial C_{im}}{\partial T} = D/uL \cdot \frac{\partial^2 C_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_m}{\partial Z}$$

$$(1 - \beta) R \frac{\partial C_m}{\partial T} = w (C_m - C_{im}) \quad (2)$$

Donde:

$$C_m = c_m/c_o$$

$$C_{im} = c_{im}/c_o$$

$$R = 1 + (\rho_b K_d / \theta)$$

$$\beta = (\theta_m + f \rho_b K_d) / (\theta + \rho_b K_d)$$

$$w = Sh = \alpha \cdot L / \theta_m u$$

$$Z = z/L \quad T = (u \theta_m t) / \theta L$$

$$1/Pe = D/uL$$

$c_o$ : concentración en el influente (mg/l).

$L$ : longitud de la columna.

$\theta$ : porosidad total del lecho.

Este modelo presenta cuatro parámetros ajustables que son: el módulo de dispersión  $D/vL$ , el coeficiente de retención,  $R$ , la fracción del coeficiente de retención correspondiente a la adsorción instantánea,  $\beta$ , y el módulo adimensional correspondiente al control cinético de adsorción,  $w$  ( $Sh$ ).

### 3.- Resultados y discusión.

#### 3.1.- Suelo.

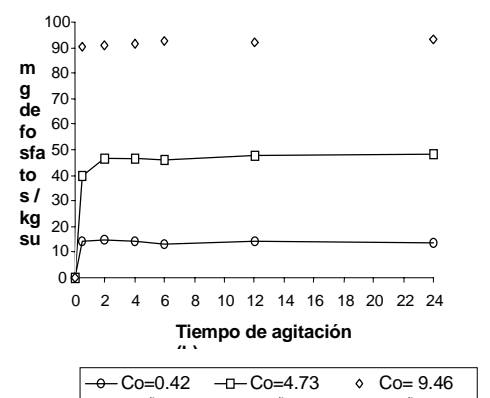
Las características físico-químicas y mineralógicas resumidas en la Tabla 1, muestran que el suelo estudiado es arcilloso (21%), con un gran porcentaje de Illita (39,7), calcita (23,7) y kaolinita (10,25) y con un porcentaje de materia orgánica (1,81) relativamente alto.

Estos compuestos del suelo al tener carácter coloidal y poseer cargas eléctricas, pueden contribuir a la capacidad de cambio del suelo intercambiando iones con los existentes en el suelo en un equilibrio dinámico. Lo que podría argumentar la capacidad de este suelo a retener el fosfato, de hecho esta capacidad esta relacionada con la capacidad de intercambio iónico del mismo suelo.

#### 3.2.- Isoterma de adsorción.

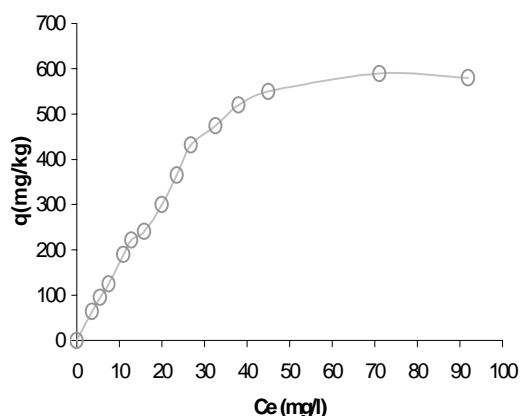
Con el objetivo de determinar el tiempo mínimo necesario para alcanzar el equilibrio en las condiciones operativas, se ha realizado una serie de experimentos previos a las de obtención de la isoterma de equilibrio utilizando varias concentraciones iniciales de fosfatos ( $C_o$ ), los resultados obtenidos se recogen en la Figura 2 donde se aprecia que 2 horas de agitación son suficientes para alcanzar el equilibrio entre la disolución acuosa y el suelo. Si bien Green *et al* (1990), indican que el proceso de adsorción en suelos con elevado contenido en materia orgánica requieren varios días para alcanzar el equilibrio, y que para la mayoría de las aplicaciones prácticas, una agitación de 24 horas conduce a coeficientes de adsorción bien representativos. Se concluyó que en este caso 24 horas resultan un tiempo de agitación

suficiente para la determinación de la isoterma del fosfato en el suelo estudiado.



**Fig. 2.** Efecto del tiempo de agitación sobre el equilibrio de adsorción de fosfato a temperatura de 20°C.

A partir de los datos obtenidos de la experiencia en “batch”, se ha representado gráficamente la isoterma de adsorción para fosfatos en el suelo estudiado (Figura 3).



**Fig. 3.** Isoterma de adsorción para fosfato A 20 °C.

Se han utilizado dos modelos para ajustar la isoterma de fosfato obtenida, el modelo de Langmuir:

$$q = \frac{KMC}{1 + KC} \quad (3)$$

Donde:

$q$  es la concentración adsorbida de soluto en (mg/kg suelo).

$C$  es la concentración en equilibrio en la disolución (mg/l).

$K$  es la constante de adsorción.

$M$  es una constante empírica de saturación

Y el modelo de Freundlich cuya ecuación es:

$$q = K_F C^n \quad (4)$$

Donde :

$K_F$  es la constante de adsorción.

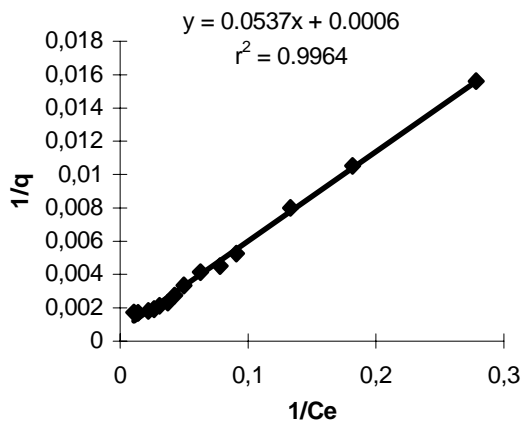
$n$  es una constante empírica con valor entre 0 y 1.

Los valores de los parámetros obtenidos mediante el ajuste de los resultados experimentales de la isoterma a ambos modelos linealizados (Langmuir y Freundlich) utilizando mínimos cuadrados conduce a los valores de los parámetros recogidos en la Tabla 2.

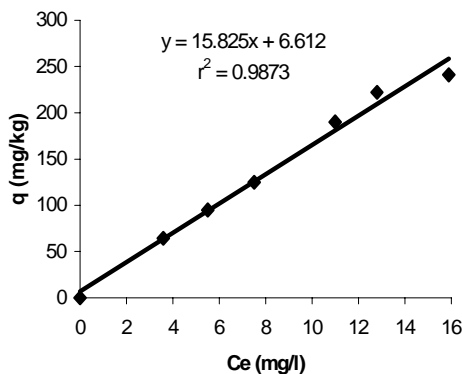
**Tabla 2.** Ajuste de la isoterma a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
K	M	$r^2$	K	n	$r^2$
0.011	1666.67	0.9964	30.69	0.74	0.9399

Del análisis de los resultados expuestos se desprende que es el modelo de langmuir el que mejor reproduce la adsorción del fosfato en las condiciones estudiadas con  $r^2 = 0.9964$  (Figura4).



**Fig. 4.** Isoterma de Langmuir para el fosfato en el suelo estudiado.



**Fig. 5.** Tramo lineal de la isoterma de fosfatos.

Aunque, según la clasificación de Giles et al (1974), la isoterma obtenida podría pertenecer al tipo “L” que es típica de una adsorción fuerte no competitiva (y su forma

inicial indica que cuanto más lugares de adsorción han sido ocupados en el sustrato existe mayor dificultad para que el soluto que queda en disolución puede encontrar un lugar vacante disponible) y no lineal; sin embargo en el intervalo de concentraciones de equilibrio de fosfatos en disolución entre 0 y 16 mg/l (Figura 5) la isoterma es aproximadamente lineal ( $r^2 = 0.9873$ ), con un coeficiente de adsorción  $K_d = 15.825$ .

### 3.3.-Experiencias en columnas.

Con el fin de conocer la eficacia de adsorción en el lecho de suelo y los posibles efectos de control de la transferencia de materia en el proceso se han realizado tres series de experimentos en columna.

Las curvas de ruptura (BTC) del fosfato en el suelo estudiado y bajo condiciones de flujo saturado aparecen a partir de un valor de aproximadamente de 25 de número de volumen de poros (NVP), lo que nos refleja una importante capacidad de adsorción del suelo para el fosfato, visto que, el área a la izquierda de la curva de ruptura corresponde aproximadamente a la cantidad adsorbida del soluto.

El ajuste de los datos experimentales al modelo se ha realizado mediante un sistema combinado del algoritmo de Marquardt con el método de integración de Runge-Kutta de 4º orden utilizando como función objetivo los mínimos cuadrados de las concentraciones experimentales frente a las simuladas con el modelo.

En las Figuras 6, 7 y 8 se aprecia el buen ajuste entre los datos experimentales de laboratorio (puntos) y los simulados (línea continua) con una baja suma de cuadrados (Tabla 3), se observa también que la retención media disminuye al aumentar la concentración, como correspondiera a una adsorción con isoterma de Langmuir.

En la Tabla 3 se recogen los valores de los parámetros ajustables del modelo bizonal utilizado correspondientes a las tres concentraciones de fosfatos estudiados (10, 20 y 30 mg/l) a tres caudales 5, 7.5 y 10 ml/h. Se observa que la retención disminuye al aumentar la concentración, el módulo de Sherwood depende apreciablemente de la velocidad del flujo y  $\beta$  permanece prácticamente constante. Así, de acuerdo con ello el fenómeno de adsorción del fosfato en el suelo estudiado obedece a fenómenos no lineales, aunque en el intervalo de concentraciones de equilibrio hasta 16 mg/l exista un tramo de isoterma lineal.

## 4.- Conclusiones.

El suelo estudiado, cuya composición textural lo establece de tipo arcilloso, tiene una gran capacidad de retención para el fosfato que se pone en manifiesto en los ensayos de equilibrio como en los ensayos dinámicos en columnas.

La capacidad de retención del suelo estudiado para el fosfato, se atribuye fundamentalmente a la textura arcillosa y a su vez a la capacidad de intercambio del suelo estudiado.

La isoterma de adsorción es de tipo Langmuir, con un tramo lineal a concentraciones de equilibrio inferiores a 16 mg/l.

**Tabla 3.** Los valores de los parámetros ajustables del modelo bizonal

	Coeficiente de retención (R)			Media
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h	
10 ppm	85.77	38.09	57.50	60.45
20 ppm	48.00	31.07	44.75	39.53
30 ppm	39.58	24.791	32.32	32.23
Media	57.78	31.32	44.85	

	Fracción instantánea de retención ( $\beta$ )			Media
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h	
10 ppm	0.49	0.58	0.99	0.68
20 ppm	0.56	0.63	0.99	0.72
30 ppm	0.625	0.59	0.52	0.57
Media	0.56	0.60	0.83	0.66

	Módulo de Sherwood (Sh)			Media
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h	
10 ppm	0.80	1.18	1E-10	
20 ppm	0.75	0.54	1E-05	
30 ppm	0.42	0.53	9.95	
Media	0.66	0.75		

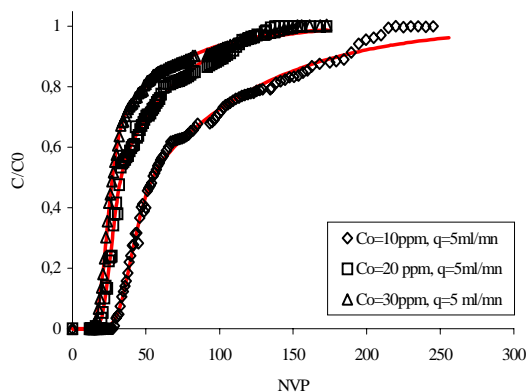
	Módulo de dispersión (D/uL)			Media
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h	
10 ppm	0.0217	0.02	0.017	0.0195
20 ppm	0.0172	0.0217	0.0125	0.0171
30 ppm	0.0263	0.0217	0.0217	0.0232
Media	0.0217	0.0211	0.0170	

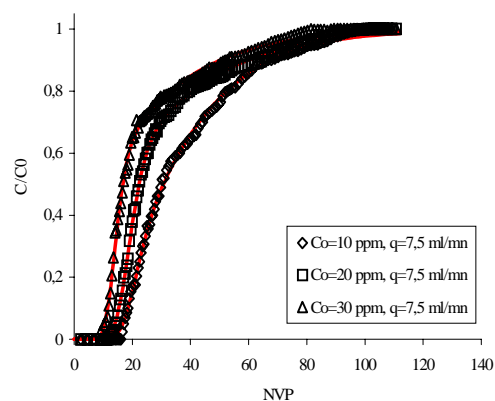
	Numero de puntos experimentales		
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h
10 ppm	107	125	64
20 ppm	98	125	40
30 ppm	98	125	46

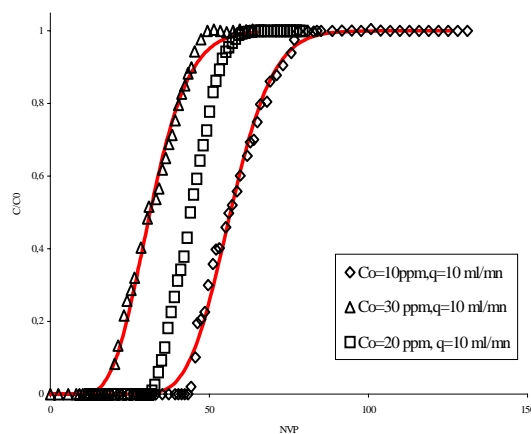
	Suma de cuadrados		
	5 ml/h	7.5 ml/h	10 ml/h
10 ppm	0.0451	0.01899	5.25E-02
20 ppm	0.0308	0.0164	1.38E-02
30 ppm	0.0103	0.0232	0.0377



**Fig. 6.** Curva de ruptura del fosfato, a caudal 5ml/h, con concentraciones iniciales de 10, 20 y 30 mg/l.



**Fig. 7.** Curva de ruptura del fosfato, a caudal de 7,5ml/h, utilizando una concentración inicial de 10, 20 y 30 mg/l.



**Fig. 8.** Curva de ruptura del fosfato a caudal 10 ml/h, con concentraciones iniciales de 10, 20 y 30 mg/l.

**Referencias.**

Barrow, N. J y Shaw, T. C. (1973) The slow reaction between soil and anions: effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. *Soil. Sci.* 119(2),167-177.

Bloc, P. R.(1981). Phosphorus adsorption by an aluminium- peat complex. *Soil.Sci. Soc. Am. J.* 45, 267-271.

Bnazon, N, Lafrance, P and Villeneuve, P. J. (1992). Transport of ammonium and nitrate ions in hydrocarbon contaminated soil columns. *Subsurface contamination by immiscible fluids.* Weyer (Ed). 371-376.

Bouat, A, Y Couzet, H. (1965). Notes techniques sur un appareil semiautomatique de dosage de l'azote ( et de certains composees volatils). *Ann. Agr.* 16.

Christa S. Bürgisser, Miroslav Cernik, Michal Borkovec and Hans Sticher (1993) Detrmination of no linear adsorption isotherms from column experiments: an alternative Batch studies. *Environ. Sci. Technol.* 27, 943-948.

Cuttle, S. P, Scholefield, D.(1995) Management options to limit nitrate leaching from grassland. *Journal of Contaminant Hydrology.* 20, 299-312.

David G. Kinniburgh. (1986) General propose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 20, 895-904.

Dirk F. Young and William P. Ball (1995) Effect of column conditions on the first order rate modeling of nonequilibrium solute breakthrough. *Water Resources Research.* 31 (9), 2181-2192.

Freundlich, H., 1926. Colloid and capillary chemistry. *Methuen Ed.*

- García- Delgado, R.A.; Rodríguez-Maroto, J. M.; Gomez Lahoz, C.; Vereda, C. Y García-Herruzo, F., 1998. Soil flushing with EDTA solutions: a model for channeled flow. *Separation . Sci and Technology.*, 33(6).867-886.
- Gerritse. R. G. (1993). Prediction of travel times of phosphate in soils at disposal site for wastewater. *Wat. Res.* 27 (2), 263-267.
- Giles. C. H, smith. D and Huiston. A. (1974) A general treatment a clasification of the solution adsorption isotherms. I theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755-765.
- Goen E. Ho. Y Suprihanto Notarmojo, 1995. Phosphorus movement through soils and groundwater: application of a time-dependent sorption model. *Wat. Sci. Tech.*, 31 (9), 83-90.
- Morell ,I. Padilla, F Y Juan M. Alberto. (1996) Modelling of leaching of chloride and nitrogen species in an experimental citrus grove. *Ecological Modelling.* 87, 235-247.
- Magid. J. M, Christensen. N and Nielsen. H. (1992). Measuring phosphorus fluxes through the root zone of a layered and soil science. 43, 739-747.
- Medalie. L, Bowden and Smith. C. T (1994) Nutrient leaching following land application of aerobically digest muniपाल sewage sludge in a Northern Hradwood forest. *J. Environ. Qual.* 23, 130-138.
- Notodarmojo.S., G. E. Ho, Scott. W. D and Davis., G. B. (1991) Modelling pohosphorus transport in soil and groundwater with two consecutive reactions. *Wat. Res.* 25, 1205-1216.
- Owens. L. B. (1987) Nitrate leaching losses from monolith lysimeter as influenced by nitrapyrin. *J. Enviro. Qual.* 16 (1), 34-37.
- Robinson, G.W. (1922). A new method for mechanical analysis of soil and other dispersion. *J. Agr. Ac. N° 12.* pp.306-321.
- Sharply. A. N, Ahuja.L. R, Yamamoto. M and Menzel. R.G. (1981) The kinetics of phosphorus desorption from soil. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 45, 493-496.
- Supri Notodarmojo, G. E. Ho.; W.D. Scott Y G. B. Davis, Modelling phosphorus transport in soils and ground water with two- consecutive reactions. *Wat. Sci. Tech.*; 31 (9), 1205-1214.
- Tyurin, I. V. (1951). Analitical procedure for a comparature study of soil humus. *Trudy Pochr. Inst. Dokuchaev.*
- Van Riemsdijk. W. H and De Haan. F. A. M. (1981). Sorption kinetics of phosphate with an acid sandy soil, using the phosphatostat. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 45, 261-266.