

## **CINÉTICA DE RETENCIÓN DEL Cd EN UN SUELO CALCAREO Y EN UN LODO DE DEPURADORA: MODELIZACIÓN NO LINEAL**

R. MORAL\*, J. MORENO-CASELLES\*, A. PÉREZ-ESPINOSA\*, M.D. PÉREZ-MURCIA\*, I. GÓMEZ\*\* y J. MATAIX\*\*

\* Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, EPS-Orihuela, Ctra Beniel Km 3.2, 03312-Orihuela (Alicante), Spain.

\*\* Departamento de Agroquímica, Universidad de Alicante, Spain.

**Abstract:** The purpose of this study was to quantify the retention of Cd as a function of interaction time for a calcareous soil (mollisol calcic Haploxeroll) and a sewage sludge. Retention of Cd was quantified using a kinetic method. A theoretical model was developed to fit the experimental results. The proposed model consists of one concurrent, reversible nonlinear reaction and a concurrent irreversible first order reaction. This model is a modification of Amacher et al. (1988) retention kinetic model for Cr and Cd. The nature of the calcareous soil seem to induce a high kinetic order parameter with high contribution of irreversible fixation of Cd. However, sorption of Cd in sewage sludge was weak and with a high degree of reversibility.

**Keywords:** Cadmium, calcareous soil, kinetic retention, sewage sludge

**Resumen:** El objetivo de este estudio es la cuantificación de la retención de Cd en un suelo calcáreo (mollisol calcic Haploxeroll) y en un lodo de depuradora en función del tiempo de interacción entre éstos y disoluciones de diferentes concentraciones de Cd. La retención del Cd fue cuantificada usando un método cinético. Se desarrolló un modelo teórico para simular los resultados experimentales obtenidos. Este modelo consiste en una reacción concurrente reversible no lineal y una reacción irreversible de primer orden. Es una modificación del propuesto por Amacher et al (1988) para modelizar el comportamiento cinético a nivel sortivo del Cr y Cd. Las características del suelo calcáreo utilizado parecen condicionar un alto valor en el orden cinético de reacción así como un alto grado de fijación irreversible del Cd. La sorción del Cd en el lodo parece producirse de forma débil y con un alto grado de reversibilidad.

**Palabras clave:** Cadmio, suelo calizo, cinética de retención, lodo de depuradora

### **INTRODUCCION**

El incremento en la aplicación de sales inorgánicas y materiales residuales como lodos de depuradora puede llegar a ser un problema

grave para los suelos agrícolas (Jackson and Alloway, 1992) debido a que incrementan la entrada de elementos como Ni, Cd y otros metales pesados en los sistemas agrícolas (Navarro et al., 1993). El Cadmio, dentro de ese

grupo de metales pesados, es uno de los más peligrosos debido a su alta movilidad y a las pequeñas concentraciones a las que comienzan a manifestarse sus efectos sobre la salud humana.

Por tanto, la dinámica de estos solutos inorgánicos en el suelo es una cuestión de gran interés medioambiental. Los modelos teóricos utilizados para predecir el comportamiento de estas especies en el suelo han de incluir reacciones del soluto que incidan especialmente en los procesos de retención y liberación de estas especies en las superficies del suelo. En nuestro trabajo, se ha utilizado como base de partida un modelo multireactivo no lineal propuesto por Amacher et al. (1988) para describir la dinámica del cadmio en el suelo y en el lodo de depuradora.

## MATERIAL Y MÉTODOS

Se utilizaron un suelo y un lodo de depuradora como materiales para los ensayos cinéticos. El suelo era un mollisol (calcic Haploxeroll) procedente de Elche (Alicante). El lodo de depuradora procede de la estación depuradora de aguas residuales de Benidorm (Alicante). En la Tabla 1 se muestra la caracterización del suelo, para la fracción menor de 2 mm de diámetro, y del lodo de depuradora.

Los experimentos cinéticos de retención fueron desarrollados mediante interacción entre 0.4000 g de suelo o lodo de depuradora y 40.0 mL de disoluciones de diferentes concentraciones en Cd ( $C_0 = 20, 40, 60, 80$  y  $100$  mg Cd/L) haciendo uso de un agitador GFL mod. D 3006 Burgwedel-1 a 120 rpm y 20 °C. Se recogieron muestras a diferentes tiempos de interacción (5, 15, 30, 45, 60, 120, 360, 1440, 2880 y 4320 min.). Después de cada tiempo de interacción, la suspensión se centrifugó a 7000 rpm durante 3 minutos con una centrifuga Sigma 4K10 a 20 °C. El contenido de Cd en el sobrenadante se analizó por espectroscopía de absorción atómica (Perkin-Elmer 2100 HGA 700). Cada interacción es la media de cuatro

replicaciones. El Cd adsorbido se calculó como la diferencia entre el contenido presente en la disolución inicial y el determinado para cada tiempo de interacción en la muestras.

### Modelo teórico

El modelo teórico que se utilizó para el establecimiento de la cinética de retención/adsorción en los dos sustratos se basa en una modificación del modelo multireactivo propuesto por Amacher et al. (1988) cuyo diagrama se observa en la Figura 1.

En este modelo teórico se asume que el soluto, en nuestro caso cadmio, está presente en el suelo en fase líquida en la disolución del suelo (C) y en tres fases que representan al soluto retenido por el suelo ( $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_{irr}$ ) donde C y S se expresan en mg/L y mg/Kg respectivamente. Los procesos de retención/liberación se representan por dos reacciones reversibles y una irreversible. El soluto en la disolución del suelo se supone que reacciona rápida y reversiblemente con  $S_1$ , lenta y reversiblemente con  $S_2$  e irreversiblemente con  $S_{irr}$ .

La reacción entre C y  $S_1$  se puede expresar por:

$$\rho \left( \frac{\partial S_1}{\partial t} \right) = \Theta k_1 C^n - \rho k_2 S_1$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes directa e inversa ( $\text{min}^{-1}$ ),  $\rho$  es la densidad del suelo ( $\text{Mg m}^{-3}$ ) y  $\Theta$  el contenido de agua ( $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ ). El parámetro n es el orden de la reacción.

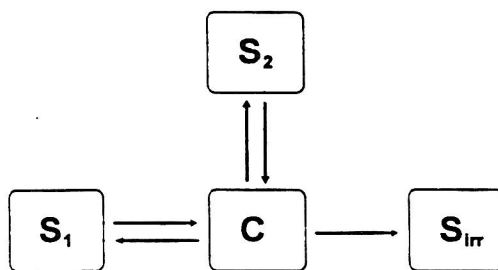


Figura 1. Esquema del modelo cinético propuesto.

Tabla 1. Características del suelo y del lodo de depuradora.

Propiedad		suelo <sup>a</sup>	lodo <sup>b</sup>
pH (1/5 extracto acuoso)		7.7	6.2
C.E. (1/5 extracto acuoso)	μS/cm	453	5510
Arena	%	42	--
Limo	%	30	--
Arcilla	%	28	--
CaCO <sub>3</sub> total eq.	%	62	--
CaCO <sub>3</sub> activo eq.	%	15.3	--
Materia orgánica oxidable	%	2.45	57
N - Kjeldahl	g/Kg	1.4	30
P	g/Kg	0.036	17
K	g/Kg	0.29	1.7
Ca	g/Kg	5.31	66
Mg	g/Kg	0.64	7
Na	g/Kg	0.53	0.04
Fe	mg/Kg	1.8	2300
Cu	mg/Kg	3.5	270
Mn	mg/Kg	3	123
Zn	mg/Kg	7.8	235
Cd	mg/Kg	nd	0.5

nd: Contenido de Cd por debajo de nivel de detección en EAA-cámara de grafito.

a - K, Ca, Mg y Na determinado en extracto de acetato amónico 1N y Fe, Mn, Cu, Zn y Cd determinado en extracto mediante disolución de Lindsay-Norwell.

b - Composición elemental determinada mediante digestión nítrica de la muestra en microondas.

La reacción entre C y S<sub>2</sub> se puede expresar por:

$$\rho(\partial S_2 / \partial t) = \Theta k_3 C^m - \rho k_4 S_2$$

donde k<sub>3</sub> y k<sub>4</sub> son las constantes directa e inversa (min<sup>-1</sup>), y el parámetro m es el orden de la reacción. La reacción entre C y S<sub>2</sub> es similar a la reacción entre C y S<sub>1</sub>, salvo por el hecho de que las magnitudes de las constantes k<sub>3</sub> y k<sub>4</sub> son menores que k<sub>1</sub> y k<sub>2</sub>, debido a que se considera la ecuación C-S<sub>2</sub> reversible pero más lenta que la establecida entre C y S<sub>1</sub>. Los órdenes de reacción n y m no necesitan ser iguales.

La reacción entre C y S<sub>irr</sub> se puede representar por:

$$\rho(\partial S_{irr} / \partial t) = \Theta k_{irr} C$$

donde k<sub>irr</sub> es la constante de la retención irreversible (min<sup>-1</sup>), por tanto S<sub>irr</sub> representa el término de retención irreversible.

La optimización se realizó mediante el método Simplex flexible (Himmelblau, 1968)

con integración por el método de Runge-Kutta de 4º orden.

La función objetivo (F.O.) se definió como sigue:

$$FO = \sum \left( \frac{x_{exp} - x_{cal}}{x_{exp} + x_{cal}} \right)^2$$

Se estableció el coeficiente de variación (C.V.) expresado como porcentaje definido como:

$$CV = \sqrt{\frac{\sum (x_{exp} - x_{cal})^2}{N - P}} \cdot \frac{100}{\bar{x}_{exp}}$$

donde N es el número de puntos experimentales y P el número de parámetros.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 2 y 3 se representan las

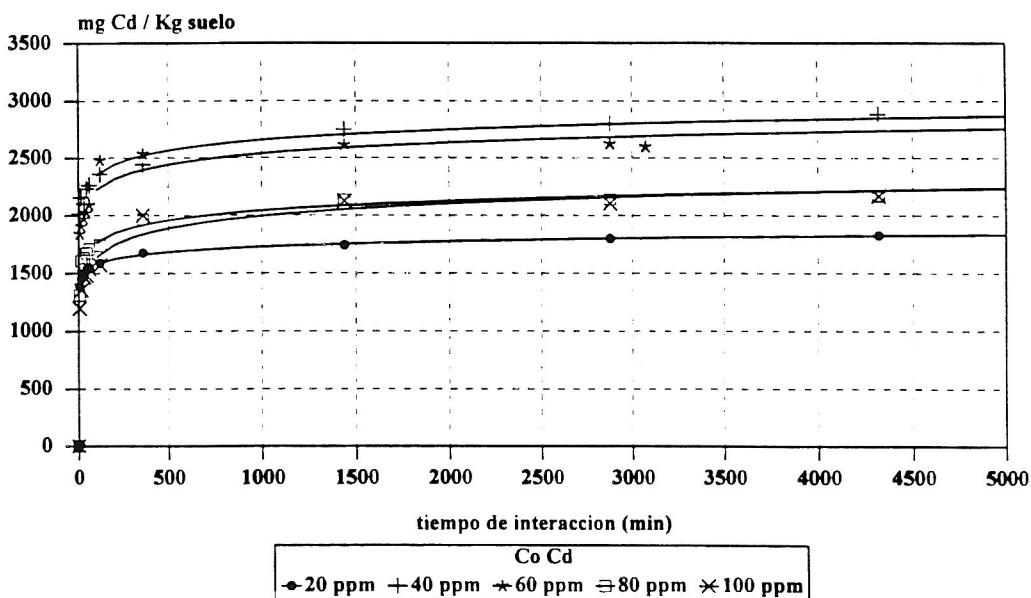


Figura 2. Cinética de retención de Cd en el suelo.

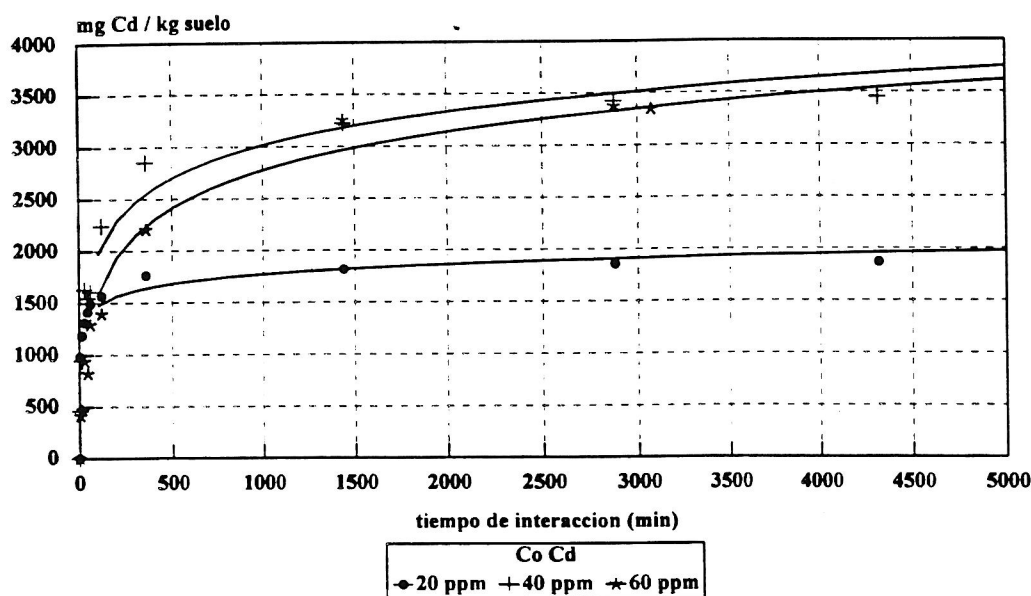


Figura 3. Cinética de retención del Cd en el lodo de depuradora

isotermas cinéticas de retención de Cd experimentales obtenidas para el suelo y el lodo de depuradora respectivamente. Se observa una alta tasa de retención del Cd para el suelo, independientemente de la concentración inicial de la disolución de interacción. Para el lodo de depuradora, se muestra un proceso menos rápido respecto a la sorción del contaminante.

De la aplicación del modelo teórico propuesto (Figura 1), se obtuvieron los valores de los diferentes parámetros cinéticos en una primera aproximación. Se observó que las constantes cinéticas correspondientes a la interacción entre  $C$  y  $S_2$ ,  $k_3$  y  $k_4$ , poseían un orden de magnitud mucho menor que  $k_1$ ,  $k_2$  o  $k_{irr}$  para todas las concentraciones iniciales de Cd tanto para el suelo como para el lodo de depuradora y por tanto pueden ser despreciadas ( $k_3$  y  $k_4$  se situaron en torno a  $10^{-20} \text{ min}^{-1}$ ). Este resultado en la aplicación del modelo inicial, implica una simplificación del modelo, pues comprobaremos que utilizando únicamente las fases teóricas  $C$ ,  $S_1$  y  $S_{irr}$  se pueden obtener unos ajustes

muy satisfactorios entre los resultados experimentales y la simulación del modelo.

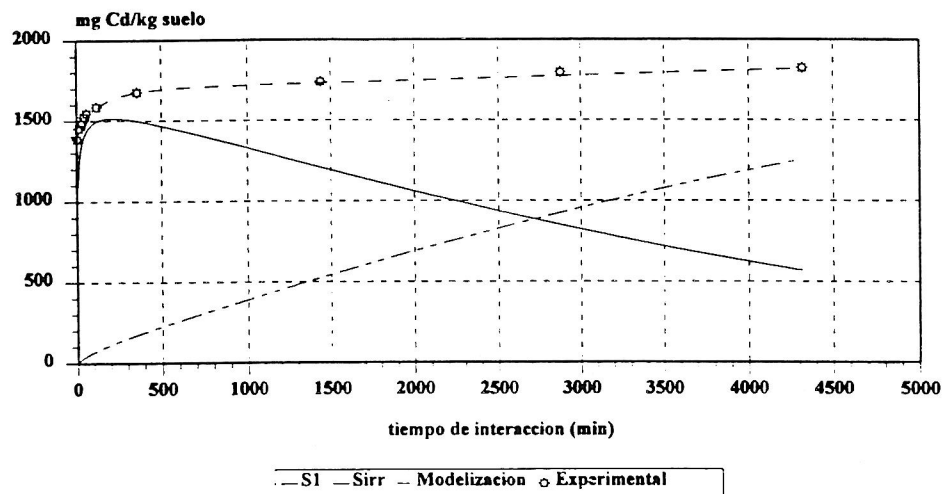
Este nuevo modelo simplificado obtiene una buena aproximación con respecto a los resultados experimentales. El ajuste entre los valores modelizados y los experimentales se determinó mediante el coeficiente de variación (C.V.), y sólo en un caso este parámetro estadístico fue mayor del 5 % (Tabla 2). En la Figura 4 se muestra para el caso concreto de la isoterma cinética obtenida, para una concentración inicial de 20 ppm de Cd, la correlación existente entre los valores experimentales y los obtenidos a través de la simulación mediante el modelo simplificado.

Los parámetros  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{irr}$  y  $n$  obtenidos por simulación se muestran en la Tabla 2. Se puede observar que  $n$  posee un valor aproximadamente constante, independientemente de la concentración inicial de Cd y de que se trate del suelo o del lodo de depuradora.

La evolución de  $k_1$  y  $k_2$  en función de  $C_0$  parece sugerir que el Cd es más fácilmente

Tabla 2. Parámetros cinéticos y estadísticos obtenidos mediante el modelo simplificado

Material	Concent. inicial $C_0$ mg Cd L <sup>-1</sup>	$k_1$ min <sup>-1</sup>	$k_2$ min <sup>-1</sup>	$k_{irr}$ min <sup>-1</sup>	n
Suelo	20	5,833 E-03	3,348 E-04	3,755 E-01	4,40
	40	3,910 E-05	6,270 E-03	1,519 E-01	5,00
	60	1,312 E-08	1,628 E-03	4,007 E-03	5,00
	80	1,675 E-07	8,741 E-03	2,949 E-03	4,84
	100	9,120 E-08	1,040 E-02	2,114 E-03	4,69
Lodo	20	4,4802	8,506 E-03	4,369 E-02	0,67
	40	1,5616	5,589 E-03	2,947 E-02	0,69
	60	0,8963	3,844 E-03	2,918 E-03	0,64
Material	Concent. inicial $C_0$ mg Cd L <sup>-1</sup>	$\bar{X}_{exp}$ mg Kg <sup>-1</sup>	F.O.	C.V. (%)	
Suelo	20	1625	1,07 E-04	0,74	
	40	2443	1,71 E-03	1,95	
	60	2315	1,29 E-03	1,36	
	80	1862	6,03 E-03	3,71	
	100	1754	1,33 E-02	5,33	
Lodo	20	1584	1,14 E-02	3,64	
	40	2323	7,03 E-03	2,52	
	60	1898	1,36 E-02	3,71	

Figura 4. Modificación de la cinética de retención del Cd para el suelo ( $C_0$  Cd 20 mg/l)

liberado cuanto mayor es  $C_0$  pues  $k_1$  desciende a medida que aumenta la concentración inicial de Cd y  $k_2$  aumenta con  $C_0$  siendo  $k_2 > k_1$ . Si existe un rango de posiciones de retención con diferentes afinidades o intensidades de anclaje para el Cd, aquellas posiciones que manifiesten una alta afinidad se rellenan antes a menores  $C_0$ . A medida que  $C_0$  se incrementa, las posiciones de retención con menor afinidad son ocupadas siendo el Cd presente en estas posiciones más fácilmente liberado.

Las características del suelo calcáreo utilizado parecen condicionar un alto valor en el orden de reacción "n". Los suelos calcáreos poseen una gran afinidad de retención con respecto al Cd (Cavallaro and Bride, 1978, Estañ et al., 1987). Este hecho se manifiesta, en el modelo simplificado propuesto, en un alto valor de  $k_{irr}$  que indica la importancia de la fijación irreversible del Cd, disminuyendo el valor de este parámetro cinético a medida que  $C_0$  aumenta y se saturan las posiciones de alta afinidad. Amacher et al. (1988) postulan que la retención irreversible está asociada a difusión interna, precipitación o coprecipitación (De Haan et al., 1987). Estos procesos fueron usados por Aringhieri et al. (1985) para justificar que las cinéticas de retención de Cd y Cu no pueden ser modelizadas mediante una única reacción simple reversible de segundo orden.

Hay mecanismos teóricos que pueden suponer una explicación a los datos obtenidos. La reacción reversible rápida puede ser asumida como un intercambio iónico inespecífico (Harter and Sehnann, 1983); por otro lado, la reacción reversible lenta puede asociarse a reacciones de sorción específica en las superficies activas del suelo. Existe por tanto una concepción paralela entre esta descripción y la teoría de Sposito (1984) de los complejos de esfera interna y externa.

Para el lodo de depuradora, la interacción con el Cd, a nivel cinético, es muy diferente a la observada para el suelo (Randle and Hartman, 1987). El orden cinético de reacción n para el lodo es menor que el obtenido para el suelo. La

reacción cinética reversible es la que posee un mayor peso en la dinámica del Cd para este residuo orgánico. Hemos encontrado que la sorción del Cd en el lodo posee una componente de tipo irreversible muy pequeña, siendo la interacción C- $S_1$  la más importante como se observa en las magnitudes de las constantes cinéticas  $k_1 \gg k_2 > k_{irr}$ . Este hecho puede estar asociado a que la interacción predominante entre la materia orgánica del lodo de depuradora y el Cd sea de tipo débil.

Como conclusión, el comportamiento respecto a la retención/liberación del Cd tanto en el suelo calcáreo utilizado como en el lodo de depuradora puede explicarse mediante un modelo simplificado, respecto al propuesto por Amacher et al. (1988), que se esquematiza en la figura 5, donde la reacción entre  $S_1$  y C puede ser no lineal. El orden de reacción para la reacción reversible se situó en torno a 5 para el suelo calcáreo y aproximadamente 0.7 para el lodo de depuradora. El orden de reacción para la reacción entre las fases  $S_{irr}$  y C fue la unidad para suelo y lodo. Este modelo simplificado puede constituir una sencilla y rápida aproximación para el conocimiento de la dinámica del Cd en el medio agrícola.

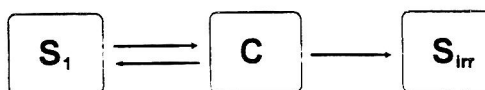


Figura 5. Esquema simplificado del modelo cinético.

### BIBLIOGRAFÍA

- Amacher, M.C.; Selim, H.M. y Iskandar, I.K. (1988). Kinetics of Chromium (VI) and Cadmium in soils: a nonlinear multireaction model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52: 398-408.
- Aringhieri, R.; Carrai, P. y Petruzzelli, G. (1985). Kinetics of Cu and Cd adsorption by an Italian soil. *Soil Sci.* 139: 197-204.

- Cavallaro N. y McBride M. (1979). Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Am. J.* 42: 550-556.
- De Haan F.A.M.; Van Der Zee S.E.A.T.M. y Van Riemsdijk, G. (1987). The role of soil chemistry and soil physics in protecting soil quality: variability of sorption and transport of cadmium as an example. *Neth. J. Agri. Sci.*, 35: 347-359.
- Estañ M.T.; Bolarín M.C. y Guillén M.G. (1987). Adsorción de Cd en suelos calizos. Estimación de parámetros de diversas isothermas por métodos de regresión no lineal. *Agrochimica* 31: 500-509.
- Harter R.P. y Seemann R.J. (1983). Use of kinetics for the study of exchange reactions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 666-669.
- Himmelblau, D.M. 1968. Process Analysis Statistical Methods, Ed. John Wiley and Sons, New York (USA).
- Jackson A.P. y Alloway B.J. (1992). The transfer of cadmium from agricultural soils to the human food chain. In "Biochemistry of trace metals". Adriano D. (editor). Pags. 109-158. Ed. CRC Press Inc., Boca Raton (USA).
- Navarro Pedreño, J.; Gomez, I. y Mataix, J. (1993). Ciclos biogeoquímicos de oligoelementos metálicos. In «Metales en sistemas biológicos». A. Mas and J.M. Azcue (editors). Chapter 13, pags. 297-324. Ed. P.P.U., Barcelona (Spain).
- Randle K. y Hartman E.H. (1987). Applications of the continuous flow stirred cell (CFSC) technique to adsorption of Zn, Cd and Hg on humic acids. *Geoderma*, 40: 281-296.
- Sposito G. (1984). The surface chemistry of soils. Ed. Oxford University Press, Oxford (UK).
-