

## ESTUDIOS DE MOVILIDAD DEL Cd EN SUELOS

ESCRIG, I., MORELL, I. y HERNÁNDEZ, F.

Departamento de Ciencias Experimentales. Área de Química Analítica.  
Universitat Jaume I. Aptdo. 224.12080. Castellón. España.

### Introducción

Los suelos tienen unos niveles naturales de metales pesados, que se pueden ver incrementados por efectos de la deposición atmosférica (vía seca o vía húmeda) y de las actividades antropogénicas. Normalmente, los metales se encuentran presentes en el suelo en las siguientes formas (Schmitt y Sticher, 1991):

- como parte de la roca madre o como minerales de origen secundario
- precipitados junto con otros componentes del suelo
- adsorbidos en los lugares de intercambio
- en la disolución del suelo
- en los microorganismos, plantas y animales.

Los metales pesados se incorporan al suelo en forma de residuos líquidos y de lixiviados de los depósitos de residuos sólidos (urbanos e industriales y lodos de depuradora). Dichos elementos pueden ser retenidos por el suelo o percolar a través de él, pudiendo alcanzar las aguas subterráneas, dando lugar a una eventual contaminación. En el agua intersticial los metales pesados se pueden encontrar en asociación con moléculas orgánicas formando complejos organo-metálicos, como suspensiones y como pequeños precipitados solubles.

Los metales presentes en los lixiviados y en la fase líquida del suelo pueden interaccionar con los constituyentes de la fase sólida mediante procesos de fisisorción, quimisorción, precipitación y/o complejación dando lugar a una acumulación de metales en el suelo. Esta capacidad para aceptar y retener los metales hace que el suelo actúe como atenuador contra el transporte de estos contaminantes hacia el agua subterránea (Yong *et al.*, 1992).

Los procesos de adsorción, por tanto, constituyen un aspecto clave en la evaluación del impacto medioambiental de los metales pesados. 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 metal en el suelo. Hay que tener en cuenta que cualquier cambio en la composición del suelo puede afectar a los organismos que se nutren a partir de él, tales como los vegetales y ciertos animales, con el consiguiente impacto directo sobre el organismo que le sigue

dentro de la cadena trófica. Con respecto a los metales pesados la situación puede ser muy seria, debido a los altos tiempos de residencia de los mismos en el suelo y a que su eliminación resulta muy difícil (Salomons y Förstner, 1984).

Son muchos los factores que pueden influir en la capacidad de adsorción de los metales pesados en el suelo: especiación de los elementos en la disolución de suelo; composición y características de dicha disolución (pH, Eh y fuerza iónica); composición del suelo (principalmente contenido en arcilla, materia orgánica e hidróxidos de Fe y Al); competición entre distintos elementos por los lugares de adsorción etc. Entre todos ellos, parece ser que la materia orgánica, pH y la fuerza iónica de la disolución de suelo son los principales factores que controlan la adsorción de los metales (Gerritse y Van Driel, 1984).

### **Experiencias de adsorción**

Para estudiar las características de adsorción de un suelo se pueden utilizar dos tipos de técnicas de laboratorio: las experiencias denominadas "en batch" y las experiencias con columnas de suelo (Yong *et al.*, 1992).

Las experiencias *en batch* se diseñan para estudiar el equilibrio de adsorción en una suspensión de suelo agitado continuamente. Con esta situación se asume un modelo físico de un sistema de partículas de suelo completamente disperso, donde toda la superficie de las partículas está expuesta y disponible para la interacción con los contaminantes. Estas experiencias se llevan a cabo sobre suspensiones de suelo, preparadas al mezclar el suelo con varias disoluciones del contaminante objeto de estudio a diferentes concentraciones, establecidas para evaluar la capacidad del suelo para adsorber la mayor cantidad de contaminante posible. Se realiza una agitación de las muestras a temperatura constante; se separan por centrifugación las fases líquida y sólida y se determina la concentración en equilibrio del contaminante en la fase líquida.

Las experiencias con **columnas** se diseñan para estudiar los procesos de difusión y adsorción de los contaminantes a través de una columna de suelo en condiciones de flujo. A diferencia de las experiencias en batch, las características de adsorción obtenidas son el resultado de la interacción de un contaminante con un sistema estructurado, donde no toda la superficie de las partículas de suelo está expuesta o disponible para dicha interacción. Para llevar a cabo este tipo de ensayos se utilizan columnas con muestras de suelo, generalmente no alteradas, con una matriz y estructura definidas, a través de las cuales se hace pasar una disolución que contiene los adsorbatos, simulando condiciones reales de flujo (situación de no equilibrio).

Las experiencias realizadas utilizando columnas simulan mejor las condiciones reales que tienen lugar en la zona no saturada (suponen una situación de no equilibrio); sin embargo, son mucho más complejas de realizar. La mayoría de los estudios de adsorción llevados a cabo por diferentes

autores están basados en las experiencias en batch, ya que son más fáciles de efectuar, reproducir y, aunque no aportan tanta información como las experiencias con columnas, sirven para tener una idea aproximada de las características de adsorción de un suelo frente a un contaminante, permitiendo construir las isotermas de adsorción en un sistema de equilibrio.

### Transporte de metales a través del suelo

El transporte de los contaminantes en el suelo se realiza principalmente utilizando el agua como vehículo. El contenido de agua en el suelo no es un valor constante, sino que está sometido a cambios continuos regulados por los procesos de aporte (agua de deshielo, agua de lluvia, agua de riego y condensación) y pérdidas de agua (evaporación, transpiración y drenajes). La distribución y migración del agua en el suelo depende de muchos flujos, tales como los que se derivan de la energía interna del agua y de los mecanismos externos y superficiales y fuerzas impulsoras debidas a gradientes térmicos, iónicos, osmóticos, gravitacionales e hidráulicos. El grado de distribución y migración dependerá de la magnitud de las fuerzas y gradientes y de los factores que determinan el coeficiente de transmisión y conductividad hidráulica del suelo (Yong et al, 1992).

Para predecir el movimiento de los contaminantes en el suelo es necesario considerar el agua del suelo en conjunto. En los suelos no saturados el movimiento de los metales está asociado al movimiento del agua y la difusión de los mismos dependerá del contenido de agua en el suelo, de las características de la fase sólida y de las propiedades que controlan los gradientes internos.

Como ya se ha indicado, el transporte de los contaminantes con el agua está afectado por procesos de adsorción en los materiales sólidos del suelo. Cambios en la composición de un compuesto en el agua en el punto  $x$  a lo largo del tiempo ( $\partial C/\partial t$ ) pueden ser causados por desplazamientos del gradiente de concentración ( $\partial C/\partial x$ ), en función de las cantidades que pueden ser adsorbidas o desorbidas (Appelo y Postma, 1993):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) - S \quad (\text{Ec.1})$$

$S$  = concentración del contaminante en el suelo

$C$  = concentración del contaminante en disolución

$v$  = velocidad de flujo del agua.

Además del retardo debido a los procesos de adsorción, en el transporte de un soluto en un medio poroso también influyen otros procesos tales como la dispersión, que describe la distribución de las partículas en aguas en movimiento y la solubilidad de los solutos. Teniendo en cuenta todos estos factores, la ecuación general que describe el cambio de concentración de un contaminante en una disolución debido al transporte es la siguiente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{Ec. 2})$$

$D_L$  = coeficiente de dispersión hidrodinámica  
 $q$  = cantidad de agua presente en los poros del suelo.

Sin tener en cuenta los procesos de dispersión, la velocidad de transporte de un soluto respecto a la velocidad de flujo del agua, que se supone constante, se puede expresar con una ecuación simplificada ampliamente descrita en la bibliografía (Christensen, 1985 a; Gerritse et al, 1982; Kookana et al, 1992; Gerritse, 1993, 1995):

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot \frac{\partial C_s}{\partial C_m}\right)} \quad (\text{Ec. 3})$$

donde :

$v$  = velocidad del soluto (cm/día)  
 $v_0$  = velocidad del agua (cm/día)  
 $\rho$  = densidad aparente del suelo (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\theta$  = contenido de agua en los poros del suelo (ml/cm<sup>3</sup>)  
 $C_s$  = concentración en equilibrio del soluto en el suelo (µg/kg)  
 $C_m$  = concentración en equilibrio del soluto en disolución (µg/l)

Como ya se ha descrito anteriormente, la concentración adsorbida puede ser relacionada con la concentración del agua según la ley de Henry:

$$\frac{\partial C_s}{\partial C_m} = K_d \quad (\text{Ec. 4})$$

donde  $K_d$  es el coeficiente de distribución, que relaciona la concentración de contaminante adsorbida  $C_s$  con la concentración de contaminante en el agua  $C_m$ .

Para una isoterma de adsorción constante, la velocidad relativa de un soluto se puede expresar como:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot K_d} \quad (\text{Ec. 5})$$

y cuando el proceso de adsorción se describe mediante la isoterma de Freundlich como:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{\theta} \cdot K \cdot C_m^{(n-1)}} \quad (\text{Ec. 6})$$

De este modo, la velocidad relativa de un metal en el suelo se puede estimar a partir de los valores  $\rho$ ,  $\theta$  y  $C_m$ , correspondientes al suelo y soluto considerados, y de los coeficientes de adsorción obtenidos a partir de las experiencias realizadas en batch (en equilibrio).

Básicamente, las ecuaciones 5 y 6 expresan la velocidad relativa del soluto en los poros del suelo, que para condiciones de flujo saturado es igual a la velocidad de Darcy relativa del soluto. Sin embargo, para condiciones de flujo no saturado dichas ecuaciones muestran que la velocidad relativa decrece cuando disminuye el contenido de agua. Esto está de acuerdo con el hecho de que la migración relativa del soluto depende de la relación de masa entre el suelo y el soluto y, que un contenido en agua reducido, para un flujo de agua fijo, da como resultado un incremento en la velocidad del agua en los poros (Christensen, 1985 a).

Sin embargo, las ecuaciones 5 y 6 tienen limitaciones debido a la intermitencia de la infiltración natural en el suelo, que provoca variaciones continuas en el contenido de agua en los poros y en la velocidad de la misma, y a que los coeficientes de adsorción se han calculado a partir de experiencias en batch, que suponen una situación de equilibrio que no ocurre en condiciones reales en la zona no saturada. Así mismo, tampoco se tiene en cuenta el transporte de los metales unidos a coloides como, por ejemplo, ácidos húmicos y fúlvicos (Waber *et al.*, 1990).

## Experiencias realizadas

### Toma de muestras

El muestreo se ha realizado en una parcela experimental situada en las inmediaciones de la estación depuradora de Castellón, a unos 2 Km de la ciudad; la parcela ha sido regada periódicamente con agua subterránea procedente de un pozo de las inmediaciones. Las muestras se han tomado en un mismo punto a tres profundidades distintas.

Para la toma de la muestra más superficial se han quitado las hierbas y la capa más superficial de suelo, que pudiera contener algún resto orgánico o inorgánico, y se ha procedido al muestreo a una profundidad aproximada de 5-10 cm. Las otras dos muestras se han tomado a profundidades de 100-125 cm y 175-220 cm, respectivamente. Los suelos se han recogido en bolsas de plástico y se han trasladado al laboratorio inmediatamente después del muestreo.

Una vez en el laboratorio, las muestras se han extendido sobre bandejas de polietileno y se han dejado secar a temperatura ambiente un mínimo de dos

días. Una vez secas las muestras, se han separado las piedras, se han roto los agregados con un rodillo de madera, se han tamizado a 2 mm con un tamiz de nylon con soporte de madera y se han guardado en frascos de polietileno a 4°C hasta el momento de realizarse las experiencias.

### **Características físico-químicas de los suelos**

Los resultados obtenidos en el análisis de las muestras de suelo se presentan en la tabla 1.

Como se puede observar, el pH de los suelos determinado utilizando agua destilada como disperante es básico en todos los casos ( $\text{pH} > 8.3$ ) con valores muy similares, aunque se da un ligero aumento con la profundidad. Los valores determinados en disolución de KCl 1M son ligeramente inferiores.

En cuanto al contenido en materia orgánica, el porcentaje correspondiente a la muestra superficial es alto, valor que disminuye bruscamente con la profundidad.

Por lo que se refiere a la textura, la fracción más fina (arcilla) presenta un alto porcentaje en la zona superficial, que va disminuyendo al aumentar la profundidad. Por el contrario, la fracción más gruesa (limo y arena) aumenta con la profundidad hasta llegar a alcanzar un valor superior al 90 % en la zona comprendida entre 175 y 220 cm.

En trabajos anteriores (Esteller, 1994) se han determinado parámetros hidrodinámicos tales como porosidad eficaz, retención específica y porosidad total, aplicando el método de correlación granulométrica (Johnson, 1967). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

*Tabla 1. Características físico-químicas de los suelos*

	Suelo 5-10 cm	Suelo 100-125 cm	Suelo 175-220 cm
pH (agua)	8.35	8.63	8.67
pH (KCl)	7.84	7.96	8.04
% M.O. total	2.86	0.31	0.15
% Arcilla	24	18	2
% Limo	26	33	32
% Arena	50	49	65
Textura (USDA)	Franco-arcillo-arenosa	Franca	Franco-arenosa

Tabla 2. Parámetros hidrodinámicos de las muestras de suelo a diferentes profundidades

Profundidad (cm)	Retención específica	Porosidad eficaz	Porosidad total
5-10 cm	50.2	7.00	57.2
100-125 cm	42.7	11.0	53.7
175-220 cm	16.4	25.0	41.4

### Metodología

Las experiencias diseñadas para obtener las isothermas de adsorción para un suelo determinado utilizan, normalmente, una suspensión del suelo: a cantidades crecientes de la concentración de la especie química en la disolución, se estudia la cantidad de la misma adsorbida por las partículas sólidas del suelo una vez se alcanza el equilibrio.

En el presente estudio las experiencias se han llevado a cabo aplicando técnicas "en batch" a suspensiones de suelo, que se basan en la utilización de distintos lotes de disolución-suelo, agitación vigorosa y centrifugación (Kookana, 1989). Las experiencias se han realizado por duplicado y a una temperatura de  $22 \pm 2$  °C. Las suspensiones de suelo se han obtenido por agitación del mismo con disoluciones del metal en  $\text{CaCl}_2$  0.0005 M y 0.005 M, con una relación suelo/disolución 1/5.

Se ha utilizado una disolución de  $\text{CaCl}_2$ , ya que además de considerarlo representativo de la disolución de suelo se han encontrado en la bibliografía numerosos estudios de adsorción de metales en suelos llevados a cabo utilizando dicha disolución (Christensen, 1984 a; 1984 b; 1985a; 1985 b; 1987 a; 1987 b; 1989 ; Gerritse y Van Driel; 1984; Fuller y Davies, 1987; Gerritse *et al.*; 1992). Por otro lado, se han tomado dos concentraciones distintas de  $\text{CaCl}_2$  para estudiar el efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción.

El procedimiento utilizado ha sido el siguiente: se toman frascos de polietileno de boca ancha con capacidad de 250 ml, se introducen 10 g de suelo y se añaden a cada uno de ellos 50 ml de disolución de  $\text{CaCl}_2$  en concentraciones crecientes de metal (cada frasco contiene una concentración diferente) que van de 0 a 50 mg/l ( $C_0$ ). Se agitan a 200 rpm en un agitador orbital durante 24 horas, tras las cuales se centrifuga la suspensión resultante. Se decanta el líquido sobrenadante y se filtra utilizando filtros de nylon 45 sobre soporte de polipropileno de 25 mm. El filtrado se separa en dos partes; en una de ellas se mide el pH de la disolución y en la otra se procede al análisis del metal. Cuando la muestra no se analiza inmediatamente, se guarda en frascos de polietileno a 4°C hasta el momento de su análisis, que se realizará en el menor tiempo posible. Los valores obtenidos en los análisis corresponden a la concentración de metal en disolución en equilibrio ( $C_m$ ).

También se determina la concentración de metal obtenida al agitar el suelo con  $\text{CaCl}_2$ , sin adición de metal. Dicho valor se denomina  $C_m^0$  y corresponde a la concentración de metal presente en el blanco.

Por otro lado, es necesario determinar la concentración inicial de metal en el suelo; para ello, se toman 10 g de suelo, se agitan durante 24 horas con 50 ml de ácido clorhídrico al 25% y se procede como se ha indicado en el epígrafe anterior. Los valores obtenidos en el análisis del metal presente en la disolución clorhídrica resultante, multiplicados por la relación volumen de reactivo/peso de suelo (50/10), serán los correspondientes a la concentración del metal que se encuentra en el suelo inicialmente ( $C_s^0$ ).

Los análisis se han realizado por espectrofotometría de absorción atómica con llama aire-acetileno. Cuando la señal ha sido insuficiente, se ha utilizado cámara de grafito.

### **Cálculos para la obtención de las isotermas**

Los parámetros que intervienen en la obtención de la isotermas de adsorción y el cálculo de las constantes de adsorción son los siguientes:

$C_0$ : concentración de metal añadida al suelo en forma de disolución de  $\text{CaCl}_2$ . Se expresa en  $\mu\text{g/l}$ .

$C_m^0$ : concentración de metal en el blanco de  $\text{CaCl}_2$ . Se expresa en  $\mu\text{g/l}$ .

$C_m$ : concentración del metal presente en la disolución tras agitación con el suelo hasta alcanzar el equilibrio. Se expresa en  $\mu\text{g/l}$ .

$\Delta C_m$ : incremento de la concentración del metal en la disolución. Se expresa en  $\mu\text{g/l}$  y se calcula por la diferencia:

$$\Delta C_m = C_m - C_m^0$$

$C_s^0$ : concentración de metal presente inicialmente en el suelo. Se expresa en  $\mu\text{g/kg}$ .

$\Delta C_s$ : incremento de la concentración del metal en el suelo. Se expresa en  $\mu\text{g/kg}$  y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta C_s = \frac{\text{Vol}_{\text{disolución}} \cdot (C_0 - \Delta C_m)}{\text{Peso}_{\text{suelo}}}$$

$C_s$ : concentración total de metal en el suelo. Se expresa en  $\mu\text{g/kg}$  y se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$C_s = \Delta C_s + C_s^0$$

Una vez calculadas las diferentes concentraciones indicadas ( $C_s$  y  $C_m$ ), se ajustan los valores experimentales mediante análisis de regresión, para obtener los parámetros correspondientes a las isotermas estudiadas. Para ello, el análisis de regresión lineal a una recta ( $y=ax+b$ ) se ha realizado utilizando las funciones estadísticas incluidas en el programa EXCEL 4.0. La bondad del método se comprueba por ANOVA y el criterio para la significación estadística



en los tests realizados es de  $\alpha < 0.05$ , lo que indica un nivel de significación superior al 95%.

### Resultados y discusión de las experiencias de adsorción

Los resultados obtenidos para Cd a partir de las experiencias en batch con disoluciones de  $\text{CaCl}_2$  0.0005 y 0.005 M se muestran en la tablas 3 y 4. A partir de los datos obtenidos se ha representado gráficamente la concentración de metal adsorbida por el suelo ( $C_s$ ) frente a la concentración en disolución en equilibrio ( $C_m$ ), obteniendo la forma general de las isothermas de adsorción para el Cd en los diferentes suelos (figura 1).

En la figura 1 se observa que el Cd no sigue un proceso de adsorción constante en los suelos estudiados, por ello se recurre al uso de la ecuación de Freundlich para comprobar si se obtienen unas isothermas que sean más adecuadas para describir la distribución del metal entre el suelo y la disolución.

La ecuación general de la isoterma de Freundlich es  $C_s = KC_m^n$ , donde  $C_s$  es la concentración adsorbida,  $C_m$  es la concentración en equilibrio de la disolución,  $K$  es la constante de adsorción y  $n$  otra constante con un valor entre 0 y 1 (Yong *et al.*, 1992).

Tabla 3. Resultados obtenidos para el Cd a partir de las experiencias en batch en  $\text{CaCl}_2$  0.0005 M

	$C_s^0$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$C_0$ ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	$C_m$ ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	$\Delta C_m$ ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	$\Delta C_s$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$C_s$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Suelo 5-10 cm	1540	0	0.50 *	0	0	1540
		1000	1.82	1.32	4990	6530
		5000	9.55	9.05	24900	26900
		50000	227	226	249000	250000
Suelo 100-125 cm	1470	0	0.41 *	0	0	1470
		1000	0.56	0.15	5000	6470
		5000	3.59	3.18	25000	26400
		50000	95.1	94.7	249000	251000
Suelo 175-220 cm	1440	0	0.23 *	0	0	1440
		1000	1.21	0.98	4990	6430
		5000	6.42	6.19	25000	26400
		50000	143	143	249000	251000

\* Valores correspondientes a  $C_m$

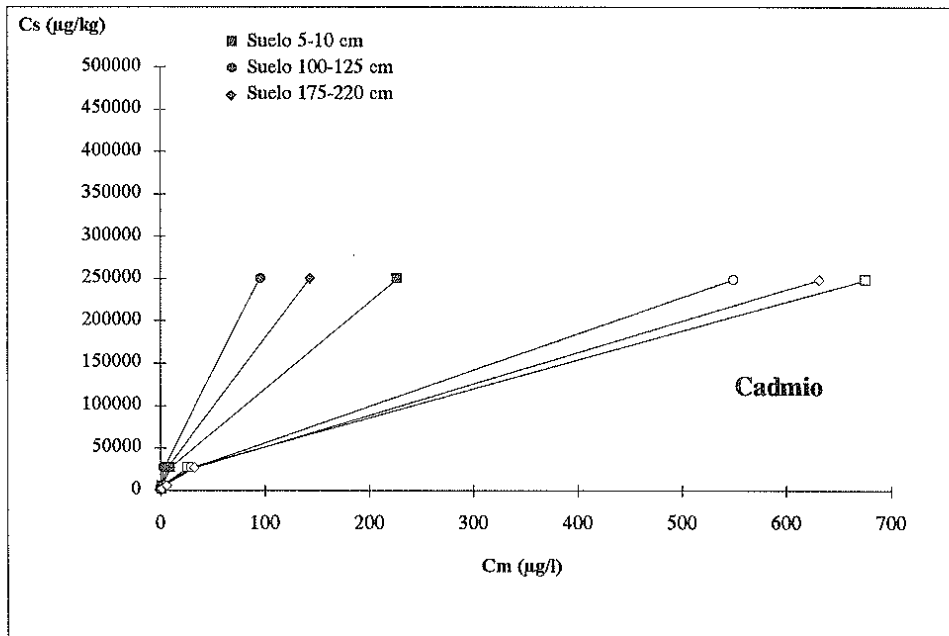
Tabla 4. Resultados obtenidos para el Cd a partir de las experiencias en batch en  $\text{CaCl}_2$  0.005 M

	$C_s^0$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$C_0$ ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	$C_m$ ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	$\Delta C_m$ ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	$\Delta C_s$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	$C_s$ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Suelo 5-10 cm	1540	0	1.46 *	0	0	1540
		1000	2.72	1.26	4990	6530
		5000	26.3	24.8	24900	26400
		50000	676	674	247000	248000
Suelo 100-125 cm	1470	0	1.70 *	0	0	1470
		1000	2.51	0.81	4990	6460
		5000	30.1	28.4	24900	26300
		50000	550	548	247000	249000
Suelo 175-220 cm	1440	0	1.70 *	0	0	1440
		1000	5.38	3.68	4980	6420
		5000	32.0	30.3	24800	26300
		50000	631	629	247000	248000

\* Valores correspondientes a  $C_m^0$

La forma lineal de la ecuación es:  $\log C_s = \log K + n \log C_m$

Para  $C_m = 1$ , el valor de la constante de adsorción K corresponde al corte de la línea obtenida en la representación gráfica ( $\log C_s$  frente a  $\log C_m$ ) con el eje de ordenadas. A la constante obtenida experimentalmente de este modo se le denomina K'. Dicho valor se calcula independientemente del valor de n, lo cual puede dar lugar a dificultades a la hora de hacer comparaciones entre diferentes estudios.



Los símbolos rellenos y vacíos corresponden a los resultados obtenidos a partir de las experiencias en batch realizadas con  $\text{CaCl}_2$  0.0005 M y  $\text{CaCl}_2$  0.005 M respectivamente

Figura 1. Isotermas obtenidas al representar la concentración de Cd adsorbida ( $C_s$ ) frente a la concentración presente en la disolución ( $C_m$ )

Se han representado las isotermas (figura 2) para los tres suelos y para las dos concentraciones de  $\text{CaCl}_2$  a las que se realizan las experiencias, efectuándose el análisis de regresión lineal de las rectas obtenidas. En la tabla 5 se presentan los datos de la regresión ( $r$  y  $\alpha$ ) de dichas isotermas, el valor de la  $n$  de Freundlich (calculado a partir de la pendiente de las líneas obtenidas) y los coeficientes de adsorción de Freundlich  $K'$  (calculados a partir de una concentración de metal en disolución de  $1 \mu\text{g/l}$ ).

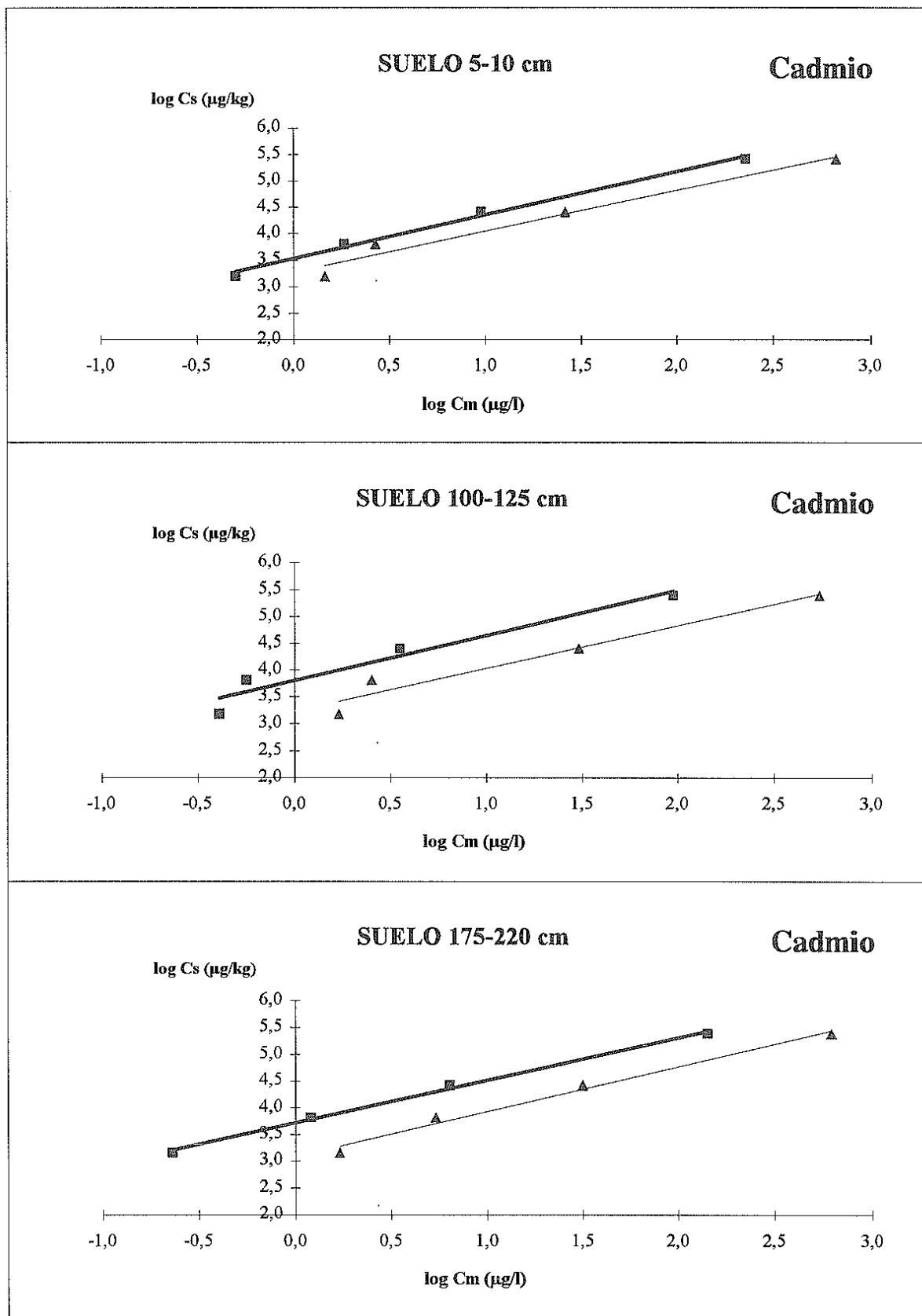
Tabla 5. Regresión lineal de las isotermas de Freundlich y de los coeficientes de Freundlich para el Cd

	<u>Ca Cl<sub>2</sub> 0.0005 M</u>			<u>Ca Cl<sub>2</sub> 0.005 M</u>		
	Suelo 5-10 cm	Suelo 100-125 cm	Suelo 175-220 cm	Suelo 5-10 cm	Suelo 100-125 cm	Suelo 175-220 cm
$r$	0.99	0.97	0.99	0.98	0.98	0.99
$\alpha$	<0.01	0.03	<0.01	0.02	0.03	0.01
$n$	0.81	0.85	0.80	0.77	0.80	0.84
$K'$	3400	5300	6300	1900	1700	1200

La  $K'$  se expresa en  $\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}\right) \cdot \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}\right)^{-n}$

En la tabla 5 se puede observar que los valores de  $n$  de Freundlich son en todos los casos  $<1$  y muy próximos a la unidad; los valores de los coeficientes de regresión lineal ( $r$ ) son siempre superiores a 0.90, con niveles de significación superior al 95% en todos los casos. Todo ello demuestra que los datos experimentales, obtenidos para el proceso de adsorción de Cd en los suelos estudiados, se ajustan bastante bien a la isoterma de Freundlich y que el coeficiente de adsorción de Freundlich  $K'$  (calculado a partir de una concentración de metal en disolución de  $1 \mu\text{g/l}$ ) es válido para describir la distribución del metal entre la disolución y el suelo.

En las tablas 3 y 4, que muestran los resultados obtenidos en las experiencias en batch, se observa que los valores de  $\Delta C_m$  son mayores para las experiencias realizadas con  $\text{CaCl}_2$  0.005 M que con  $\text{CaCl}_2$  0.0005 M; sin embargo, los valores de  $\Delta C_s$  son prácticamente iguales para las experiencias realizadas a las dos concentraciones de  $\text{CaCl}_2$ . Ello indica que al aumentar la fuerza iónica del medio en el que se trabaja (aumento de concentración de  $\text{CaCl}_2$ ) aumenta también la cantidad de metal que queda en disolución ( $C_m$ ), es decir, disminuye la cantidad de metal adsorbido por el suelo. Esta afirmación se ve confirmada por los valores de los coeficientes de adsorción ( $K'$ ) que son menores en las experiencias realizadas con  $\text{CaCl}_2$  0.005 M que con las realizadas con  $\text{CaCl}_2$  0.0005 M (tabla 5).



Los símbolos  $\blacksquare$  y  $\blacktriangle$  corresponden a los valores experimentales obtenidos a partir de las experiencias en batch realizadas con  $\text{CaCl}_2$   $0.0005 \text{ M}$  y  $0.005 \text{ M}$  respectivamente

Figura 2. Isothermas de Freundlich para el Cd en los suelos estudiados

Este efecto puede ser debido a una combinación de factores, tales como la formación de complejos con el cloruro, que aumenta al hacerlo la concentración de  $\text{Cl}^-$ , y la competición entre el  $\text{Ca}^{+2}$  y el  $\text{Cd}^{+2}$  por los puntos activos de adsorción (Brehler *et al.*, 1970; Christensen, 1984; Fergusson, 1991).

Una vez determinados los valores de la  $n$  de Freundlich y del coeficiente de adsorción ( $K'$ ) para Cd y, teniendo en cuenta que los suelos estudiados tienen una densidad aproximada de  $1.2 \text{ g/cm}^3$  y un contenido medio de humedad del 20% V/V ( $0.2 \text{ ml/cm}^3$ ), se puede calcular la velocidad relativa del metal con respecto a la del agua aplicando la ecuación 6, aunque hay que tener en cuenta las limitaciones que ésta presenta y que ya han sido mencionadas anteriormente.

Para el cálculo de las velocidades relativas se han considerado, por un lado, los valores de los coeficientes de adsorción  $K'$  y de la concentración del metal en disolución  $C_m$ , obtenidos a partir de las experiencias en batch realizadas con  $\text{CaCl}_2$  0.0005 M y, por otro, los obtenidos en las experiencias realizadas con  $\text{CaCl}_2$  0.005 M.

Para el Cd, los valores obtenidos para la velocidad relativa son muy bajos, del orden de 100 veces inferiores a los indicados por Christensen (1985 a). La relación  $v/v_0$  disminuye con la profundidad para la disolución de suelo en  $\text{CaCl}_2$  0.0005 M, lo cual indica que en el suelo superficial el Cd es más móvil que en los suelos más profundos; por el contrario, cuando se utiliza la disolución más concentrada de  $\text{CaCl}_2$ , la velocidad relativa del Cd permanece constante con la profundidad. Las velocidades relativas son siempre mayores cuando las experiencias se realizan con la disolución de  $\text{CaCl}_2$  más concentrada, lo que ya cabía esperar, pues como se ha indicado anteriormente, los coeficientes de adsorción son menores debido a la competición del  $\text{Cd}^{2+}$  con el  $\text{Ca}^{2+}$  por los puntos activos de adsorción (Christensen (1984 a) observó que un incremento en la concentración de Ca de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  M puede reducir la adsorción del Cd en 1/3 aproximadamente) y, por otro lado, a que en presencia de altos contenidos en cloruro, se pueden formar diferentes especies de complejas, aumentando la solubilidad de los compuestos de Cd y provocando un incremento de la movilidad del metal (Fergusson, 1991; Stoeppler, 1991; De Haan y Zwerman, 1991). Por otro lado, se aprecia un cierto aumento de la velocidad al aumentar la concentración del metal en disolución.

Una vez estimado el valor de la velocidad relativa del metal en el suelo y conociendo la velocidad de flujo del agua ( $v_0$ ) se puede calcular aproximadamente la velocidad real de migración. El valor medio de la velocidad de infiltración de agua a través de la zona no saturada en la zona de estudio es de unos 1.8 cm/día, obtenido como valor medio a partir de los valores determinados en distintos niveles de suelo mediante una experiencia con trazador (KBr) (Esteller, 1994):

- 3.2 cm/día para suelos con 26% de arcilla, 23% de limo y 51% arena
- 0.6 cm/día para suelos con 19% de arcilla, 34% de limo y 47% de arena
- 1.6 cm/día para suelos con 2% de arcilla, 45% de limo y 53% de arena

Considerando que los valores de la velocidad de migración de Cd, relativa a la del agua, en los suelos considerados es siempre inferior al 0.04 % se obtiene que la velocidad real de dicho elemento a través de la zona no saturada es inferior a 0.3 cm/año:

$$\frac{v}{v_0} < 0.0004 \longrightarrow \frac{v}{1.8 \frac{\text{cm}}{\text{día}}} < 0.0004 \longrightarrow v < 0.0007 \frac{\text{cm}}{\text{día}} = 0.3 \frac{\text{cm}}{\text{año}}$$

La baja velocidad de migración que muestran el Cd en los suelos estudiados podría ser debida a que en su movimiento a través del perfil estudiado interviniese el transporte coloidal, ya que se ha comprobado que, aunque en los acuíferos heterogéneos el transporte de los metales por los coloides juega un papel minoritario, en otros entornos la unión de los metales a los coloides puede influir notablemente en el transporte de estos contaminantes a través del suelo (Waber, 1990).

## Referencias

- APPELO, C.A.J. and POSTMA, D. (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam. 536 pp.
- BREHLER, B.; WAKITA, H.; SCHMITT, R.A. (1970). Cadmium. In: *Wedepohl, K.H., (ed.). Handbook of Geochemistry, 1. Cadmium. Chap. 48. Springer-Verlag, Berlin.*
- CHRISTENSEN, T.H.; (1984 a). Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Water, Air, and Soil Pollution*, 21: 105-114.
- CHRISTENSEN, T.H.; (1984 b). Cadmium soil sorption at low concentrations: II. Reversibility, effect of changes in solute composition, and effect of soil aging. *Water, Air, and Soil Pollution*, 21: 115-125.
- CHRISTENSEN, T.H. (1985 a). Cadmium soil sorption at low concentrations: III. Prediction and Observation of Mobility. *Water, Air, and Soil Pollution*, 26: 255-264.
- CHRISTENSEN, T.H. (1985 b). Cadmium soil sorption at low concentrations: IV. Effect of waste leachates on distribution coefficients. *Water, Air, and Soil Pollution*, 26: 265-274.
- CHRISTENSEN, T.H. (1987 a). Cadmium soil sorption at low concentrations: V Evidence of competition by other heavy metals. *Water, Air, and Soil Pollution*, 34: 293-303.
- CHRISTENSEN, T.H. (1987 b). Cadmium soil sorption at low concentrations: VI. A model for Zn competition. *Water, Air, and Soil Pollution*, 34: 305-314.
- CHRISTENSEN, T.H. (1989). Cadmium soil sorption at low concentrations: VIII. Correlation with soil parameters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 44: 71-82.
- DE HAAN, F.A.M. and ZWERMAN, P.J. (1991). Pollution of soil. *En: Soil Chemistry. A: Basic elements. Bolt, G.H. and Bruggenwert, M.G.M. (eds). Elsevier Science Publishers, Netherlands. p.p.: 192-263.*

- ESTELLER, V. (1994). Consideraciones sobre el aprovechamiento de los recursos hídricos en la Plana de Castellón. Utilización de aguas residuales para riego. *Tesis Doctoral. Universidad de Granada.*
- FERGUSON, J.E. (1991). The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. *Pergamon Press, Oxford* 614 p..
- FULLER, C.C. and DAVIES, J.A. (1987). Processes and kinetics of Cd<sup>2+</sup> sorption by a calcareous aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol.51: 1491-1502.
- GERRITSE, R. G. (1993). Prediction of travel times of phosphate in soils at a disposal site for wastewater. *Wat. Res.* Vol. 27, No.2: 263-267.
- GERRITSE, R. G. (1995). Effect of Reaction rate on leaching of phosphate through sandy soils of western Australia. *Aust. J. Soil. Res.*, 33: 211-219.
- GERRITSE, R.G, VRIESEMA, R., DALENBERG, J.W.; DE ROSS, H.P. (1982). Effect of Sewage Sludge on Trace Elements Mobility in Soils. *J. Environ. Qual.*, Vol.11, no 3.: 359-364.
- GERRITSE, R.G. and VAN DRIEL, W. (1984). The Relationship Between Adsorption of Trace Metals, Organic Matter, and pH in Temperate Soils. *J. Environ. Qual.*, Vol. 13, no 2.: 197-204.
- GERRITSE, R. G.; ADENEY, J.A.; BAIRD, G.; COLQUHOUN, I. (1992). The reaction of copper ions and hypochlorite with minesite soils in relation to fungicidal activity. *Aust. J. Soil Res.*, 30: 723-735.
- KOOKANA, R.S. (1989). Equilibrium and kinetic aspects of sorption-desorption and mobility of pesticides in soils. *Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. University of Western Australia.*
- KOOKANA, R.S.; GERRITSE, R. G. and AYLMOORE, L.A.G. (1992). A method for studying nonequilibrium sorption during transport of pesticides in soils. *Soil Science*, Vol.154, No.5: 344-349.
- JOHNSON, A.T. (1967). Specific yield: compilation specific yield for various materials. *US. Geological Survey. Water Supply Paper 1662-D. En: Custodio, E y Llamas M.R. 1983. Hidrología subterránea. De. Omega. Barcelona*
- SALOMONS, W. and FÖRSTNER U. (1984). Metals in the Hydrocycle. *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.* 349 p.
- SCHMITT, H.W. and STICHER, H. (1991). Heavy Metal Compounds in the Soil. *En: Metals and Their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance. Merian, E. (ed.). VCH, Weinheim.* pp.: 311-332.
- STOEPLER, M. (1991). Cadmium. *In: Merian, E. (ed.). Metals and Their Compounds in the Environment. 1. VCH, Weinheim.* p.: 803-85
- WABER, U.E.; LIENERT, C.; VON GUNTEN, H. R. (1990). Colloid-related infiltration of trace metals from a river shallow groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6: 251-265.
- YONG, R.N.; MOHAMED A.M.O.; WARKENTIN B.P. (1992). Principles of Contaminant Transport in Soils. *Elsevier, Amsterdam.* 327 p.

