

TESIS DOCTORAL

4/1031

Interacción de cobre, plomo y zinc con residuos
orgánicos de uso agronómico.

Eduardo Ruiz Cortés

Sevilla, Octubre de 2004

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 158 número 245 del libro
correspondiente.

Sevilla, 21-10-04

El jefe del Departamento de Acta.

Pilar de la Hita

UNIVERSIDAD DE SEVILLA.

Depositado en Dep. Geología, Mineralogía y Q. Aplicada
de la Facultad de Ciencias
de esta Universidad desde el día 23.10.2004
hasta el día 10.11.2004

Sevilla 11 de Noviembre 2004

DIRECTOR DE

N. Meléndez



DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFÍA,
MINERALOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA.

FACULTAD DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD DE SEVILLA



INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y
AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA

CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INTERACCIÓN DE COBRE, PLOMO Y ZINC CON RESIDUOS ORGÁNICOS DE USO AGRONÓMICO

Memoria presentada por
Eduardo Ruiz Cortés
para optar al grado de
Doctor en Biología

Sevilla, Octubre de 2004

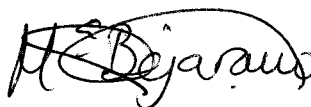
Interacción de cobre, plomo y zinc con residuos orgánicos de uso agronómico

Visado en Sevilla, a 4 de Octubre de 2004

DIRECTORES:




Dr. D. Luis Madrid Sánchez del Villar
Profesor de Investigación del CSIC

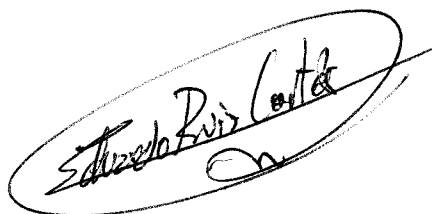


Dra. Dña. María Bejarano Bravo
Catedrática de Escuela Universitaria

TUTOR:



Nicolás Bellinfante Crocci
Profesor Titular de Universidad
Universidad de Sevilla



Memoria que presenta
D. Eduardo Ruiz Cortés
para optar al grado de Doctor en Biología

DOCTOR D. LUIS CLEMENTE SALAS, DIRECTOR DEL INSTITUTO DE RECURSOS NATURALES Y AGROBIOLOGÍA DE SEVILLA DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Certifica: Que la presente Memoria de Investigación titulada "INTERACCIÓN DE COBRE, PLOMO Y ZINC CON RESIDUOS ORGÁNICOS DE USO AGRONÓMICO", presentada por D. Eduardo Ruiz Cortés para optar al grado de Doctor en Biología, ha sido realizada en el Departamento de Química de Interfases en Procesos Medioambientales, bajo la dirección de los Drs. D. Luis Madrid Sánchez del Villar y Dra. Dña. María Bejarano Bravo, reuniendo todas las condiciones exigidas a los trabajos de Tesis Doctoral.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Luis Clemente Salas', written in a cursive style.

En Sevilla, a 4 de Octubre de 2004.

El presente trabajo se ha realizado en el marco del proyecto AMB-1998-0888 del Plan Nacional de I +D (CYCIT), dentro del Programa Nacional de Formación de Personal Investigador.

Agradecimientos.

Una vez concluida esta Tesis Doctoral quisiera hacer llegar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que han contribuido a la realización de la misma, y en especial:

A mis directores de Tesis; el Dr. D. Luis Madrid Sánchez del Villar y la Dra. Dña. María Bejarano Bravo por darme la oportunidad de realizar este trabajo y aportarme sus valiosos conocimientos.

A la Dra. Dña. Encarnación Díaz Barrientos por sus consejos y ánimos para concluir este trabajo.

A todo el personal del Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla que directa o indirectamente han contribuido a la finalización de este trabajo.

Al grupo de Electroquímica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona por sus enseñanzas en el campo de la polarografía, sin las cuales no hubiera sido posible la realización de parte de la presente Tesis.

A todos los compañeros que han pasado por el laboratorio a lo largo de la realización de esta Tesis, y especialmente a Rocío y Javi por los buenos momentos que hemos pasado juntos.

A mis familiares y amigos por su incondicional apoyo, y especialmente a Alicia por estar a mi lado cuando más me hacía falta.

Indice

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Presentación y objetivos.....	3
1.2	El suelo: importancia de la materia orgánica.....	5
1.3	Los residuos: su adición al suelo.....	9
1.3.1	Residuos sólidos urbanos.....	12
1.3.2	Residuos de papelera.....	14
1.3.3	Alpechín.....	15
1.4	Riesgo de contaminación y movilización de metales en el suelo.....	17
1.5	Estudios de adsorción.....	20
1.6	Estudios de complejación.....	24
1.7	Modelos de retención de metales.....	29
1.8	Metales estudiados.....	34
2	MATERIALES Y MÉTODOS.....	39
2.1	Materiales.....	41
2.1.1	Enmiendas.....	41
2.1.2	Suelos.....	42
2.2	Determinaciones analíticas generales.....	43
2.2.1	Preparación de las muestras.....	43
2.2.2	pH en agua.....	43
2.2.3	Materia orgánica y carbono orgánico total.....	44

2.2.4	Nitrógeno.	45
2.2.5	Relación C/N.	45
2.2.6	Carbonatos.	45
2.2.7	Análisis mecánico o granulométrico.	46
2.2.8	Metales solubles en agua regia.	47
2.3	Experimentos de adsorción.	48
2.3.1	Cinéticas de adsorción.	48
2.3.2	Isotermas de adsorción-desorción.	49
2.3.3	Competencia entre metales.	50
2.3.4	Diagramas de solubilidad.	51
2.4	Experimentos de complejación.	54
2.4.1	Valoraciones ácido-base.	54
2.4.2	Experimentos con resina de intercambio catiónico.	58
2.4.3	Experimentos con electrodo selectivo.	60
2.4.4	Experimentos voltamperométricos.	61
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	77
3.1	Caracterización de los materiales.	83
3.1.1	Enmiendas.	83
3.1.2	Suelos.	84
3.2	Experimentos de adsorción.	86
3.2.1	Cinéticas de adsorción.	86
3.2.2	Isotermas de adsorción-desorción.	89
3.2.3	Competencia entre metales.	103
3.2.4	Diagramas de solubilidad.	118

3.3	Experimentos de complejación.....	129
3.3.1	Valoraciones ácido-base.	131
3.3.2	Experimentos con resina de intercambio catiónico.	134
3.3.3	Experimentos con electrodo selectivo.	136
3.3.4	Experimentos voltamperométricos.	140
4	CONCLUSIONES.....	147
5	BIBLIOGRAFÍA.	155
6	ANEXOS.	171
6.1	Anexo 1: tablas de competencias.....	175
6.2	Anexo 2: índice de tablas.....	178
6.3	Anexo 3: índice de figuras.....	180

Introducción

Indice:

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Presentación y objetivos.	3
1.2 El suelo: importancia de la materia orgánica.	5
1.3 Los residuos: su adición al suelo.	9
1.3.1 Residuos sólidos urbanos.	12
1.3.2 Residuos de papelera.	14
1.3.3 Alpechín.	15
1.4 Riesgo de contaminación y movilización de metales en el suelo.....	17
1.5 Estudios de adsorción.	20
1.6 Estudios de complejación.	24
1.7 Modelos de retención de metales.....	29
1.8 Metales estudiados.....	34

1.1 PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS.

Los suelos son normalmente barreras eficaces contra la contaminación de las aguas por metales, ya que las formas solubles de éstos son rápidamente inmovilizadas al formarse compuestos insolubles, o quedar retenidos por las superficies sólidas que presentan una alta afinidad por los cationes metálicos. Estas superficies se encuentran presentes en los componentes minerales o en la materia orgánica presente en el suelo.

La posible deficiencia de estos metales, así como su toxicidad, viene dadas en gran medida no sólo por la cantidad presente en los suelos, sino también por las formas en que se encuentren. La movilización o fijación de los metales en el suelo depende de diversos factores, entre los que prestaremos especial atención al pH y al contenido de materia orgánica.

En particular, la presencia de determinadas sustancias orgánicas en la solución del suelo, capaces de formar complejos estables muy solubles con los metales, puede causar la movilización de éstos y favorecer su paso a la capa freática. Éste puede ser el caso de algunos residuos orgánicos que se añaden a los suelos como enmiendas, que por su elevado contenido en materia orgánica pueden formar tales complejos, en especial cuando son ricos en componentes solubles.

Por ello estudiaremos las interacciones entre algunos metales y varias sustancias orgánicas, así como las interacciones de estos metales con un suelo que ha recibido distintas dosis de estas sustancias orgánicas, con vistas a un uso más racional de ellas en la agricultura.

Se eligieron tres metales: cobre, cinc y plomo, cuya presencia en el sistema suelo-agua puede tener efectos ambientales indeseables, aunque los dos

primeros son al mismo tiempo oligoelementos esenciales, y por tanto, necesarios para las plantas en pequeñas cantidades.

Las sustancias orgánicas elegidas fueron tres enmiendas procedentes de diversos residuos: un compost de residuos sólidos urbanos, proporcionado por la planta de tratamiento de residuos de Villarasa (Huelva); un residuo de papelera, procedentes de la planta de celulosa ENCE de San Juan del Puerto (Huelva); y un producto comercial obtenido a partir de alpechín y otros restos agrícolas llamado "Fertiormont", empleado tanto en su forma sólida como líquida. También se estudiaron muestras de suelos obtenidas a partir de la capa superficial (0-30) cm de un suelo arenoso situado en una finca de Cartaya (Huelva), que fue tratado durante varios años con estas sustancias orgánicas.

El estudio del comportamiento de dichos materiales se realizará tanto en la fase sólida de los suelos y enmiendas, mediante los experimentos de adsorción-desorción de metales, como en los componentes solubles de los extractos acuosos de las enmiendas y del fertiormont líquido, mediante experimentos de complejación de metales. Como resultado de este estudio, pretendemos contribuir a conocer mejor los efectos que el uso de las enmiendas orgánicas pueden provocar sobre la disponibilidad de dichos metales. Esos efectos pueden traducirse en un descenso en la biodisponibilidad, que en ocasiones puede dar lugar a situaciones de deficiencia de micronutrientes en el caso de Cu y Zn, o por el contrario provocar situaciones de exceso de metal llegando a ser tóxico para las plantas.

Es por ello que los objetivos de esta tesis van encaminados a:

- Estudiar la interacción de los metales con las enmiendas sólidas aisladas.
- Conocer el efecto que tiene la adición de enmiendas orgánicas sobre el suelo elegido en relación con su capacidad de adsorción de metales.

- Estudiar la interacción de los metales con extractos acuosos de las enmiendas, y estimar las características de los complejos que se formen.

1.2 EL SUELO: IMPORTANCIA DE LA MATERIA ORGÁNICA.

El suelo puede considerarse como un sistema abierto, dinámico, constituido por minerales, materia orgánica, agua y aire mezclados entre sí.

La parte inorgánica es el componente mayoritario del suelo, y tiene su origen en los minerales que constituyen la roca madre a partir de la cual se ha formado el suelo. Estos minerales pueden sufrir modificaciones y transformaciones dando lugar a los minerales del suelo, entre los que se encuentran las arcillas, feldespatos, micas, óxidos e hidróxidos de Fe, Al y Mg, carbonatos, etc. La proporción entre ellos va a depender de los minerales de origen, del pH, de las condiciones climáticas (humedad, temperatura, etc.), y de las modificaciones posteriores provocadas por los organismos vivos.

El componente orgánico del suelo, aunque es normalmente minoritario, en la mayoría de los suelos juega un papel fundamental en el funcionamiento de los ecosistemas al influir, entre otros aspectos, en la capacidad de almacenar agua y nutrientes, en el intercambio catiónico, y en la formación del suelo. En ocasiones es frecuente, sobre todo en los suelos agrícolas, no valorar lo suficiente el papel de la materia orgánica y dar una mayor importancia a los fertilizantes inorgánicos, lo que puede ocasionar problemas de contaminación cuando se usan de forma inadecuada, sobre todo en el caso de los fertilizantes nitrogenados que son lavados con facilidad y pueden alcanzar las capas freáticas cercanas.

1. INTRODUCCIÓN.

Una parte de los componentes de los restos orgánicos se descompone con rapidez en formas inorgánicas simples como agua, dióxido de carbono, nitratos, sulfatos, etc., en un proceso denominado mineralización. La fracción que no se mineraliza en esta primera etapa experimenta un proceso de descomposición, degradación y síntesis de nuevos compuestos por polimerización, que en sentido amplio reciben el nombre de humus, y al proceso por el que se forman se denomina humificación (figura 1). Con posterioridad este humus se mineraliza lentamente, liberando ciertas sustancias disponibles para las plantas.

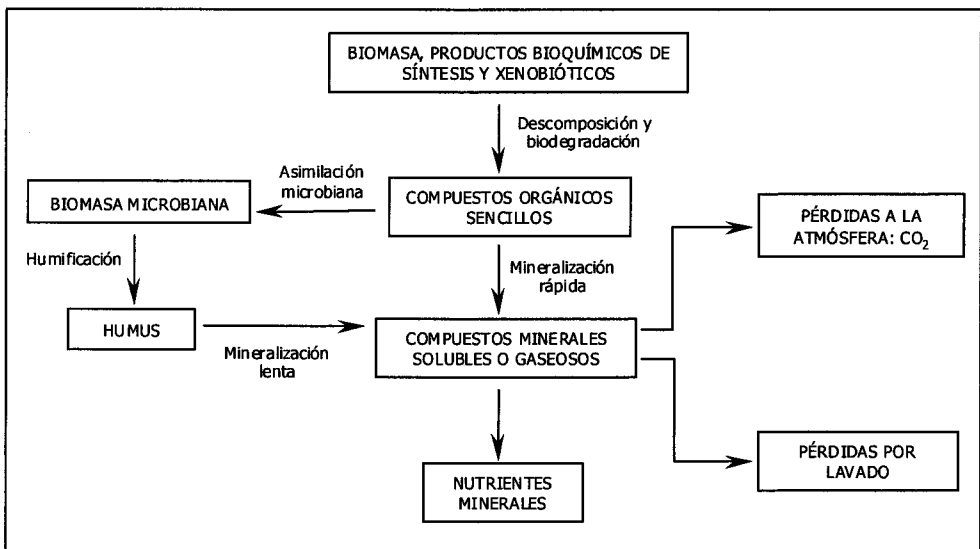


Figura 1: Humificación y mineralización de la materia orgánica. Adaptado de Porta et al. 1999.

La materia orgánica del suelo tiene una composición compleja, que incluye fundamentalmente:

➤ Materia orgánica no humificada:

- + Biomasa vegetal y animal.
- + Biomasa microbiana.

➤ Humus:

- + Sustancias no húmicas, constituidas por macromoléculas orgánicas con estructura química relativamente bien caracterizadas, tales como enzimas, ácidos nucleicos, polisacáridos, proteínas, lípidos, pigmentos, resinas, ligninas y taninos, junto con una amplia variedad de compuestos específicos. En general tienen bajo peso molecular y constituyen un material de transición para la formación de sustancias húmicas.
- + Sustancias húmicas, son productos muy polimerizados, de estructura amorfa y propiedades coloidales e hidrofílicas. Se pueden dividir en tres grupos similares unos a otros, pero que difieren en sus pesos moleculares y en su contenido en grupos funcionales:
 - Ácidos fúlvicos: solubles en álcalis y ácidos.
 - Ácidos húmicos: solubles en álcalis.
 - Huminas: insolubles en álcalis y ácidos.

El interés del estudio de la materia orgánica radica en que interviene en procesos de gran importancia para el comportamiento del suelo, así como para el crecimiento de las plantas y organismos que viven en él. Entre los efectos más importantes atribuidos a la materia orgánica se pueden destacar (Porta, 1999):

- Incrementa la temperatura del suelo. El oscurecimiento del epipedón causa la disminución del albedo al ser menor la radiación reflejada que la

recibida. Las sustancias húmicas, ricas en dobles enlaces conjugados, absorben hasta un 80% de la radiación solar, mientras los suelos más claros no llegan generalmente al 30% (Labrador, 1996).

- Favorece la estructura del suelo en la formación y estabilización de agregados, mejorando la aireación, resistencia al encostramiento, velocidad de infiltración, circulación del agua, penetración de las raíces, resistencia a la erosión y la acción de los aperos en el laboreo.
- Interviene en los procesos de adsorción e intercambio de iones, los almacena bajo formas orgánicas, evita las pérdidas por lavado, y los libera al mineralizarse lentamente.
- Controla la acidez y basicidad del suelo por su poder tampón.
- Permite la formación de complejos, teniendo un papel depurador frente a vertidos o movilizándolo los metales.
- Interviene en el balance hídrico del suelo al presentar una alta capacidad de retención de agua debido a su naturaleza coloidal y a la posibilidad de formar enlaces mediante puentes de hidrógeno (Costa et al., 1991).
- Estimula la actividad biológica proporcionando energía y nutrientes para la flora y fauna del suelo.
- Estimula el crecimiento vegetal al promover la actividad rizogénica y la capacidad de absorción de nutrientes al aumentar la permeabilidad de la membrana celular (Lee y Bartlett, 1976; Mylonas y McCants, 1980), favoreciendo la germinación de las semillas y contrarrestando el efecto de algunas toxinas (Labrador, 1996).

Como hemos visto, la materia orgánica tiene una gran importancia en la fertilidad del suelo y por tanto en la productividad de los cultivos. Esta evidencia conocida hace bastante tiempo ha provocado que el uso de los materiales orgánicos, como el estiércol, hayan sido utilizados con normalidad, sobre todo en las zonas donde las pérdidas de materia orgánica son más

acusadas. Este es el caso de nuestros suelos agrícolas, que debido a la climatología mediterránea, a los sistemas de cultivo basados en un continuo laboreo, y a la falta de una ordenada reposición de materia orgánica, hace que el nivel de ésta sea muy bajo. Este fenómeno, a veces, se ve agravado por el abuso de fertilizantes minerales que aumentan el desequilibrio entre el componente orgánico y el mineral del suelo.

1.3 LOS RESIDUOS: SU ADICIÓN AL SUELO.

Un problema que nos afecta cada vez más y que despierta el interés sobre todo desde el punto de vista medioambiental, es la generación de residuos. Todas las actividades humanas, cualquiera que sea su campo de actuación (agrícolas, forestales, ganaderas, industriales o urbanas), generan residuos y su eliminación constituye uno de los problemas medioambientales aún sin solución definitiva debido a los grandes volúmenes en que se producen y al riesgo de contaminación. Por tanto, debido a la gran diversidad de residuos existentes, en cuanto a su procedencia y características, es aconsejable la adecuada valoración de los mismos, con el fin de lograr su aprovechamiento idóneo y evitar su mera acumulación sin ningún destino práctico. De esa forma contribuiremos a alcanzar un desarrollo sostenible y equilibrado con el medio ambiente, y a ir avanzando en la utilización de los residuos como recursos.

Como hemos comentado anteriormente, a lo largo de la historia de la agricultura, el hombre ha aplicado toda clase de abonos orgánicos a los suelos cultivados, y su empleo ha estado ligado directamente con la fertilidad y productividad de dichos suelos. El progreso de las estructuras agrarias y los avances tecnológicos dieron paso a una serie de mejoras importantes en la

producción, sin embargo, también ha sido la causa de la pérdida, a menudo irreversible, del equilibrio mantenido durante milenios entre el hombre y el medio agrícola (Díaz Pineda, 1994).

La aplicación al suelo de distintas fuentes de materia orgánica alternativas a las tradicionales y de naturaleza residual, se plantea como solución para paliar el desequilibrio antes mencionado entre el hombre y el medio (Felipó, 1992), ya que estos residuos pueden contener un notable poder nutritivo, un considerable poder energético y adecuadas características en cuanto a su composición, que los hacen idóneos para su empleo en el sector agrícola. Un correcto uso de estos residuos puede ayudar a conservar la fertilidad de nuestros suelos, a la vez que solventaría el problema de la eliminación de dichos residuos, y ayudaría a conservar los recursos naturales.

También sabemos que la aplicación de residuos brutos (sin tratamiento previo) presenta riesgos, ya que la materia orgánica poco estabilizada puede producir efectos tóxicos para muchas plantas, y a su vez también puede introducir en los suelos microorganismos patógenos y contaminantes orgánicos que son perjudiciales para el suelo, los cultivos y las aguas subterráneas. Se sabe hoy en día que el uso de residuos compostados y suficientemente maduros hace disminuir estos riesgos (Zucconi et al., 1981; Inbar et al., 1990; Costa et al., 1991; Murillo et al., 1995a y b; Pascual et al., 1999). Pero aunque estos residuos compostados presenten menos riesgo debe estudiarse con profundidad su comportamiento, así como su evolución al ser añadidos al suelo de una forma continuada (McBride et al., 1997, 1999; García-Gil et al., 2004).

El compostaje viene definido según Zucconi y de Bertoldi, 1987, como un proceso bio-oxidativo controlado, en el que intervienen numerosos y variados microorganismos, que requiere una humedad adecuada y sustratos orgánicos heterogéneos en estado sólido, que pasa por una etapa termófila y una producción temporal de fitotoxinas, dando al final, como producto de los

procesos de degradación, dióxido de carbono, agua y minerales, así como materia orgánica estabilizada, libre de fitotoxinas y dispuesto para su empleo en agricultura sin que provoque fenómenos adversos. Esta materia orgánica estabilizada recibe el nombre de compost.

Sea cual sea el material de partida y el método empleado para su obtención, un compost debe cumplir con la legislación española, que mediante la Orden de 28/5/1998, sobre fertilizantes y afines (B.O.E. nº 131, 1998), establece las características mínimas que debe tener un compost:

- El 90% de las partículas que lo componen pasarán por una malla de 25 mm.
- El tamaño de las partículas de materiales plásticos y otros inertes eventualmente presentes, no superarán los 10 mm.
- Humedad menor del 40%.
- Contenido mínimo de materia orgánica del 25%.
- Contenidos máximos de metales pesados (mg kg^{-1}):

Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
10	450	400	7	120	300	1100

La aplicación de compost al suelo puede afectar a las propiedades de éste mejorándolo, o por el contrario provocando efectos indeseables, ya sean a corto o a largo plazo. Entre las ventajas encontramos las relacionadas con las mejoras en el contenido en materia orgánica y por tanto con la fertilidad física, química y biológica:

- La mejora en las propiedades físicas está relacionada con la mejora de la estructura del suelo, mejorando su densidad, la estabilidad de sus agregados, la capacidad de retención de agua, etc.
- En el aspecto químico mejora el pH en general y aporta elementos nutritivos, tanto macro como micronutrientes.

- En el aspecto biológico favorece la coexistencia de diversas especies de microorganismos.

Por otra parte, entre los aspectos negativos destacables que hay que tener en cuenta a la hora de aplicar compost a los suelos agrícolas, se encuentran:

- Los debidos a la mala calidad e inmadurez del producto que puede dar lugar a malos olores y fermentaciones anaerobias.
- Bloqueo del N del suelo cuando la relación C/N es elevada, y por tanto empobrecimiento o "hambre" de N en las plantas.
- Contaminación del medio por metales y otros contaminantes si la calidad del producto no es vigilada atentamente.
- Aumento de la salinidad de los suelos.

1.3.1 RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS.

Se entiende por residuo sólido urbano a todo desecho producido o generado por núcleos urbanos o centros domiciliarios compuesto por una gran diversidad de elementos, cuya eliminación constituye uno de los más serios e importantes problemas que tienen las autoridades locales. Los residuos sólidos urbanos tienen una composición muy heterogénea y proporciones variables que se pueden englobar en tres grupos:

- Fermentables: restos de alimentos de origen domiciliario y alimentos frescos procedentes de centros de producción y puntos de venta. Este grupo es el más importante para obtener un buen compost.
- Combustibles: papel, cartón, plásticos, gomas, textiles, madera, etc.
- Inertes: metales, vidrios, escorias, cenizas, etc.

Los porcentajes en que se encuentren cada uno de estos grupos varían dependiendo de las características de la población, época del año, etc. La producción total de RSU en Andalucía en el año 2003 fue de casi 3.500.000 Tm, de las cuales un 80,5% se trató en plantas de compostaje, un 17% se depositó en vertederos controlados, y un 2,5% se encontró en vertederos incontrolados (Junta de Andalucía, 2003). Sin duda, la existencia de vertederos incontrolados es uno de los problemas más importantes en relación con la eliminación de los residuos. Dicha problemática queda recogida entre los objetivos del Plan Director Territorial de Gestión de Residuos Urbanos de Andalucía (BOJA, 1999), de forma que entre los años 2000 y 2003 se sellaron en Andalucía un total de 118 vertederos incontrolados, lo que supone la regeneración de una superficie de unos 441.316 metros cuadrados.

Otro de los objetivos de dicho plan consiste en intentar recuperar al máximo la fracción orgánica de los residuos para su uso como enmienda de suelos, así como la recogida selectiva sobre todo de la fracción orgánica, el papel-cartón y los vidrios. El plan también prevé la utilización de la fracción no reciclable como combustible o su depósito en vertederos controlados. Estas dos opciones no están exentas de polémica, ya que por una parte la incineración de los residuos presenta problemas como la contaminación atmosférica, la toxicidad de las cenizas, etc, y por otra parte, la existencia de vertederos controlados también presenta problemas en cuanto a su ubicación y evolución a largo plazo. Así que, tanto el compostaje de la fracción orgánica como la reutilización de otras fracciones como papel-cartón, plásticos, vidrios y metales, se presentan como las mejores opciones. En los últimos años han aparecido otras alternativas que utilizan los RSU como fuente de energía (Murphy y McKeogh, 2004; Malkow, 2004), entre ellas están: la producción de biogas, la gasificación y la pirólisis.

En cuanto al uso de los RSU como enmiendas de suelo, como ya hemos comentado antes, hace que tengamos especial atención en el control del grado

de madurez de dicho compost (Pascual et al., 1999), así como del contenido en metales pesados y otras sustancias tóxicas (Pinamonti et al., 1997). Existe una amplia bibliografía en relación al uso de composts de residuo sólidos urbanos como enmienda de suelo, y de cómo éstos mejoran las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo (Xin-Tao et al., 1992; Giusquiani et al., 1995) y de las plantas (Zheljazkov y Warman 2004). También existen trabajos que muestran los efectos positivos del uso de compost de RSU junto a fertilizantes minerales en el aumento de las cosechas y en las propiedades del suelo (Soumaré et al., 2003). Por otra parte, son numerosos los trabajos que muestran los inconvenientes que conlleva el utilizar los compost de RSU debido a su contenido en metales pesados y a la formación de complejos metálicos con la materia orgánica soluble (Kaschl et al., 2002), así como, los efectos que a largo plazo puede tener el uso continuado de estos composts (García-Gil et al., 2004).

En resumen podemos decir que para aprovechar al máximo los beneficios que aporta la aplicación de compost de RSU al suelo debemos controlar la madurez del producto (estabilidad de la materia orgánica y relación C/N), y la composición en nutrientes y metales pesados. Tampoco podemos olvidarnos de hacer un seguimiento a largo plazo de las consecuencias que la aplicación del compost de RSU provoca en el suelo.

1.3.2 RESIDUOS DE PAPELERA.

La industria de pasta y papel emplea grandes cantidades de agua en la manufactura de sus productos. En la depuración de las aguas de vertido se producen unos lodos cuya cantidad y naturaleza depende de los procedimientos de producción y depuración que se empleen. Estos lodos, junto al resto de residuos sólidos, suponen una considerable cantidad de residuos a los que es

necesario dar una salida. Las tendencias actuales en la industria de la pasta y el papel son reducir al máximo la cantidad de residuos y encontrarles tratamientos alternativos que no supongan su vertido. Entre estas alternativas se encuentra su aplicación en la agricultura, además de su incineración, o incorporación a materiales de construcción.

En los últimos años algunos investigadores han propuesto la utilización de residuos de papelera en la agricultura (Levy y Taylor, 2003; Beyer et al., 1997; Bellamy et al., 1995). El uso de estos residuos en la agricultura se basa principalmente en la elevada cantidad de materia orgánica y nutrientes que presentan. La presencia de metales como Ca y Mg es un parámetro de importancia que mide su aptitud en usos agrícolas. Otros nutrientes, como P y K, se aportan también en estos lodos, mientras que metales como Cr, Pb, Cd, han de encontrarse en cantidades reducidas para que no supongan un impedimento para su uso (Villar y Acuña, 1994).

Por otra parte su aplicación también conlleva algunos problemas debido sobre todo a su alta relación C/N que puede provocar inmovilización de N, y a su contenido en metales pesados. También existen estudios que muestran la capacidad de estos residuos para retener fenoles (Calace et al., 2002a) y metales pesados (Calace et al., 2002b, 2003; Lister y Line 2001) que muestran la alta capacidad que tienen estos materiales para adsorber metales de forma aislada o cuando son adicionados al suelo (Battaglia et al., 2003).

1.3.3 ALPECHÍN.

El alpechín es uno de los tres productos que, junto con el aceite y el orujo, se obtienen en el proceso de prensado tradicional de la aceituna. En principio, este residuo no es más que un líquido de color rojizo oscuro debido a la

presencia de antocianos y que contiene en suspensión restos de tejidos blandos de la pulpa, mucílagos, pectinas, aceite, etc. A la temperatura de 45° C se producen reacciones enzimáticas y otras, de forma que este líquido fermenta, convirtiéndose en lo que llamamos alpechín propiamente dicho: un líquido maloliente de color negro con una fuerte carga contaminante por su alto contenido en materia orgánica y su alta demanda bioquímica de oxígeno (DBO: 30-100 g l⁻¹).

Es importante destacar que las sustancias orgánicas que componen estos residuos (azúcares, celulosa), pueden en ocasiones actuar como activadores biológicos en el suelo aportando energía y nutrientes a los microorganismos; por otro lado la presencia de polialcoholes y en especial la presencia de polifenoles supone una alta capacidad quelatante de estos residuos, que favorece la solubilización de metales (Martín et al., 1990; Bejarano y Madrid, 1996 a y b). Este residuo es susceptible de ser utilizado para la obtención de abono orgánico, pero su adición directamente sobre el suelo puede producir un efecto adverso sobre el crecimiento vegetal, siendo necesario su compostaje antes de su utilización como abono.

En la presente tesis se ha utilizado un compost procedente de alpechín compostado con otros restos vegetales y que se comercializa con el nombre de Fertiormont. Trabajos anteriores con este producto muestran su idoneidad en la retención de metales (Ruiz-Cortés y Madrid, 1999; Díaz-Barrientos et al., 2003). También se encuentran en la bibliografía trabajos que emplean productos similares procedentes de la producción de aceite de oliva en la retención de metales (Pagnanelli et al., 2002, 2003; Veglió et al., 2003). Dichos resultados ponen de manifiesto el alto poder para retener metales que presentan estos materiales. Esto unido al bajo coste de estos materiales lo convierten en un producto interesante para tal fin. Existen también trabajos que relacionan el aumento de la productividad de las cosechas con la adición

de composts procedentes de los residuos generados en la producción de aceite de oliva, ya sean añadidos al suelo (Tejada y Gonzalez 2004a) o a la hoja como abono foliar (Tejada y Gonzalez 2004b).

1.4 RIESGO DE CONTAMINACIÓN Y MOVILIZACIÓN DE METALES EN EL SUELO.

En el apartado anterior hemos comentado la importancia de utilizar los residuos orgánicos y composts como enmiendas orgánicas al añadirlos al suelo, y hemos descrito algunos de los efectos que tal adición puede tener en el suelo. En este apartado nos centraremos en lo referente a la movilidad y disponibilidad de los metales en el suelo. Según Kabata-Pendias y Adriano (1995), la utilización agrícola de los residuos es una de las formas más importantes de incorporar metales a los suelos. Aunque el suelo es una barrera eficaz en la retención de metales, como todo material adsorbente tiene un límite. Si saturamos el suelo con metales perderemos su capacidad para retenerlos, y los metales podrán pasar a capas más profundas alcanzando en algunos casos las capas freáticas.

Cuando los metales son incorporados al suelo puede ocurrir lo siguiente:

- Que se queden retenidos en el suelo fijados por procesos de adsorción o precipitación.
- Pueden ser absorbidos por las plantas y pasar a la cadena trófica.
- Pueden volatilizarse y pasar a la atmósfera.

- Pueden ser lavados y alcanzar las aguas freáticas, bien como iones libres o como complejos solubles.

Cuando los residuos orgánicos son incorporados al suelo es importante, no sólo tener en cuenta el aporte de metales que se está realizando, sino los efectos sobre la movilidad o solubilidad de los metales ya presentes en el suelo. Tales residuos orgánicos contienen probablemente polímeros con propiedades no muy diferentes a las de los ligandos naturales (ácidos húmicos y fúlvicos), pudiendo reaccionar también de forma similar con los metales, formándose por tanto complejos metálicos solubles parecidos (Madrid, 1999), que pueden movilizarse a lo largo del perfil del suelo y alcanzar la capa freática. Por lo tanto, estos residuos orgánicos deben ser sometidos a procesos de maduración que minimicen la proporción de los componentes solubles antes de su aplicación al suelo como enmienda, ayudando a disminuir la biodisponibilidad de tales elementos potencialmente tóxicos (Madrid, 1999). Esto es especialmente aplicable si los contenidos totales en estos elementos son o pueden llegar a ser relativamente altos.

Por ello, la mayoría de los países han considerado necesario el establecimiento de unos niveles de calidad que limiten el uso de estos residuos en el sector agrario, de manera que se eviten problemas de contaminación de suelos, aguas subterráneas y en última instancia del hombre. En la tabla 1 se muestran los valores límites de los contenidos de algunos metales pesados en lodos de depuradora, abonos orgánicos y órgano-minerales, enmiendas orgánicas (salvo turbas), composts y abonos ecológicos según la legislación española y comunitaria.

Sin duda, los lodos de depuradora son los que presentan concentraciones de metales pesados más altas, por lo que no sólo se exigen unos niveles de calidad en los lodos destinados a ser aplicados al suelo, sino que también se

exige el envío de información al Registro Nacional de Lodos sobre las superficies y las dosis de aplicación. Como se muestra en la tabla 1, estos valores tampoco pueden exceder unos valores límites para las cantidades que se pueden introducir en el suelo cada año, basándose en una media de 10 años. Por otra parte, en la preparación de los composts sólo está permitido utilizar lodos de depuradora hasta un máximo de 35% (peso/peso) en el material de partida, mientras que para los abonos ecológicos que lleven la ecoetiqueta comunitaria la presencia de estos lodos no está permitida.

Tabla 1. Concentraciones máximas de algunos metales en lodos de depuradora así como en los suelos tras su aplicación, en abonos orgánicos y compost, y en enmiendas de suelos con la etiqueta ecológica de la comunidad europea. Valores en mg kg^{-1} .

Metal	Uso de lodos de depuradora en el suelo R. D. 1310/1990 y Orden de 23/10/1993				Fertilizantes y afines Orden de 28/5/1998		Ecoetiqueta Directiva 2001/688/ CE	
	Conc. límite en el suelo		Conc. Límite en los lodos		Valores lím. ^a ($\text{Kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$)	Abonos orgánico ^b	Composts	Enmiendas de suelos
	pH<7	pH>7	pH<7	pH>7				
Cd	1	3	20	40	0,15	3	10	1
Cu	50	210	1000	1750	12	450	450	100
Ni	30	112	300	400	3	120	120	50
Pb	50	300	750	1200	15	150	300	100
Zn	150	450	2500	4000	30	1100	1100	300
Hg	1	1,5	16	25	0,1	5	7	1
Cr	100	150	1000	1500	3	270	400	100

^a Hace referencia a valores límites tras 10 años de aplicación.

^b Incluye también abonos órgano-minerales salvo las turbas.

Los criterios para conceder esta etiqueta persiguen una doble finalidad, por un lado la utilización o reutilización de la materia orgánica procedente de la

recogida o el tratamiento de residuos, para contribuir a la reducción de los residuos sólidos, y por otro lado disminuir los daños o riesgos ambientales derivados de los metales y demás compuestos peligrosos presentes en las enmiendas. Como se puede ver en la tabla 1, los valores máximos de metales permitidos son más bajos en las enmiendas de suelos con la ecoetiqueta que los establecidos por la legislación española para los composts. Este hecho puede ser importante a la hora de disminuir las cantidades de metal que se añaden al suelo con estos materiales.

1.5 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN.

Una parte muy significativa de los metales retenidos en los suelos se regulan por medio de procesos de adsorción (Mc Bride, 1989). En el presente trabajo se empleará con frecuencia el término "adsorción", para expresar un conjunto de procesos por los cuales un determinado componente (llamado adsorbato) de una fase líquida, en nuestro caso una solución acuosa, se acumula en la superficie de una fase sólida, llamada adsorbente. Diremos entonces que la sustancia que queda así retenida en la superficie sólida está "adsorbida", y los procesos por los cuales se libere de nuevo la sustancia adsorbida se englobarán bajo el término "desorción".

Estos dos procesos son muy importantes en el control de la concentración de metal en la solución del suelo, y por tanto de la disponibilidad de estos metales para las plantas. La capacidad de la mayoría de los suelos para adsorber metales excede generalmente las cantidades en que éstos son añadidos para corregir deficiencias, de tal forma que, después de un corto periodo tras su adición al suelo en formas solubles, la mayor parte del metal

añadido está ligado a superficies sólidas y consiguientemente las pérdidas por lavado son mínimas (Adriano, 1986).

Algunos autores distinguen los metales "fijados" de otras formas "no fijadas" que pueden ser fácilmente liberadas por medio de un extractante que las movilice, frecuentemente por intercambio con otro catión, como es el caso del acetato amónico 1 M. Estas formas fácilmente disponibles, localizadas principalmente en posiciones de intercambio iónico, no se suelen considerar entre las propiamente "adsorbidas". Algunas formas fuertemente adsorbidas pueden liberarse en otras condiciones, lo que las hace "moderadamente" disponibles.

La cantidad de metal que puede estar presente en la solución del suelo depende de la capacidad que tenga cada suelo para inmovilizar los metales que lleguen a él (Harter y Naidu, 2001). Esta capacidad viene determinada de forma compleja por la interacción entre una serie de parámetros como son la fuerza iónica de la solución del suelo, la carga eléctrica de las superficies sólidas, el pH, la competencia con otros iones presentes en la solución, los compuestos orgánicos también presentes en la solución, etc. Además hay que tener en cuenta otros parámetros importantes dependientes de las condiciones climáticas, como son la temperatura y las precipitaciones.

En el presente trabajo, haremos especial hincapié en la influencia del pH en la adsorción de metales, ya que es bien conocido que la solubilidad de numerosos metales está muy fuertemente relacionada con el pH (Mc Bride, 1989), por lo que conviene averiguar en qué medida el efecto observado en la retención de metales puede estar relacionado con cambios en esta variable. Para ello se hace uso de los llamados diagramas de solubilidad (Lindsay, 1979; Papadopoulos y Rowell, 1988, 1989; Madrid y Díaz-Barrientos, 1992, 1994; Martínez y Motto, 2000; Rodríguez-Rubio et al., 2003), obtenidos representando el logaritmo de la actividad de metal libre en solución frente al

pH. Por medio de tales diagramas, puede compararse la composición observada en la solución con la que tendría si una determinada fase sólida del metal controlara dicha composición. Más adelante, en la parte experimental, se explicará con detalle cómo se realizaron estos diagramas y que información podemos obtener de ellos.

La forma más común para estimar la capacidad de un determinado material para adsorber metales es por medio de las llamadas isothermas de adsorción. En estas isothermas se relaciona la cantidad retenida de un metal con la concentración que queda en la solución. El término "isoterma" hace referencia a que los experimentos deben realizarse a temperatura constante, ya que la capacidad de adsorción varía con la temperatura. Las formas de las isothermas y su ajuste estadístico a diversas ecuaciones de carácter más o menos teórico pueden dar información útil sobre el comportamiento de dichos materiales y permite establecer comparaciones entre ellos para obtener conclusiones que ayuden a un mejor uso de éstos. Esta técnica se ha demostrado muy útil para describir los efectos que sobre la retención de metales provoca la adición de enmiendas orgánicas al suelo (Madrid y Díaz-Barrientos, 1994; Gao et al., 1997; Battaglia et al., 2003; Díaz-Barrientos et al., 2003), así como para estudiar la capacidad de dichas enmiendas para adsorber metales (Gharaibeh et al., 1998; Ruiz-Cortés y Madrid, 1999; Pagnanelli et al., 2002; Calace et al., 2002, 2003; Vegliò et al., 2003).

Las isothermas de adsorción pueden ser clasificadas de acuerdo con la variación de su pendiente inicial (Giles et al. 1960, 1974) en cuatro tipos generales (tipo S, L, H, C). Como puede verse en la figura 2, las tipo S se caracterizan por una pendiente inicial pequeña que va aumentando al aumentar la concentración. Esto indica que a concentraciones bajas la afinidad de la fase sólida por el adsorbato es menor que la de la solución. En el suelo puede ocurrir cuando los compuestos orgánicos disueltos forman complejos

fuertes con un metal, y una vez que la concentración de metal excede de la capacidad de complejación del ligando la adsorción en las partículas sólidas aumenta y la curva toma su forma característica, invirtiendo su concavidad (Sposito, 1989).

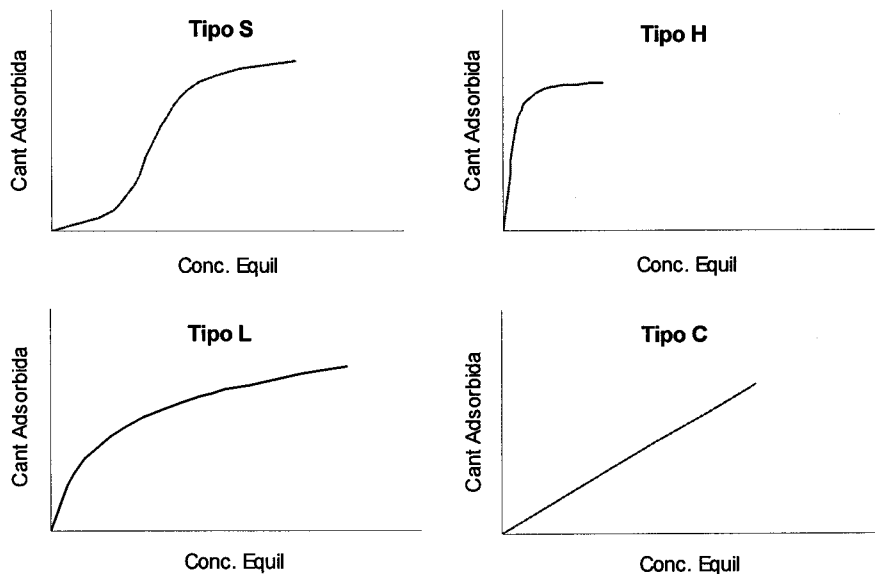


Figura 2. Tipos generales de isothermas de adsorción según Giles et al. (1974).

En las de tipo L la pendiente disminuye al aumentar la concentración ya que los sitios libres para la adsorción se van ocupando. Este comportamiento se explica por una alta afinidad del sólido por el adsorbato a baja concentración, mientras que a concentraciones más altas quedan menos sitios para la adsorción y el adsorbato queda en exceso, lo que supone una disminución de la pendiente.

Las de tipo H se pueden considerar como un caso extremo de las de tipo L, con gran pendiente inicial que indica una gran afinidad con interacciones específicas entre la fase sólida y el adsorbato y una rápida saturación en la adsorción.

Las de tipo C tienen una pendiente inicial que permanece constante independientemente de la concentración de adsorbato hasta la máxima adsorción posible. Se puede producir por un incremento en la cantidad de sitios disponibles en la superficie adsorbente cuando aumenta la cantidad adsorbida.

1.6 ESTUDIOS DE COMPLEJACIÓN.

Una vez estudiada la adsorción de metales en las superficies sólidas de nuestros suelos y enmiendas, no podemos olvidarnos de las reacciones que se producen en solución. De estas reacciones va a depender en gran parte la concentración y naturaleza de los iones presentes en el suelo. La complejación de iones metálicos en la solución del suelo va a influir en procesos tan importantes como son la disponibilidad de los iones para las plantas, el control de la solubilidad de éstos en el suelo, su lixiviación y subsiguiente contaminación del suelo y las aguas subterráneas.

Si hablamos de un medio heterogéneo en el que puede haber iones metálicos distribuidos en la solución y en las fases sólidas, tenemos que hablar de especiación. La especiación química la podemos definir como las distintas formas en las que un elemento se puede presentar en un determinado medio (Tessier y Turner, 1995). Entre estas formas lo podemos encontrar como:

- > Ion libre hidratado.

- Formando complejos inorgánicos en solución.
- Formando complejos orgánicos en solución.
- Adsorbido en partículas en suspensión.
- Formando compuestos poco solubles.

El que se encuentre en una forma u otra va a condicionar su biodisponibilidad, toxicidad y movilidad, y en esto radica la importancia de estudiar la especiación.

Tradicionalmente, la diferencia entre que un ion se encuentre en forma de complejo o adsorbido se debe al tamaño de las partículas a las que se una. Aunque es un criterio arbitrario se han usado habitualmente los filtros de 0,45 μm para separar las partículas en suspensión de las que están disueltas (Buffle, 1988).

Este mismo autor define los agentes complejantes, o simplemente complejantes, como cualquier compuesto orgánico o inorgánico que forme una combinación química con un catión inorgánico. Al resultado de esta combinación se le denomina complejo independientemente de su naturaleza. Estos complejos pueden ser mononucleares o polinucleares dependiendo del número de iones metálicos que contenga el complejo. A su vez un complejante puede estar constituido por una o más posiciones complejantes, que podemos definir como el lugar exacto del complejante donde se une el ion metálico. Esta unión puede ser monodentada si se fija por un solo átomo, o multidentada si lo hace por más de uno. En este caso el complejo formado se denomina quelato.

Estos complejantes los podemos dividir en las siguientes categorías (Buffle, 1988):

- Compuestos orgánicos o inorgánicos perfectamente caracterizados y de pequeño tamaño ($< 1 \text{ nm}$) denominados ligandos. Muchas veces poseen

una única posición complejante y forman complejos de baja estabilidad. Dentro de esta categoría se incluyen los aniones inorgánicos y compuestos orgánicos sencillos (aminoácidos, hidroxiaácidos, monosacáridos).

- Grupos complejantes homólogos de tamaño pequeño (1-2 nm). Cada complejante individual contiene un número limitado de posiciones complejantes, que en relación con su tamaño se puede considerar elevado por lo que se les denomina polifuncionales (ácidos fúlvicos y péptidos).
- Compuestos macromoleculares (2-100 nm) en los que cada molécula individual integra un gran número de posiciones complejantes (polisacáridos, sustancias húmicas). Cada molécula lleva una gran cantidad de carga comportándose como un polielectrolito, además de compartir la polifuncionalidad del grupo anterior.
- Partículas sólidas suspendidas o coloides con posiciones complejantes superficiales (materia orgánica particulada, arcillas, óxidos metálicos hidratados). Las reacciones de complejación en las superficies se pueden considerar análogas a las reacciones en solución.

Todos estos complejantes pueden tener grupos funcionales superficiales que se definen como "unidades moleculares reactivas químicamente, unidas a la estructura de un sólido por su periferia de forma que los componentes reactivos puedan estar en contacto con la solución" (Sposito, 1989). Estos grupos funcionales superficiales pueden ser orgánicos o inorgánicos, de tal forma que cuando un grupo funcional superficial interacciona con un ion o molécula de la solución se crea una entidad molecular estable llamada complejo superficial, y en general a este tipo de reacciones se les denomina reacciones de complejación superficial.

Se pueden formar dos tipos de complejos superficiales:

- Los de esfera externa, cuando al menos una molécula de agua separa el ion complejado del grupo funcional complejante. Normalmente implican interacciones electrostáticas, por lo que sólo suelen ocurrir en superficies que tienen carga opuesta al adsorbato. Son procesos rápidos, reversibles y más débiles que los de esfera interna. Este tipo de complejos son los que suelen formar los metales alcalinos y alcalino térreos.
- Los de esfera interna, que implican enlaces iónicos o covalentes, más fuertes que los anteriores. Normalmente son procesos más lentos, son muy poco reversibles y se pueden producir sin tener en cuenta la carga de la superficie. Son los complejos típicos que se forman con los metales de transición, aunque en solución se suelen dar los dos tipos de complejos superficiales simultáneamente.

En nuestro trabajo, tanto en los suelos como en las enmiendas, el componente orgánico es el máximo responsable de la formación de complejos con los cationes. Dicho componente orgánico está normalmente cargado negativamente debido a la gran abundancia de grupos susceptibles de perder protones (Harter y Naidu, 1995). Cuando se forman estos complejos entre los grupos funcionales de la materia orgánica y los iones metálicos, es conveniente tener en cuenta una serie de aspectos importantes. Uno de ellos es la estequiometría del complejo, que puede ser monodentado o multidentado, dependiendo del número de sitios que intervengan en el enlace. Otro factor es la propia heterogeneidad química del complejante, tanto de los distintos grupos funcionales como del entorno químico en que se encuentran estos grupos, que varía con la conformación de la macromolécula. La composición de la solución también va a ocasionar una mayor o menor competencia entre los iones metálicos por los grupos complejantes. Y no hay que olvidar que además de otros iones hay que tener en cuenta los protones e hidroxilos que siempre

están presentes y compiten por esos sitios provocando cambios en la carga y en la conformación de la macromolécula.

Por todo ello, es importante determinar la concentración de estos grupos complejantes o también llamados puntos o sitios activos. Frecuentemente, los sitios con potencialidad para complejar metales son aquellos susceptibles de ceder protones, por lo que tradicionalmente se ha recurrido a las valoraciones ácido-base para determinar la concentración de estos grupos, y así conocer la cantidad máxima que puede unirse al complejante (Santos et al., 1999). A partir de estas valoraciones se pueden definir fundamentalmente dos tipos de sitios o posiciones de complejación, los que corresponderían a los grupos carboxílicos o de baja afinidad, que se ionizan a pH más bajos, y los fenólicos o de alta afinidad, que se ionizan a pH más altos. Normalmente la distinción entre unos y otros se realiza a partir del punto de inflexión de la curva de valoración, siendo habitual que los grupos carboxílicos estén en mayor proporción.

Conviene mencionar aquí que el estudio de la formación de complejos en solución precisa de técnicas que permitan distinguir de alguna manera las formas libres de metal de las que están unidas a los ligandos. En nuestro caso para tal finalidad hemos empleado:

- Una resina de intercambio catiónico. Con la resina de intercambio catiónico, y siguiendo el método propuesto por Zunino et al. (1972), intentaremos determinar la máxima capacidad de complejación de metal.
- Un electrodo selectivo de metal, con el que obtenemos directamente la concentración de metal libre.
- Un polarógrafo con el que, como ya explicaremos más adelante, para obtener la concentración de metal libre se precisan una serie de cálculos y aproximaciones que hacen que la utilización de esta técnica sea más

complicada, aunque por otra parte podemos detectar concentraciones de metal más bajas.

1.7 MODELOS DE RETENCIÓN DE METALES.

Existen una serie de modelos basados en el equilibrio sólido-solución que se usan para describir la adsorción de metales en el suelo. Para este trabajo hemos elegido los más utilizados, representados por la ecuación de Van Bemmelen-Freundlich, en adelante Freundlich, y la ecuación de Langmuir.

La ecuación de Freundlich (Van Bemmelen, 1910; Freundlich, 1926) es un modelo empírico muy utilizado en el estudio de la adsorción en el suelo, y se puede expresar como:

$$Q = K_F C^b \quad [1]$$

donde Q es la cantidad de soluto adsorbida por unidad de adsorbente, K_F es el coeficiente de distribución o constante de Freundlich, C es la concentración de soluto en solución cuando se alcanza el equilibrio, y b es un parámetro que nos da una idea de la curvatura de la isoterma ($b < 1$ convexa, $b = 1$ recta, $b > 1$ cóncava).

Una de las mayores desventajas de este modelo es que no permite predecir la adsorción máxima. Aunque a veces se han utilizado los parámetros K_F y b para obtener conclusiones sobre el mecanismo de adsorción, tales interpretaciones sólo pueden considerarse meras especulaciones, ya que esta ecuación no responde a ninguna teoría fisicoquímica subyacente. Sin embargo, dicha ecuación sí permite la comparación entre diferentes adsorbentes

utilizando el coeficiente K_F como índice, al corresponder éste a la cantidad adsorbida para $C=1$ en las unidades en que esté expresada.

Por el contrario, la ecuación de Langmuir sí fue desarrollada con una base teórica para describir la adsorción de los gases en una superficie (Langmuir, 1918), y se ha utilizado frecuentemente para explicar la adsorción de diferentes solutos por los suelos, aunque las suposiciones teóricas en que se basa son casi siempre difícilmente aplicables al caso de los suelos. Según Harter y Smith (1981), estas suposiciones son:

- La adsorción ocurre en una superficie plana que tiene un número fijo de sitios, idénticos y que sólo pueden adsorber una molécula de adsorbato, de tal forma que sólo se permite el recubrimiento en forma de una monocapa que representa la máxima adsorción.
- La adsorción es reversible.
- No hay movimientos laterales de las moléculas en la superficie.
- La energía de adsorción es la misma en todos los sitios e independiente de la superficie ocupada (superficie homogénea), y no se dan interacciones entre las moléculas de adsorbato (el adsorbato se comporta de forma ideal).

La mayoría de estas suposiciones no son válidas en el caso de los suelos, por lo que el uso de la ecuación de Langmuir sólo puede considerarse como una descripción cuantitativa de los datos experimentales. Esta ecuación puede expresarse como:

$$Q = \frac{Q_M k_L C}{1 + k_L C} \quad [2]$$

donde Q es la cantidad de soluto adsorbida por unidad de adsorbente, K_L es una constante que en la deducción teórica de la ecuación es una función

exponencial de la energía de adsorción, C es la concentración de soluto en solución en el equilibrio, y Q_M es la máxima adsorción que se puede dar.

El parámetro Q_M , como antes K_F , permite la comparación entre adsorbentes, por ser la adsorción máxima a la que se aproxima asintóticamente la curva. La magnitud K_L da idea de la rapidez con que la curva de adsorción se aproxima al máximo, ya que aritméticamente equivale a la inversa de la concentración necesaria para alcanzar el 50% del recubrimiento máximo, por lo que cualitativamente da una idea de la afinidad del adsorbente por el adsorbato.

Como ocurre frecuentemente con los modelos simplificados al aplicarlos a fenómenos naturales, el principal inconveniente de ambas ecuaciones es que en la mayoría de los casos reales, los valores que se obtienen para los parámetros dependen del intervalo de concentraciones en el que nos encontremos. Por ello, las comparaciones entre diferentes sistemas deben hacerse a partir de datos obtenidos en un intervalo lo más parecido posible.

Los datos experimentales de adsorción se pueden ajustar a la ecuación de Langmuir o de Freundlich mediante un ajuste lineal o no lineal. En el caso de la ecuación de Langmuir existen varias transformaciones que dan lugar a relaciones lineales. Entre las más utilizadas se encuentran (Kinniburgh, 1986):

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{K_L Q_M} + \frac{C}{Q_M} \quad [3]$$

$$\frac{Q}{C} = K_L Q_M - K_L Q \quad [4]$$

En el caso de utilizar la ecuación [3], si representamos C/Q frente a C obtenemos el valor de Q_M del inverso de la pendiente de la recta, y el valor de K_L del cociente entre la pendiente y el punto de corte de la recta con el eje. En

este tipo de representaciones la tendencia de Q a amortiguar su variación para valores de C relativamente altos enmascara posibles desviaciones de los resultados a concentraciones bajas. Si utilizamos la ecuación [4] y representamos Q/C frente a Q, obtendremos el valor de Q_M del opuesto del cociente entre el punto de corte con el eje y la pendiente, y el valor de K_L del opuesto de la pendiente. En este tipo de representación ocurre lo contrario que en el caso anterior, ya que la influencia de valores pequeños de C es mayor que la de los valores mayores. Por estos motivos en la presente tesis todos los ajustes realizados se llevaron a cabo con la ecuación no lineal.

En el caso de la ecuación de Freundlich, la forma lineal se corresponde con la siguiente ecuación:

$$\log Q = \log K_F + b \log C \quad [5]$$

Al representar el log Q frente al log C, de nuevo se da mayor peso estadístico a los valores pequeños de C. Harter (1984) recomienda examinar la isoterma en su forma original, ya que si no muestra la forma característica o las concentraciones utilizadas son muy bajas, la estimación de las cantidades adsorbidas puede presentar un error del 50% o más.

Trabajos posteriores como los de Kun-Huang Houg y Dar-Yuan Lee, (1998) llegaron a la conclusión de que cuando el intervalo de concentraciones utilizados es menor que el que corresponde a la mitad de la adsorción máxima, ambas ecuaciones, la de Langmuir y de Freundlich, se ajustan bastante bien a los datos experimentales. A veces cuando los intervalos de concentraciones son bajos los ajustes a la ecuación de Freundlich son mejores a los obtenidos con la ecuación de Langmuir aunque los puntos dibujen una curva tipo Langmuir.

Aunque no se utilizarán en este trabajo conviene mencionar aquí que en la literatura científica relativa a la interacción de metales con adsorbentes

naturales, se han propuesto muchos otros modelos, en los que el trasfondo teórico varía sustancialmente de unos a otros. Dentro de este grupo pueden incluirse las diversas versiones de modelos basados en el modelo de la doble capa difusa (Gouy-Chapman, Stern-Grahame, etc), que incluyen la división de la interfase en dos o más planos con diferente potencial eléctrico (Barrow, 1987). En los casos más sofisticados, sin embargo, el mayor rigor de su trasfondo teórico implica una mayor dificultad (o incluso a veces imposibilidad) de medir todas las variables necesarias para poderlo aplicar. Por ello con frecuencia modelos muy elaborados no conducen necesariamente a un mejor conocimiento de la situación real, ya que se hace preciso introducir un gran número de parámetros no medibles experimentalmente que deben estimarse por procedimientos iterativos. Variables como la densidad de carga eléctrica, el potencial eléctrico superficial, las constantes de equilibrio termodinámico de las diversas reacciones en la interfase, etc., son frecuentemente imposibles de determinar por medio de experimentos independientes debido al desconocimiento del peso molecular de los polímeros orgánicos, de la capacidad eléctrica de la superficie, etc.

Por ello, y pese a las objeciones teóricas de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich comentadas aquí, hemos preferido no hacer uso de modelos mejor fundamentados desde el punto de vista teórico, pero difíciles de aplicar a los materiales empleados en la presente tesis. .

1.8 METALES ESTUDIADOS.

Los estudios de adsorción y complejación por parte de los suelos y las enmiendas se han realizado para Cu, Zn y Pb. Los dos primeros pertenecen al grupo de micronutrientes esenciales para la nutrición vegetal y pueden provocar situaciones de toxicidad si los contenidos en la planta superan ciertos límites, o problemas de deficiencia si las concentraciones son demasiado bajas. El Pb no está considerado como elemento esencial para ninguna especie, pero al ser un elemento muy tóxico su presencia en el suelo debe controlarse cuidadosamente.

El Cu es requerido por las plantas en pequeñas cantidades, su contenido medio en ellas varía entre 2 y 30 mg kg⁻¹ en peso seco (Navarro y Navarro, 2003). Esta cantidad puede variar notablemente dependiendo de las características del suelo (composición, pH, etc) y de la planta (especie, grado de madurez, etc). Estas variaciones son consecuencia de los distintos requerimientos de unas plantas y otras, lo que hace que ciertas plantas desarrollen síntomas de deficiencia antes que otras.

El Cu es absorbido por las plantas como Cu²⁺ o como complejo orgánico por vía radicular o foliar. Se encuentra distribuido por todas las partes de la plantas, siendo mayor su concentración en las hojas, y concretamente en las mitocondrias. Las funciones del Cu en la planta están asociadas con los enzimas, ya sea como activador o formando parte de ellas.

Los síntomas provocados por la deficiencia de Cu varían en cada cultivo, y suelen observarse en los órganos más jóvenes. Entre estos síntomas podemos encontrar clorosis, manchas pardas y necrosis en los bordes y ápice, lo que provoca la deformación y muerte de las hojas.

El exceso de Cu normalmente ocurre al encontrar más de 300 mg kg⁻¹ en el suelo. Normalmente este exceso se refleja en las raíces, que tienden a perder vigor y engrosarse. También puede provocar deficiencia de hierro y fósforo al limitar su adsorción. La toxicidad del Cu se incrementa en suelos ácidos, siendo recomendable la aplicación de enmiendas calizas para elevar el pH al menos a 6.

Los niveles normales de Cu en los suelos suelen oscilar entre 2 y 100 mg kg⁻¹ con un valor medio estimado de 30 mg kg⁻¹ (Lindsay, 1979). Las formas minerales más abundantes son los sulfuros, como el sulfuro cuproso, el sulfuro ferrico-cuproso (calcopirita) y el sulfuro cúprico. Otras formas menos estables pero también presentes son los óxidos cuproso y cúprico, así como los carbonatos más o menos básicos (malaquita y azurita).

Las cantidades de Cu que las plantas necesitan son muy pequeñas, mientras que el contenido de Cu en el suelo es más que suficiente para su nutrición, por lo que las deficiencias encontradas por las plantas se suelen deber a situaciones edáficas concretas que permitan o no su absorción. Los factores que más influyen en la absorción de Cu son: la cantidad de materia orgánica, el pH y el contenido de otros elementos como P, N, Fe, Al, Zn y Mo.

Está demostrado que el Cu puede combinarse fácilmente con la materia orgánica del suelo y formar complejos (Cao et al., 2004; Nierop et al., 2000; Rozan et al., 1999; Breault et al., 1996). Normalmente estos complejos se forman al unirse el Cu²⁺ con grupos carboxílicos, carbonílicos y fenólicos, aunque los grupos aminos e iminos también pueden participar. Sin embargo la formación de estos complejos no explicaría totalmente la deficiencia de las plantas por el cobre, ya que la estabilidad de estos complejos es muy variable dependiendo del tipo de materia orgánica del suelo en concreto. Si los complejos son fuertes el Cu será más inaccesible, mientras que complejos más débiles no provocarían esta deficiencia.

En lo referente al pH, es bien conocido que la solubilidad del cobre en el suelo disminuye al incrementar el pH, por tanto en suelos ácidos el cobre está más disponible. Sin embargo, también hay que tener en cuenta que un pH excesivamente ácido puede provocar una solubilización excesiva y por tanto una lixiviación del Cu, lo que nos llevaría a situaciones de deficiencia.

En cuanto al Zn, su contenido en la planta oscila normalmente entre 20 y 100 mg kg⁻¹ en peso seco y se encuentra mayoritariamente en la raíz (Navarro y Navarro, 2003). El Zn es absorbido por la planta como Zn²⁺ o quelato por vía radicular y foliar. En la planta participa en la formación y funcionamiento de diversos sistemas enzimáticos que intervienen en procesos vitales como son la estabilización de los ribosomas, la catalización de diversos procesos de oxidación y la transformación de carbohidratos (Price et al., 1972).

La deficiencia de Zn es conocida como foliocolosis y provoca un amarilleamiento progresivo y una disminución del tamaño de las hojas jóvenes. Según Yoshida et al. (1973), los límites de los contenidos en la planta son:

- < 10 mg kg⁻¹, deficiencia manifiesta.
- 10-15 mg kg⁻¹, deficiencia muy probable.
- 15-20 mg kg⁻¹, deficiencia probable.
- > 20 mg kg⁻¹, deficiencia no probable.

Por el contrario es poco frecuente encontrar problemas por exceso de Zn, aunque el nivel de toxicidad varia mucho dependiendo del tipo de planta. Este puede variar entre los 200 y 1500 mg kg⁻¹ (Chapman, 1966), aunque se puede considerar en general un nivel de toxicidad probable a partir de 400 mg kg⁻¹. En tales casos los síntomas que se observan son: pigmentación roja en el peciolo y nerviaciones, y clorosis debido a un bajo contenido en hierro, ya que el Zn impide la reducción del hierro y su transporte por el interior de la planta.

Los niveles de Zn que normalmente se encuentran en los suelos oscilan entre 10 y 300 mg kg⁻¹ con una media de 50 mg kg⁻¹ (Lindsay, 1979). El Zn procede principalmente de diversos minerales como silicatos (willemita), sulfuros, óxidos (cincita) y carbonatos (smitsonita).

Al igual que en el caso del Cu el pH es uno de los factores más importantes que afectan a la disponibilidad de Zn. A pH ácido (por debajo de 5) está más disponible, pero también se puede lixiviar. Cuando el pH aumenta tiende a insolubilizarse como hidróxido a no ser que el suelo sea alcalino sódico, en cuyo caso se formará cincato sódico que es soluble. La textura es otro factor a tener en cuenta, habiéndose demostrado que en suelos arenosos la deficiencia de Zn es más pronunciada que en suelos arcillosos.

El Pb no forma parte de los micronutrientes esenciales para las plantas, pero debido a su elevado poder contaminante es importante estudiar su movilidad en el suelo. Una vez que se incorpora a la cadena trófica es difícil de eliminar debido a su alto índice de acumulación, resultando altamente tóxico principalmente para niños y mujeres embarazadas. Por otra parte las cantidades de Pb encontradas en los residuos (sobre todo en los residuos sólidos urbanos) pueden llegar a ser importantes y es por tanto conveniente estudiar cómo se comporta dicho metal cuando estos residuos son añadidos al suelo.

En los suelos los niveles de Pb suelen oscilar entre 2 y 200 mg kg⁻¹ encontrándose el valor medio en 10 mg kg⁻¹ (Lindsay, 1979). En las plantas suele provocar daños en la producción de energía, afectando a los procesos bioquímicos que ocurren en las mitocondrias.

Materiales y métodos

Indice

2. MATERIALES Y MÉTODOS	39
2.1 Materiales.....	41
2.1.1 Enmiendas.....	41
2.1.2 Suelos.....	42
2.2 Determinaciones analíticas generales.....	43
2.2.1 Preparación de las muestras.....	43
2.2.2 pH en agua.....	43
2.2.3 Materia orgánica y carbono orgánico total.....	44
2.2.4 Nitrógeno.....	45
2.2.5 Relación C/N.....	45
2.2.6 Carbonatos.....	45
2.2.7 Análisis mecánico o granulométrico.....	46
2.2.8 Metales solubles en agua regia.....	47
2.3 Experimentos de adsorción.....	48
2.3.1 Cinética de adsorción.....	48
2.3.2 Isotermas de adsorción-desorción.....	49
2.3.3 Competencia entre metales.....	50
2.3.4 Diagramas de solubilidad.....	51
2.4 Experimentos de complejación.....	54
2.4.1 Valoraciones ácido-base.....	54
2.4.2 Experimentos con resina de intercambio catiónico.....	58
2.4.3 Experimentos con electrodo selectivo.....	60
2.4.4 Experimentos voltamperométricos.....	61

2.1 MATERIALES.

En el capítulo de Introducción hemos abordado el problema que la generación de residuos conlleva, así como los tratamientos que actualmente se siguen para su eliminación y reciclaje. Los materiales utilizados en la presente tesis proceden de dichos residuos en ocasiones compostados y en otras no. Debido a esto, en ocasiones nos referiremos a estos materiales con el nombre genérico de enmiendas, término usualmente utilizado en la bibliografía ya que estos materiales se añaden al suelo para enmendar las carencias de este, sobre todo de nutrientes y materia orgánica.

Para estudiar que efectos provocan la adición de estas enmiendas a los suelos, también hemos utilizado muestras de suelos tratados con dichas enmiendas.

2.1.1 ENMIENDAS.

Las enmiendas usadas en este trabajo son las siguientes:

1. Un compost de residuos sólidos urbanos suministrado por la empresa ABORGASE (Villarrasa, Huelva), que denominaremos RSU.
2. Un residuo sin compostar procedente de la fabricación de pulpa de papel, de la empresa Ence S.A. de San Juan del Puerto (Huelva), que nombraremos como RP.
3. Un compost comercial llamado Fertiormont y facilitado por Abonos Montaña S.A. de Gilena (Sevilla). Este compost procede de alpechín mezclado con otros restos vegetales no especificados por el fabricante, y

que se comercializa tanto en forma sólida como líquida. A la forma sólida la denominaremos RF, y a la líquida FL.

2.1.2 SUELOS.

El suelo que se ha usado para los experimentos de adsorción de metales está clasificado como regosol hidromórfico (Aquic Xeropsamment), de textura arenosa (a partir de ahora lo llamaremos suelo testigo, ST) situado en la finca Torreagro, en el término de Cartaya (Huelva), en el kilómetro 15 de la carretera comarcal H-1311 de Cartaya a Tariquejo. Las muestras se tomaron del horizonte superficial de 0 a 30 cm.

Además se han utilizado otras muestras de parcelas situadas en la misma finca mencionada anteriormente que han recibido un tratamiento durante dos años con las distintas enmiendas. Denominaremos al suelo con los distintos tratamientos de la siguiente manera:

- SRF, al suelo que ha recibido 12.000 kg ha⁻¹ de compost de alpechín (fertiomont sólido).
- SRSU, al que ha recibido 48.000 kg ha⁻¹ de compost de residuos sólidos urbanos.
- SRP al que ha sido enmendado con 48.000 kg ha⁻¹ de residuo de papelera.

Estos tratamientos corresponden a experiencias de campo desarrolladas por otros grupos de investigación del IRNAS.

2.2 DETERMINACIONES ANALÍTICAS GENERALES.

2.2.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Como fase previa para la realización de los distintos ensayos, las muestras, una vez recogidas, se acondicionaron para su posterior uso. Para ello, se colocaron en bandejas y se dejaron secar al aire a temperatura ambiente. Una vez secas se retiraron los inertes y otros objetos extraños, y se procedió a la disgregación mecánica de los agregados mediante un molino de tambor. Posteriormente se tamizó la totalidad de la muestra haciéndola pasar a través de un tamiz de 2 mm de luz.

Una vez tamizada, para su partición se utilizó el método del "cuarteado" repartiéndola en partes proporcionales que se recogieron en unos recipientes y se almacenaron en cámaras frigoríficas a 4 °C.

2.2.2 pH EN AGUA.

El pH de las enmiendas se midió en el sobrenadante del extracto 1:5 p/v compost:agua, después de agitar la mezcla durante 30 minutos, centrifugando en caso de ser necesario (Ministerio de Agricultura, 1986). Las medidas se llevaron a cabo en un pHmetro Crison Digilab 517 con electrodo de vidrio combinado Ag/AgCl.

El pH de los suelos se determinó por el método denominado de la pasta saturada propuesto por Guitián y Carballas (1976). En un vaso de precipitado de 50 ml, se introdujo un volumen de suelo de aproximadamente las tres cuartas partes de la capacidad del vaso y posteriormente se fue añadiendo al suelo, sin agitar, cantidades sucesivas de agua hasta que quedó

completamente humedecida toda la masa del suelo. Llegado ese momento, se continuó agregando agua, gota a gota, hasta que la superficie brilló ligeramente. Una vez que se alcanzó este contenido de humedad, se removió el suelo con una varilla de vidrio y se continuó añadiendo gotas de agua, hasta que un orificio hecho en el centro de la pasta llegó a cerrarse lentamente. Después de transcurridos entre treinta y sesenta minutos desde que se finalizó la operación descrita, se agitó una vez más con la varilla y se midió el pH.

2.2.3 MATERIA ORGÁNICA Y CARBONO ORGÁNICO TOTAL.

El método adoptado para la determinación del carbono orgánico total de los suelos se basó en la técnica descrita por Walkley y Black (1934), que consiste en la oxidación de la materia orgánica con dicromato potásico en medio sulfúrico. El exceso de oxidante se valora con sulfato ferroso amónico (sal de Mohr) y la cantidad de carbono orgánico oxidado se calcula a partir de la cantidad de dicromato reducido.

La materia orgánica se calcula multiplicando el resultado obtenido tras analizar el carbono orgánico del suelo (fracción oxidable) por un factor de conversión (1,724). Este cálculo se basa en la hipótesis de que la materia orgánica del suelo contenga un 58% de carbono (Jackson, 1982). Según Russel y Engel (1928), la materia orgánica calculada multiplicando el contenido en carbono por el factor 1,724 concuerda muy bien con la determinación directa mediante el peróxido de hidrógeno, quedando las discrepancias individuales observadas dentro de los límites de los errores experimentales.

En el caso de las enmiendas la materia orgánica total se determinó por la pérdida de peso de las muestras calcinadas en cápsulas de porcelana a 550° C hasta cenizas blancas (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 1986).

El contenido de carbono orgánico total se calculó dividiendo el valor obtenido al determinar el contenido de materia orgánica entre 1,84 (Iglesias Jiménez y Pérez García, 1992).

2.2.4 NITRÓGENO.

Su determinación es la misma para los suelos y las enmiendas y se efectuó utilizando el clásico método de Kjeldahl, en el cual la muestra del suelo se digiere con ácido sulfúrico y sustancias que facilitan la transformación del nitrógeno en ion amonio. Después las muestras son tratadas con NaOH al 40% y se destilan en un destilador Kjeldahl. El destilado se valora con HCl de normalidad conocida.

2.2.5 RELACIÓN C/N.

Para un mejor conocimiento de la evolución de la materia orgánica resulta importante determinar la relación C/N, que es un índice del estado de humificación de la materia orgánica. Este índice expresa el cociente entre el carbono orgánico y el nitrógeno total contenidos en las muestras, y su valor se obtiene a partir de los valores de C y N expresados en tanto por ciento sobre la materia seca.

2.2.6 CARBONATOS.

Para la determinación de este parámetro se ha empleado el método del Calcímetro de Bernard, que consiste en una medida indirecta de los carbonatos

del suelo midiendo el CO_2 desprendido al tratar los suelo con HCl 1:1 (aproximadamente 6 M).

Un peso conocido de muestra (según su contenido en carbonatos) se colocó en un matraz erlenmeyer de 500 ml y se humedeció con unos pocos ml de agua. Seguidamente se conectó el erlenmeyer al calcímetro, habiéndose colocado previamente en dicho calcímetro unos ml de ácido clorhídrico. Con la llave del calcímetro cerrada, e inclinando el erlenmeyer, se vertió el ácido sobre la muestra y se agitó suavemente para favorecer el ataque. Cuando el nivel del líquido del calcímetro permaneció estacionario, se dejó de agitar y se tomó la lectura alcanzada de la columna, correspondiendo dicha lectura con el CO_2 desprendido por la muestra.

2.2.7 ANÁLISIS MECÁNICO O GRANULOMÉTRICO.

Consiste en la segregación de las partículas individuales agrupadas en fracciones de diferente tamaño. Para que dichas partículas estén separadas se requiere la destrucción de las uniones que las mantienen en forma de agregados.

Para este análisis, en la muestra secada y tamizada se eliminó la materia orgánica tratando el suelo con H_2O_2 . Después de dicha eliminación se procedió a la dispersión para conseguir individualizar partículas de pequeño tamaño integradas en flóculos. Los agentes dispersantes a base de sodio, tales como el hexametáfosfato sódico, permiten conseguir este efecto, al sustituir por sodio los cationes polivalentes, sobre los que tiene un efecto complejante el anión hexametáfosfato. La determinación de la fracción más gruesa (2-0,2 mm, definida como arena gruesa) se realizó por tamizado. Las fracciones más finas se determinaron después de un cierto tiempo de espera para la sedimentación

de las partículas, por medio del método del densímetro de Bouyoucos (1962), que se basa en la medida de la densidad de la suspensión, que está relacionada con la concentración de partículas en ella. Las partículas fueron sedimentando poco a poco y a medida que esto sucedía, la densidad del líquido fue también disminuyendo. La separación de la arena fina (0,2-0,05 mm) se consiguió lavando repetidas veces y recogiendo el residuo. En la primera lectura realizada (a los 40 minutos) se obtuvo la densidad correspondiente al limo y a la arcilla y en la segunda (2 horas) sólo la de la arcilla ($< 0,002$), por lo que por diferencia se pudo determinar la del limo (0,05-0,002).

2.2.8 METALES SOLUBLES EN AGUA REGIA.

Las digestiones con agua regia (HNO_3 HCl 1:3) permiten solubilizar alrededor del 80% o más del metal presente en las muestras. Las cantidades de metal no solubilizadas con este método se corresponden con fracciones muy ligadas a la estructura cristalina de los minerales y por tanto muy difíciles de extraer (Gupta et al., 1996). Algunos autores denominan al metal extraído con este método como metal pseudo total para diferenciarlo del metal total extraído mediante el ataque triácido con HNO_3 , HClO_4 y HF.

El procedimiento de digestión consiste en un ataque en un reactor cerrado mediante horno microondas. En primer lugar se pesaron triplicados de 1 g de muestra (suelo o enmienda) en reactores de teflón, añadiéndoles a continuación 3 ml de ácido clorhídrico y 1 ml de ácido nítrico concentrado y agitándolos suavemente para evitar que el suelo se quede adherido al fondo. Los reactores se tapan y se dejan estar durante la noche en una vitrina. Al día siguiente los reactores se cierran herméticamente, se colocan en el bloque digestor y el conjunto se introduce en el microondas. En éste se someten a calentamiento en un proceso que implica ciclos de tiempos a distintas

potencias, que dependerán de las características de nuestro equipo. Este proceso dura unos 23 minutos y una vez terminado los reactores se sacan y se dejan enfriar a temperatura ambiente para que disminuya la presión del interior del vaso. A continuación se abren los reactores en una vitrina de gases y la solución se filtra y enrasa en matraces de 50 ml.

Los metales disueltos se determinaron por absorción atómica de llama en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 1100, utilizando para su calibración curvas patrón con la misma concentración de ácidos que tienen las muestras.

2.3 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.

2.3.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

Muestras triplicadas de 0,5 g de suelo se pusieron en contacto en tubos de centrífuga de 50 ml con 20 ml de una solución de concentración conocida de Cu, Pb o Zn en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M. Se eligió este electrolito de fondo para establecer una fuerza iónica constante utilizando un anión que normalmente no suele presentar adsorción específica sobre superficies minerales ni es de esperar que forme complejos fuertes con los metales estudiados, y que suele estar presente en la solución del suelo. Al cabo de 1, 3, 7, 14 y 20 días de agitación las suspensiones se centrifugaron a 22000 *g*, se midió el pH del sobrenadante y se determinaron por absorción atómica las concentraciones de metal en la solución. Por diferencia con la concentración inicial se calculó la cantidad de metal adsorbido para cada tiempo de contacto.

En el caso de las enmiendas la experiencia fue similar, pero utilizando 0,1 g de muestra en 30 ml de solución con una concentración conocida de Cu, Zn o Pb en tubos de centrífuga de 50 ml, y las medidas de metal se realizaron a 1, 3, 5, 8 y 12 días, ya que no se estimó necesario hacerlo a más tiempo en vista de los resultados que se iban obteniendo.

A partir de estos resultados se podrá elegir un tiempo de reacción a partir del cual se puede considerar que el sistema ha alcanzado el equilibrio.

2.3.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.

Para llevar a cabo las isotermas de adsorción-desorción las concentraciones elegidas están comprendidas en un intervalo que oscila entre (0,08-1,26) mM para el Cu, (0,14-1,21) mM para el Pb, y (0,04-1,22) mM para el Zn. Debido a que las enmiendas presentan una mayor capacidad de retención de metales se utilizan distintas relaciones sólido:solución; 0,5 g:20 ml para los suelos y 0,1 g:30 ml para las enmiendas. De no hacerlo así hubiera sido necesario llegar a concentraciones de metal demasiado altas, con el consiguiente aumento de los errores en las cantidades adsorbidas, calculadas a partir de las diferencias entre las concentraciones iniciales y finales. Todas las experiencias se realizaron por triplicado y con $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M como electrolito de fondo.

Tras el tiempo elegido mediante las cinéticas de adsorción, las muestras se centrifugaron y se tomaron 10 ml de la solución sobrenadante en los experimentos con los suelos y 15 ml en los de las enmiendas (correspondientes a la mitad de la solución original), y se determinaron sus contenidos en Cu, Pb o Zn por absorción atómica. La adsorción total de metal se calculó para cada caso por diferencia entre la concentración inicial y la concentración en solución.

El procedimiento seguido para determinar la isoterma de desorción consistió en reemplazar la mitad de la solución sobrenadante, que se había retirado de los tubos de centrífuga al final de las isotermas de adsorción, por un volumen igual de solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M exenta de metal. Los tubos se agitaron de nuevo durante 24 horas, transcurridas las cuales se centrifugaron y se procedió por segunda vez a la sustitución de la mitad del sobrenadante por solución exenta de metal, determinando en cada paso en las soluciones sustituidas la concentración de metal. A partir de la concentración de la solución retirada, de la concentración final y el volumen sustituido puede calcularse el metal que queda retenido en cada caso. Por diferencia entre la adsorción total y el metal retenido después de la desorción se obtuvo el metal desorbido en la dilución.

Las isotermas de desorción se representaron tomando como punto de partida los puntos de adsorción, y representando la cantidad que permanece adsorbida (mmoles kg^{-1}) frente a la concentración final que queda en solución después de cada desorción (mM).

2.3.3 COMPETENCIA ENTRE METALES.

Estos experimentos son similares a los experimentos de adsorción, si bien el objetivo es ahora conocer la influencia de la presencia de un segundo metal. Por tanto, para cada metal se realizaron dos experimentos; uno con cada uno de los otros dos metales.

Las soluciones de partida se prepararon con las mismas concentraciones elegidas para los experimentos de adsorción para cada metal, pero con una concentración fija del otro metal (0,3 mM). El tiempo de reacción fue el mismo que el utilizado en los experimentos de adsorción, y transcurrido éste se midieron en absorción atómica la concentración de ambos metales. La cantidad

adsorbida de cada metal se calcula por diferencia con la cantidad de metal inicial utilizada.

2.3.4 DIAGRAMAS DE SOLUBILIDAD.

Ya hemos comentado en la introducción la importancia del pH en la adsorción de metales, y cómo los diagramas de solubilidad son una herramienta apropiada para estudiar tal influencia. En este apartado explicaremos como se construyen tales diagramas, que podemos ver en la figura 3 para el Cu (Lindsay, 1979).

En estos diagramas se representan los logaritmos de la actividad de Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} en solución frente al pH para los sistemas correspondientes a las isotermas de adsorción tanto del metal solo como cuando hay competencia de otro metal. Por medio de líneas rectas inclinadas se representa la composición de soluciones en equilibrio con fases sólidas formadas por algunos de los compuestos de Cu, Pb o Zn cuya formación es más probable en estos sistemas. Las rectas correspondientes al carbonato básico de Cu (malaquita), carbonato de Pb y carbonato de Zn se calcularon en equilibrio con la presión parcial de CO_2 atmosférica (0,0003 atm.).

Las ordenadas para nuestros datos se calcularon a partir de las concentraciones medidas en absorción atómica y de los coeficientes de actividad calculados para la fuerza iónica del electrolito de fondo, según la ecuación de Debye y Hückel extendida (Stumm y Morgan, 1981):

$$\text{Log (f)} = \frac{-Az^2 J^{1/2}}{1 + BkJ^{1/2}} \quad [6]$$

donde f es el coeficiente de actividad, A y B son constantes sin dimensiones que son función de la temperatura y de la constante dieléctrica del medio, z es la carga del ion, k es un parámetro que representa el tamaño efectivo del ion hidratado (en angströms), y J es la fuerza iónica, calculada según la siguiente formula:

$$J = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2) \quad [7]$$

donde c_i es la concentración molar de cada ion i presente en el medio. Para el electrolito de fondo que nosotros hemos utilizado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 M) la fuerza iónica es de 0,03. Los valores de los parámetros de la ecuación de Debye-Hückel utilizados fueron: $A = 0,510$ y $B = 0,329$ para agua a 25 °C, y $K = 6$ para Cu^{2+} y Zn^{2+} ó 4,5 para Pb^{2+} (Lindsay, 1979; Stumm y Morgan, 1981)

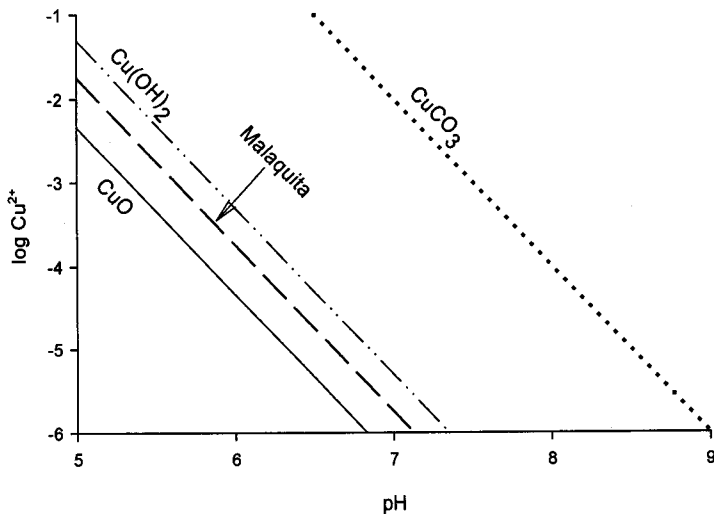


Figura 3. Diagrama de solubilidad del Cu con los compuestos que normalmente se encuentran en el suelo. Lindsay, 1979.

En estas representaciones el metal libre se calculó teniendo en cuenta la formación de la especie parcialmente hidrolizada MOH^+ , cuya presencia a los pH encontrados puede ser significativa. Otras especies más hidrolizadas están presentes en proporción despreciable en nuestras condiciones. Formas complejadas con componentes de los residuos y suelos en solución no pueden evaluarse sin un conocimiento preciso de las constantes de estabilidad correspondientes.

Para cada compuesto de un metal divalente cuya solubilidad dependa de una reacción con iones H^+ se definirá una línea de pendiente -2 , de forma que las soluciones cuyas composiciones caigan a la derecha de dicha línea estarán sobresaturadas respecto de dicho compuesto. Cada línea de pendiente -2 será el límite al que tiendan las soluciones que estén en equilibrio con el compuesto referido en estado sólido. Compuestos de mayor solubilidad definirán líneas paralelas a la anterior pero para ordenadas más altas. Si la composición de la solución es tal que no se alcance la saturación respecto de ningún compuesto, la relación M^{2+}/H^+ que se obtiene no tendrá por qué seguir la pendiente -2 . Lo mismo ocurrirá si la reacción que regula la presencia del metal en la solución no depende de los iones H^+ , como es el caso del intercambio iónico entre los iones metálicos y los cationes del electrolito en sitios de intercambio de filosilicatos.

2.4 EXPERIMENTOS DE COMPLEJACIÓN.

Los experimentos de complejación se realizaron con las tres enmiendas sólidas: RSU, RP y RF, así como con FL. Para estudiar la formación de complejos en solución se prepararon extractos acuosos de cada una de las muestras, ya que consideraremos la complejación como la interacción entre los iones metálicos en solución y los componentes disueltos en dichos extractos. En el caso de FL, los experimentos se realizaron con diluciones de distinta concentración del material original.

Los extractos acuosos de las enmiendas se prepararon inmediatamente antes de cada experimento, poniendo en contacto en tubos de centrifuga 1 gramo de sólido en 20 ml de agua destilada. Tras 24 horas de agitación en un agitador orbital se centrifugaron a 19800xg durante 40 minutos, y el sobrenadante se pasó por filtros de 0,45 μm . En el caso del fertiormont líquido, dada su naturaleza, sólo hizo falta agitarlo para homogeneizar la suspensión, centrifugar y pasar el sobrenadante por los filtros de 0,45 μm .

Los metales elegidos para estudiar la complejación fueron el Cu y el Pb debido a la imposibilidad de encontrar un electrodo selectivo de Zn en el mercado.

2.4.1 VALORACIONES ÁCIDO-BASE.

Las valoraciones ácido-base de los extractos acuosos de las enmiendas sólidas y del fertiormont líquido se realizaron en un vaso termostatado a 25° C con un valorador automático de Metrohm (702 SM Titrino). Este a su vez está conectado a un ordenador en el que se recogen las medidas de potencial y las adiciones de valorante. Durante todo el tiempo de la valoración se hace

burbujear nitrógeno a través de la solución para asegurarnos que el CO_2 no interfiere en nuestras medidas. Los datos obtenidos por el valorador, en la forma de mV frente al volumen añadido, se procesaron según el método de Gran (Gran, 1950, 1952; Rossotti et al., 1965) obteniéndose la concentración de protones en el medio sin necesidad de estimar los coeficientes de actividad. Para ello previamente hay que calibrar el electrodo valorando una solución de HNO_3 en las mismas condiciones de fuerza iónica (0,1 M KNO_3) y temperatura (25°C) en las que se realizarán las valoraciones de las muestras. Previamente hay que valorar la base que vamos a utilizar para valorar el ácido. Esta base se valora con ftalato ácido de potasio de concentración conocida, y así calculamos la concentración exacta de la base.

Una vez calibrado el electrodo, la valoración de las muestras se realizará con la misma fuerza iónica y temperatura, para que los coeficientes de actividad sean constantes y estén incluidos en los parámetros de la calibración.

En el método de Gran se definen dos funciones $G(E)$ y $G'(E)$:

$$G(E) = (V_0 + V) 10^{(E/g)} \quad [8]$$

$$G'(E) = (V_0 + V) 10^{(-E/g)} \quad [9]$$

donde V_0 y V son el volumen inicial y el de base añadido respectivamente, E es la lectura de potencial en mV y $g=59,16$ mV a 25° C.

Sustituyendo en la ecuación 8 obtenemos los resultados de la parte ácida de la valoración $G(E)$ y sustituyendo en la ecuación 9 obtenemos la parte básica $G'(E)$. Si representamos gráficamente ambas expresiones frente al volumen de base añadido (figura 4), y se ajustan linealmente ambas funciones obtenemos la pendiente (m) y el punto de corte con la ordenada (n) para ambas rectas.

Una vez obtenidos estos parámetros podemos calcular $E^{0'}$ y $E^{0''}$ resolviendo las siguientes ecuaciones:

$$E^{0'} = g \log(-m_1/C_B) \quad [10]$$

$$E^{0''} = -g \log(m_2/C_B) \quad [11]$$

donde m_1 y m_2 son las pendientes de las rectas ajustadas a $G(E)$ y $G'(E)$ respectivamente, y C_B es la concentración de la base utilizada en la valoración. Los valores obtenidos para $E^{0'}$ y $E^{0''}$ son propios de nuestro electrodo de pH para las condiciones de trabajo.

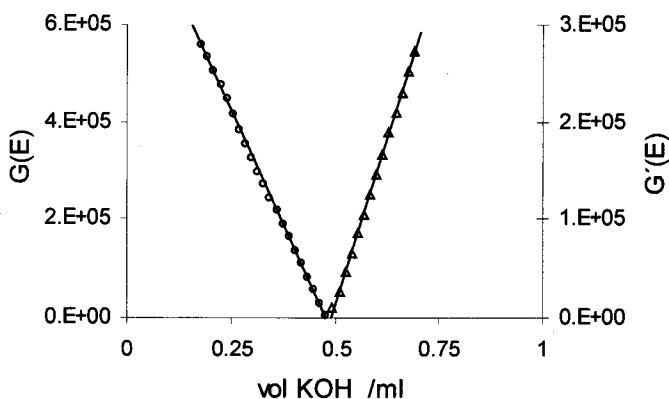


Figura 4: Representación de Gran.

Una vez calculados $E^{0'}$ y $E^{0''}$ podemos averiguar el pH en las valoraciones tras cada adición de valorante, despejando la $[H^+]$ de la ecuación de Nernst:

$$E = E^{0'} + g \log [H^+] \quad [12]$$

Una vez calibrado el electrodo por el método de Gran pasamos a valorar los extractos acuosos de las enmiendas. En el caso del fertiormont líquido un volumen de extracto acuoso preparado como se ha descrito anteriormente es valorado con NaOH 0,2 M en una solución 0,1 M de KNO₃. La concentración de puntos activos se puede calcular a partir del punto de inflexión de la curva obtenida al representar el pH frente al volumen de NaOH utilizado en la valoración.

En el caso de los extractos acuosos de las enmiendas cuyos pH iniciales oscilan entre 8 y 8,5 las valoraciones se realizaron con HNO₃ 0,1 M y con KNO₃ 0,1 M en el medio como electrolito de fondo. A partir de los datos de esta valoración se puede construir la curva de protones consumidos frente al pH, en la que se observa como los valores se acercan a un valor máximo que consideraremos como la máxima capacidad de adsorber protones y por tanto la máxima concentración de puntos activos (László et al. 2001).

La cantidad de protones adsorbidos se pueden calcular según la siguiente ecuación:

$$Q = ([H^+] - [OH^-])_i - ([H^+] - [OH^-])_e \quad [13]$$

donde los subíndices i y e hacen referencia a concentraciones iniciales y en el equilibrio respectivamente.

2.4.2 EXPERIMENTOS CON RESINA DE INTERCAMBIO CATIONICO.

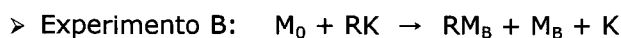
Siguiendo el método propuesto por Zunino et al. (1972), utilizando una resina de intercambio catiónico, se puede determinar la máxima capacidad de complejación de un ligando para un metal determinado.

Si expresamos la formación de un complejo mediante la ecuación: $M + L \rightleftharpoons ML$, cuando la concentración de metal (M) sea mucho mayor que la concentración del ligando (L) el equilibrio se desplazará hacia la derecha y casi todo el ligando estará formando complejo (ML). Ésta es la principal hipótesis en que se basa el método y cuanto mayor sea la constante de formación del complejo mayor será el grado de cumplimiento de éste. La resina utilizada en este caso es una Amberlite IR-120 fuertemente ácida, que antes de ser utilizada, debe tratarse con KNO_3 mediante sucesivos lavados para pasarla a forma potásica.

Para el estudio de estos complejos se realizan dos experimentos similares y paralelos, uno de ellos con complejante en el medio (experimento A) y otro sin él (experimento B). Para cada experimento se preparó una serie de disoluciones que contienen entre 0 y 120 $mg\ l^{-1}$ de Cu en medio KNO_3 0,1 M. A una de las series (experimento A) se le añade un volumen del extracto de la muestra preparado previamente, con una determinada concentración de puntos activos según las estimaciones de las valoraciones ácido-base. Las soluciones de ambas series se ajustan a pH 5 y se dejan en reposo 24 horas con objeto de que se formen los complejos con el metal. Tras este tiempo de contacto se toman 15 ml de cada solución y se ponen en contacto en tubos de centrifuga de 50 ml con 0,3 g de resina de intercambio catiónico (Amberlite IR-120) en forma potásica. Estas suspensiones se someten a agitación orbital durante 4 horas a 25 °C, y pasado este tiempo se separa por decantación la

resina del sobrenadante y se mide por absorción atómica la cantidad de metal en solución.

Las relaciones entre los diferentes componentes que intervienen en cada experimento pueden describirse de la siguiente forma:



donde:

- M_0 es la cantidad de metal añadido inicialmente.
- M_1 es la cantidad de metal en equilibrio con el complejante antes de añadir la resina.
- M_A es el metal en solución después del equilibrio con la resina cuando hay ligando en el medio.
- M_B es el metal en solución después del equilibrio con la resina cuando no hay ligando presente.
- RK es la resina de intercambio en su forma potásica.
- RM_A es el metal retenido en la resina cuando hay ligando en el medio.
- RM_B es el metal retenido en la resina cuando no hay ligando.

Cuando la concentración de metal inicial es mucho mayor que la de ligando se puede considerar que $M_1 \approx M_0$, $RM_A \approx RM_B$ y $M_A \approx M_B$ por lo que se puede expresar ML:

$ML = (ML + M_A) - M_B$, donde $(ML + M_A)$ se obtiene al analizar la solución resultante del experimento A y M_B es el metal en solución en el experimento B.

Al aumentar la concentración de metal inicial utilizada en cada experimento, llegará un momento en que se produzca la saturación del ligando, lo que se

apreciará cuando la diferencia entre el metal total en solución del experimento A ($M_L + M_A$) y del experimento B (M_B) después de retirar la resina sea constante. Este valor constante se considera la máxima capacidad de complejación del ligando para ese metal.

2.4.3 EXPERIMENTOS CON ELECTRODO SELECTIVO.

Con los electrodos selectivos se puede medir directamente la concentración de metal libre utilizando la ecuación de Nernst:

$$E = a + b \log [M] \quad [14]$$

donde $[M]$ es la concentración de metal libre, y a y b son dos parámetros característicos de cada electrodo y que se obtienen tras su calibración.

Los electrodos selectivos elegidos fueron: para el cobre un electrodo de Orion, y para el plomo uno de Metrohm. En el caso del Zn, por no existir electrodos selectivos para este metal, no pudo incluirse en estos experimentos. El electrodo de referencia utilizado es de Ag/AgCl y contiene una solución de KCl 3 M en su parte interna y en la externa una solución del mismo electrolito de fondo utilizado en cada valoración: KNO_3 en el caso del cobre y $Na(ClO_4)$ en el caso del plomo. Se usaron distintos electrolitos para cada metal por ser los recomendados por los fabricantes para cada electrodo selectivo.

Los extractos acuosos de las muestras se valoran con metal en un vaso termostataado que se mantiene a 25 °C. En la tapadera del vaso que lo mantiene cerrado herméticamente existen unos orificios por los que entra el electrodo de referencia, el electrodo selectivo de cada metal y el electrodo de pH. También hay una entrada para nitrógeno y una salida de aire hacia una solución de hidróxido de Bario para impedir el acceso de dióxido de carbono del

exterior. Otro de los orificios se utiliza para adicionar KOH o HNO₃ cuando sea necesario para mantener el pH constante. Estas adiciones están controladas por un Titrino 702SM de Metrohm y éste gobernado desde un ordenador en el que se registran las lecturas en mV correspondientes al metal libre y al pH.

Distintos volúmenes de una solución de metal en forma de Cu(NO₃)₂ o de Pb(ClO₄)₂ se añaden a una solución del extracto que se mantiene a pH 5 y tiene KNO₃ 0,03 M en el caso del Cu y Na(ClO₄) 0,03 M para el Pb como electrolito de fondo. Tras cada adición de metal se registran las lecturas del electrodo selectivo hasta que la variación sea menor a 0,1 mV/min. Esa lectura será la que se considerará adecuada para así determinar la cantidad de metal libre. La cantidad de metal complejado se obtendrá al restar de la cantidad de metal que se añade la cantidad de metal libre. Seguiremos añadiendo metal hasta que la cantidad de metal complejado tienda a hacerse constante.

Tras cada valoración de los extractos se realizará una recta de calibrado comprendida en un intervalo de 10⁻¹-10⁻⁶ M de cada metal, y con la misma fuerza iónica y pH que los experimentos anteriores. De la recta de calibrado obtenemos los parámetros a y b de la ecuación de Nernst así como la desviación que nuestro sistema tiene respecto a la pendiente esperada según dicha ecuación.

2.4.4 EXPERIMENTOS VOLTAMPEROMÉTRICOS.

La voltamperometría engloba un grupo de técnicas electroanalíticas en las que la información sobre el analito se obtiene a partir de medidas de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado. Por lo general los electrodos de trabajo en voltamperometría se caracterizan por su pequeña superficie (unos milímetros cuadrados), lo que favorece su polarización.

Históricamente, la voltamperometría se desarrolló a partir del descubrimiento de la polarografía por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky a principios de 1920. La polarografía difiere de otros tipos de voltamperometría en que el electrodo de trabajo es un electrodo de mercurio del tipo DME (dropping mercury electrode) o SMDE (static mercury drop electrode). Las ventajas que presenta el electrodo de mercurio sobre otros electrodos de trabajo son:

- El intervalo de potencial de trabajo es el más adecuado para la determinación de iones metálicos.
- Presenta una buena reproducibilidad de la gota.
- El electrodo se renueva con cada gota sin que ello suponga un perjuicio para la disolución.

El sistema eléctrico de un polarógrafo tiene dos funciones: la aplicación de un potencial y la medida de la corriente resultante, de forma que:

$$E_{ap} = E_{Hg} - E_{ref} - IR \quad [15]$$

donde E_{ap} es el potencial aplicado, E_{Hg} es el potencial del electrodo de trabajo, E_{ref} es el potencial del electrodo de referencia, e IR se denominada potencial óhmico o caída IR y es debida a la resistencia que proporciona la propia solución. Para eliminar la caída IR se usa un sistema de tres electrodos; un electrodo de trabajo, cuyo potencial se hace variar con el tiempo, un electrodo de referencia cuyo potencial se mantiene constante, y un electrodo auxiliar que normalmente es de platino. De esta manera la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, lo que reduce la caída de potencial IR .

El interés de esta técnica reside en la determinación cuantitativa de un determinado analito, ya que la intensidad de corriente medida al producirse una reacción de oxidación o reducción de la especie que se va a determinar en

función del potencial aplicado es proporcional a la concentración de la especie electroactiva cuando el transporte de ésta hacia el electrodo es regido por un proceso de difusión. Para que se dé dicho transporte por difusión las medidas se realizan en presencia de un electrolito soporte que debe estar en exceso respecto a la especie electroactiva.

Así mismo, el comportamiento polarográfico de cada especie es único para unas condiciones experimentales, de forma que la reacción redox se produce a un valor determinado de potencial, y de ahí el interés cualitativo de la técnica.

A la representación gráfica de la corriente en función del potencial aplicado se le denomina polarograma, y la forma de éste depende del tipo de polarografía. En la figura 5 observamos el polarograma típico para la polarografía clásica, así como la señal de excitación que lo provoca.

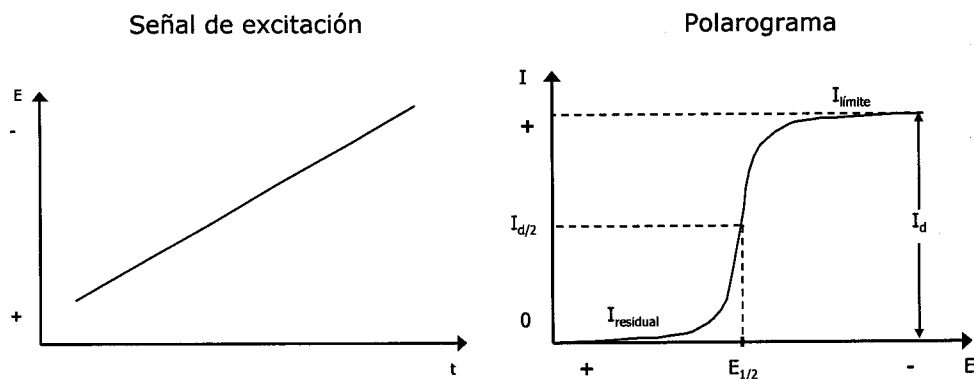


Figura 5. Señal de excitación y polarograma resultante en polarografía clásica.

En la polarografía clásica, o de barrido lineal, el potencial va aumentando linealmente con el tiempo, obteniéndose un polarograma con forma de onda. En dicha onda observamos una primera parte que se correspondería con la

intensidad residual, que se produce en la celda polarográfica aun en ausencia del analito, una segunda parte en la que se observa un aumento brusco de la intensidad, y una última parte en la que la intensidad se vuelve independiente del potencial aplicado. Esta parte es conocida como intensidad límite. La diferencia entre la intensidad límite y la residual es conocida como intensidad de difusión, y es directamente proporcional a la concentración del analito. Por otra parte también se define el potencial de semionda ($E_{1/2}$), como el potencial correspondiente a una intensidad igual a la mitad de la intensidad de difusión.

En polarografía, las intensidades medidas son el resultado de la suma de dos intensidades, una de ellas es la intensidad faradaica producida por la reacción redox que tiene lugar en la interfase entre el electrodo de trabajo y la solución, y otra es la intensidad capacitativa (o no faradaica) debida a que dicha interfase se comporta como un condensador. Esta intensidad no faradaica limita la sensibilidad de la polarografía clásica a concentraciones de aproximadamente 10^{-5} M. A concentraciones más bajas la intensidad residual puede ser mayor que la intensidad de difusión, lo que impide la determinación de esta última.

Estas dificultades fueron superadas a partir de los años sesenta con la aparición de las técnicas de impulsos. Hay dos tipos de polarografía de impulsos: la polarografía normal de impulsos (NPP) y la polarografía diferencial de impulsos (DPP). En la figura 6 se muestran ambas técnicas.

En la NPP se aplican impulsos eléctricos con amplitudes de potencial cada vez mayores, no se aplica una rampa de potencial, sino que el potencial mantiene el mismo valor inicial excepto durante la duración del impulso. De esta manera hacemos disminuir la intensidad capacitativa y por tanto disminuye el límite de detección. La forma del polarograma es semejante a las ondas encontradas en la polarografía clásica.

En la polarografía diferencial de impulsos (DPP) se aplica una rampa de potencial en la que se sobreponen impulsos sincronizados a una determinada vida de la gota de mercurio. La intensidad que se registra es la diferencia entre la intensidad justo antes de aplicar el impulso y la intensidad durante el último tramo del impulso. La forma del polarograma es un pico cuya altura es proporcional a la concentración de la especie electroactiva. Con esta técnica se reduce aun más la corriente capacitativa, se consigue una línea base mejor definida y se puede trabajar con disoluciones más diluidas.

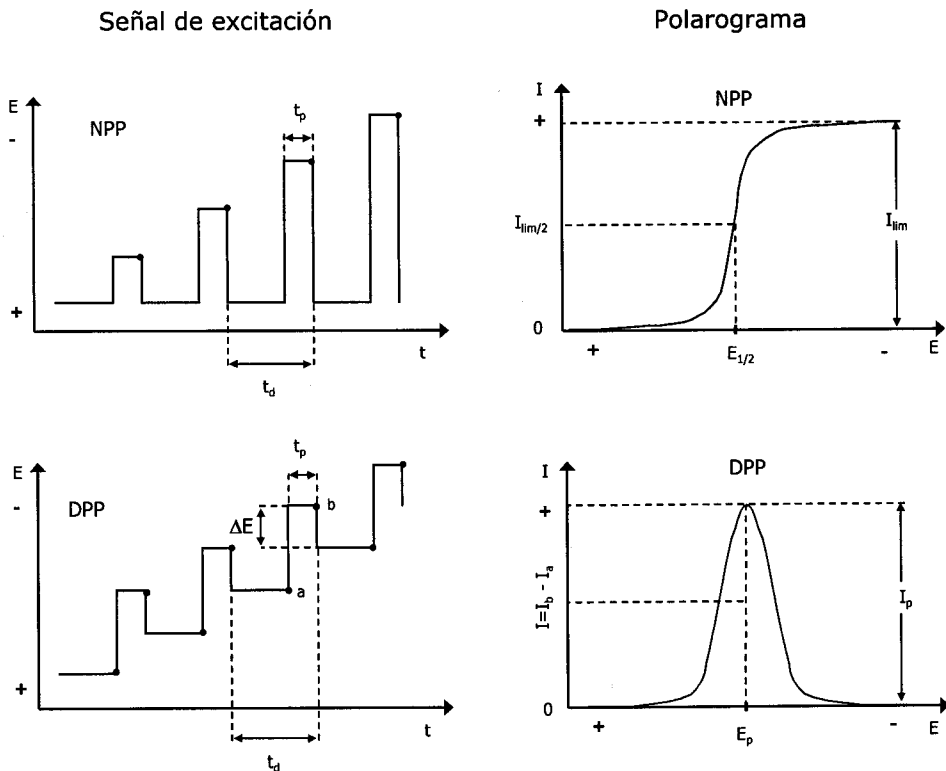


Figura 6. Esquema de las señales de excitación empleadas en las técnicas polarográficas y su polarograma correspondiente. t_p , tiempo que se aplica el potencial, t_d , tiempo de la gota.

Como una variante de la NPP tenemos la RPP (polarografía reversa de impulsos). Como puede verse en la figura 7, la diferencia entre ambas radica en que con la RPP el potencial que se aplica al electrodo de trabajo va de potenciales más negativos a menos negativos. Esto va a suponer ciertas ventajas, que comentaremos más adelante, sobre todo al trabajar con muestras que contienen materia orgánica.

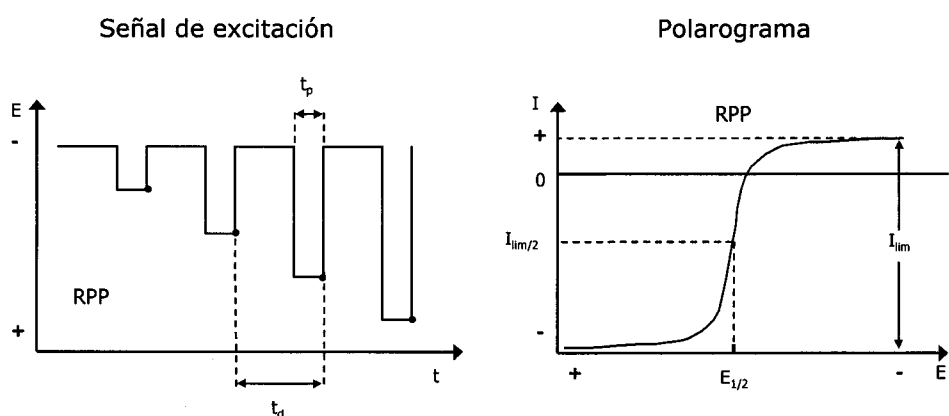


Figura 7. Esquema de la señal de excitación empleadas con RPP y su polarograma correspondiente. t_p , tiempo que se aplica el potencial, t_d , tiempo de la gota.

Cuando se estudia la complejación de metales por parte de ligandos orgánicos heterogéneos, calcular la concentración de metal libre es uno de los principales problemas a solucionar. Una vez determinada ésta, también se pueden calcular los parámetros relacionados con la constante de estabilidad del complejo formado. La polarografía es una buena opción para el estudio de las interacciones entre los iones metálicos y las macromoléculas orgánicas, ya que es una técnica que presenta límites de detección muy bajos y ejerce una

mínima perturbación en las muestras durante la medida. Sin embargo también presenta dificultades como son:

- La señal no sólo depende del equilibrio termodinámico en solución, también hay que tener en cuenta factores cinéticos como son la velocidad de transferencia de masa del soluto desde la solución hacia el electrodo de trabajo.
- La adsorción electródica, fenómeno bastante frecuente cuando trabajamos con sustancias con alto contenido de materia orgánica. Estos materiales orgánicos normalmente presentan carga negativa lo que provoca la adsorción sobre el electrodo de trabajo cuando se aplican potenciales menos negativos. La adsorción electródica se ve afectada por diversos factores como son la materia orgánica, el pH, la fuerza iónica, pero sin duda uno de los más importantes es el potencial que se aplique al electrodo. Potenciales más negativos disminuirán la adsorción, mientras que potenciales menos negativos la favorecerán. Se ha comprobado (Galceran, et al. 1994; Puy, et al. 1998) que con técnicas como la RPP, se puede minimizar la adsorción de la materia orgánica en el electrodo de trabajo al realizar el barrido de un potencial más negativo a uno menos negativo. Por estas razones esta técnica será la utilizada en la presente tesis.
- Las intensidades registradas no están relacionadas directamente con la concentración de metal libre. Por este motivo es necesario desarrollar modelos de forma que a partir de los datos de intensidad y potencial de semionda obtenidos podamos obtener la concentración de metal libre y metal complejoado.

Los modelos existentes para determinar estos parámetros de complejación mediante técnicas polarográficas se basan en las variaciones de los potenciales de semionda ($\Delta E_{1/2}$) que se producen al valorar el ligando con metal, y uno de

los más utilizados es el método de DeFord-Hume (1951). Este método modificado posteriormente por Schaap y McMaster (1961) era empleado principalmente en reacciones con ligandos pequeños que formaban complejos cuyo coeficiente de difusión (D_{ML}) era similar al coeficiente de difusión del metal (D_M). En el caso de ligandos macromoleculares en los que el coeficiente de difusión del complejo es menor que el del metal, los cálculos a partir de $\Delta E_{1/2}$ se vuelven más erróneos y es preferible utilizar la intensidad límite para ello (van Leeuwen, et al. 1989).

De Jong y colaboradores en 1987 desarrollaron otras aproximaciones más generales, válidas para ligandos macromoleculares, que relacionan la intensidad límite con la concentración de metal. Este modelo es válido cuando:

- La reacción electroquímica es reversible.
- Existe un gran exceso de ligando.
- Se forman complejos del tipo 1:1 electroinactivos.

Teniendo en cuenta estas consideraciones y si el transporte de materia está controlada por difusión podemos relacionar la intensidad límite con la concentración de metal en una ecuación tipo Cottrell:

$$I_{lim} = n F A \pi^{-1/2} \bar{D}^{1/2} C_{T,M} t^{-1/2} \quad [16]$$

donde n es el número de electrones implicados en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday, \bar{D} es el promedio de coeficientes de difusión de las especies en solución, A es la superficie del electrodo, t es el tiempo de medida de la técnica empleada, y $C_{T,M}$ es la concentración total de metal en solución. Esta expresión se cumple cuando se forman complejos lábiles y no existe adsorción electroquímica.

Si expresamos la reacción entre un ion metálico M y un ligando L para formar el complejo ML de la siguiente forma: $M+L \rightleftharpoons ML$, la constante de formación K_C vendrá definida como:

$$K_C = \frac{C_{ML}}{C_L C_M} \quad [17]$$

donde C_M es la concentración de metal libre, C_{ML} la concentración de metal complejoado, C_L la concentración de ligando libre.

Cuando la concentración de metal tiende a cero (condiciones de exceso de ligando) el valor de K_C coincide con el valor medio de todas las constantes microscópicas de estabilidad (K) (Van Leeuwen et al. 1989; Garcés, et al. 1996 y 1998).

$$K = \lim_{C_M \rightarrow 0} K_C \quad [18]$$

Si definimos la intensidad limite normalizada (ϕ), como la que se obtiene del cociente entre las corrientes limites medidas para un metal M en presencia (I_{lim}) y en ausencia de un ligando L (I_{lim}^0), podemos relacionar ϕ con \bar{D} y K_C por la siguiente ecuación (de Jong, 1987 a, b y c)

$$\phi = \frac{I_{lim}}{I_{lim}^0} = \left(\frac{\bar{D}}{D_M} \right)^{1/2} = \left(\frac{1 + \varepsilon K_C C_L}{1 + K_C C_L} \right)^{1/2} \quad [19]$$

$$\text{siendo: } \varepsilon = \frac{D_{ML}}{D_M} \quad [20]$$

El coeficiente de difusión promedio viene definido como:

$$\bar{D} = \frac{C_M}{C_{T,M}} D_M + \frac{C_{ML}}{C_{T,M}} D_{ML} = (1 - Y) D_M + Y D_{ML} \quad [21]$$

siendo Y la fracción de metal complejoado:

$$\gamma = \frac{C_{ML}}{C_{T,M}} = \frac{K_C C_L}{1 + K_C C_L} \quad [22]$$

La fracción de metal complejoado (γ) varía a lo largo de la capa de difusión (figura 8), y por tanto el coeficiente de difusión promedio también varía. En el seno de la solución el coeficiente de difusión promedio será:

$$\bar{D}^* = (1 - \gamma^*) D_M + \gamma^* D_{ML} \quad [23]$$

$$\text{donde } \gamma^* = \frac{K_C^* C_L^*}{1 + K_C^* C_L^*} \quad [24]$$

mientras que en la superficie del electrodo y en condiciones de exceso de ligando ($C_L = C_{T,L}^*$ y $K_C = K$) el coeficiente de difusión promedio es igual a:

$$\bar{D}^e = (1 - \gamma^e) D_M + \gamma^e D_{ML} \quad [25]$$

$$\text{donde } \gamma^e = \frac{K C_{T,L}^*}{1 + K C_{T,L}^*} \quad [26]$$

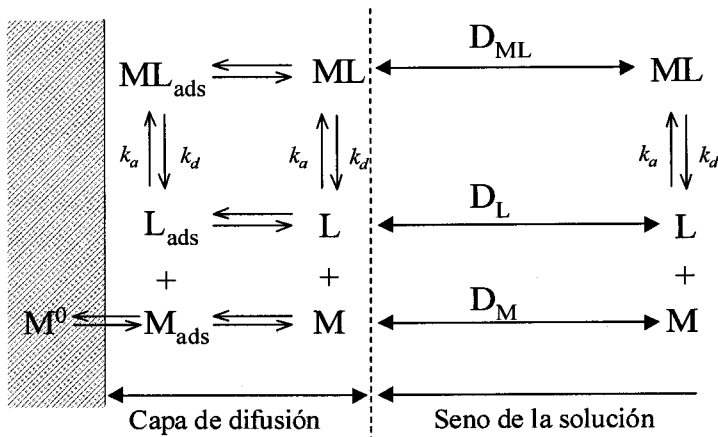


Figura 8. Esquema de las reacciones que se producen en la superficie del electrodo y en el seno de la disolución.

Como K es el valor más alto que puede alcanzar K_C en los casos de complejación en macromoléculas heterogéneas $Y^e > Y^*$ y $\bar{D}^e < \bar{D}^*$ (Garcés et al. 2000). Debido a que \bar{D} varia a lo largo de la capa de difusión, estos mismos autores definen el coeficiente de difusión efectivo (\bar{D}^{ef}) como un polinomio en función de \bar{D}^e y \bar{D}^* , y los coeficientes de éste polinomio dependerán de la fracción de metal complejada. Ahora podemos expresar la ecuación 18 de la intensidad limite normalizada como:

$$\phi = \left(\frac{\bar{D}^{ef}}{D_M} \right)^{1/2} = \left\{ 1 - (1 - \varepsilon) Y^* \left[\left(1 + (1 + \alpha) Y^e \right) - \left(1 + \alpha - \beta Y^e \right) Y^* - \left(\beta - \gamma Y^e \right) Y^{*2} - \gamma Y^{*3} \right] \right\}^{1/2} \quad [27]$$

donde α , β , γ se definen como:

$$\alpha(Y^e) = -0,3475 + 2,7072^{-2,1749Y^e} + 8,7696^{-9,4075Y^e} \quad [28]$$

$$\beta(Y^e) = 3,0648 - 13,051^{-1,4377Y^e} - 163,18^{-11,392Y^e} \quad [29]$$

$$\gamma(Y^e) = -0,7045 + 53,071^{-5,1594Y^e} + 1452,4^{-17,314Y^e} \quad [30]$$

Con esta aproximación es posible obtener los valores de C_M , C_{ML} , y K_C a partir de ε , Y^e e Y^* . Los pasos a seguir para obtener estos parámetros a partir de la intensidad límite normalizada son los siguientes:

1. Para calcular ε realizaremos una serie de valoraciones en las que a una cantidad fija de metal se le va añadiendo ligando hasta llegar a un valor constante de ϕ (figura 9a). A partir de este valor de ϕ calcularemos ε , ya que en estas condiciones de exceso de ligando se cumple que $\phi = (\varepsilon)^{1/2}$ (Van Leeuwen et al., 1989,; Galceran et al., 1994; Garcés et al., 1996).
2. Para determinar Y^e tenemos que valorar el ligando añadiendo metal (figura 9b), de forma que al representar ϕ frente al $\log(C_{T,M})$ podamos

extrapolar el valor de ϕ en condiciones de exceso de ligando (primeros puntos de la valoración). Con este valor de ϕ podemos calcular Y^e a partir de la siguiente ecuación (Garcés et al., 2000; Puy et al., 2001):

$$Y^e = \frac{KC_{T,L}^*}{1 + KC_{T,L}^*} = \frac{1 - (\phi^{ex})^2}{1 - \varepsilon} \quad [31]$$

Una vez calculado el valor Y^e , sustituyendo en las ecuaciones 28-30 obtendremos los valores de $\alpha(Y^e)$, $\beta(Y^e)$, $\gamma(Y^e)$.

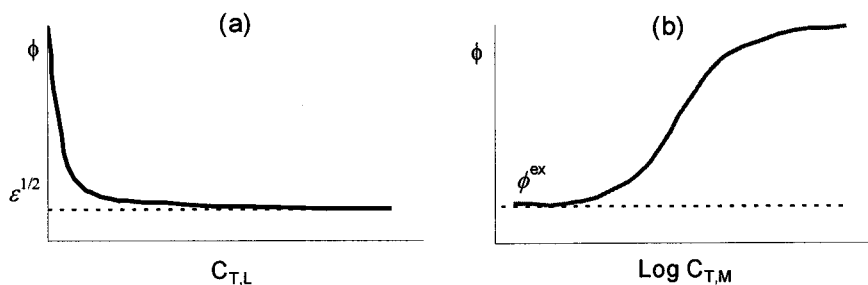


Figura 9. Representaciones de los resultados obtenidos en las valoraciones polarográficas para el cálculo de los parámetros de complejación.

3. Conociendo α , β y γ podemos calcular el valor de Y^* a partir de los valores experimentales de ϕ para cada valor de $C_{T,M}^*$ y $C_{T,L}^*$ resolviendo la ecuación 27.
4. Una vez que se ha calculado ε , Y^e e Y^* , podemos calcular C_{ML}^* y C_M^* para cada valor de $C_{T,M}^*$ despejando del siguientes sistema de ecuaciones:

$$C_{ML}^* = Y^* C_{T,M}^* \quad [32]$$

$$C_M^* = C_{T,M}^* - C_{ML}^* \quad [33]$$

$$C_L^* = C_{T,L}^* - C_{ML}^* \quad [34]$$

Diversos autores (Berbel et al. 2001, Companys et al. 2003) han utilizado esta metodología para estudiar la complejación de diversos metales en sistemas heterogéneos como ácidos fúlvicos y húmicos.

Todas las valoraciones polarográficas que hemos comentados se realizaron con un polarógrafo Autolab (Eco Chemie) conectado a un Stand 663 VA de Metrohm y controlado por el software GPES4 de Eco Chemie. Se utilizó un electrodo de referencia Ag/AgCl con KCl 3 M como solución interna, un electrodo auxiliar de carbono vitrificado, y como electrodo de trabajo un electrodo de mercurio de gota estática (SMDE). La técnica utilizada fue la RPP con un barrido de potencial de $-0,85$ a $-0,4$ V para el Pb y desde $-0,55$ a $-0,1$ V en el caso del Cu, con incrementos de potencial de 4 mV. El tiempo de gota fue de 0,8 s y el tiempo de pulso de 50 ms.

Las soluciones son valoradas en un vaso termostataado que se mantiene a 25° C. El pH de estas soluciones se ajusta a 5 y es medido con un pH-metro Orion SA 720. Pequeñas adiciones de NaOH o HNO₃ son añadidas cuando son necesarias para mantener el pH. Como electrolito de fondo utilizamos KNO₃ 0,03 M para mantener la fuerza iónica constante. Antes de empezar las valoraciones se hace pasar nitrógeno por las soluciones para eliminar el oxígeno que afectaría a las medidas polarográficas.

En las primeras valoraciones realizadas para calcular ε , a 25 ml de una solución que contiene una concentración conocida de metal, se le añaden pequeñas cantidades de ligando de una concentración conocida. Antes de la

primera adición de ligando se hace un primer polarograma en el que se recoge la intensidad límite en ausencia de ligando (I_{lim}^0). Después se van recogiendo las intensidades límites (I_{lim}) a medida que se añade ligando. Tras cada adición se comprueba el pH, añadiéndose NaOH o HNO₃ cuando sea necesario para mantenerlo constante. Tras cada adición calculamos un valor de ϕ que va disminuyendo hasta alcanzar un valor constante cuando hay exceso de ligando, y este valor es igual a $(\varepsilon)^{1/2}$.

Estas primeras valoraciones también nos sirven para comprobar la labilidad de los complejos formados. La condición de labilidad es fundamental para poder aplicar este método, y por tanto, es importante conocer la labilidad de los complejos para continuar con las siguientes valoraciones. Según los polarogramas obtenidos podemos saber que comportamiento tienen los complejos (figura 10).

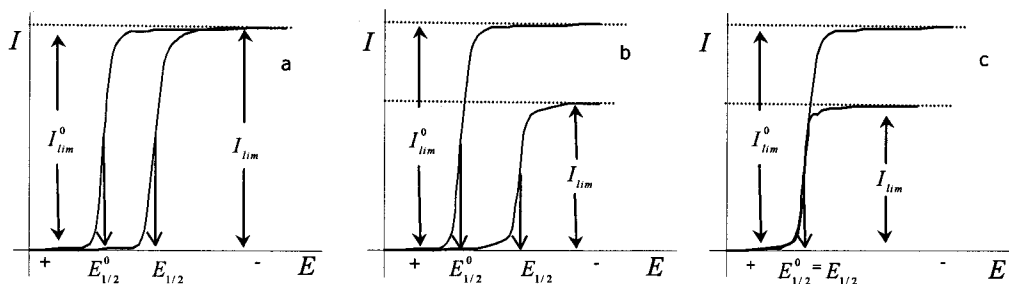


Figura 10. Comportamiento de la señal polarográfica en ausencia (I_{lim}^0) y en presencia (I_{lim}) de ligando, según se formen complejos lábiles con $D_{ML} \approx D_M$ (a), con $D_{ML} < D_M$ (b), y complejos inertes (c).

Si $E_{1/2}$ no se desplazase al ir añadiendo ligando los complejos formados serían inertes en nuestras condiciones experimentales. Por otra parte un desplazamiento de $E_{1/2}$ hacia potenciales más negativos indicará que los complejos formados son lábiles y por tanto podemos aplicar este método para calcular los parámetros de complejación.

En la segunda serie de valoraciones realizadas para calcular Y^e , colocamos en la celda polarográfica una cantidad de ligando de concentración conocida y ajustamos la solución al pH y fuerza iónica iguales que en la otra serie de valoraciones. Tras cada adición de metal se registran las intensidades límites que en este caso corresponden a I_{lim}^0 debido a que el ligando ya está presente.

Al término de estas valoraciones, se hace la recta de calibrado en las mismas condiciones de pH y fuerza iónica que los experimentos anteriores. Con los parámetros obtenidos de esta recta se calcula la intensidad límite que correspondería a cada adición de metal que realizamos antes (I_{lim}). De esta manera ya puedo calcular ϕ resolviendo el cociente entre ambas intensidades. En este caso las condiciones de exceso de ligando se dan en las primeras adiciones de metal y al representar el $\log C_{T,M}$ frente a ϕ obtenemos por extrapolación de esos primeros puntos de la curva un valor más o menos constante que es ϕ^{ex} .

Resultados y discusión

Índice:

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	77
3.1 Caracterización de los materiales.	83
3.1.1 Enmiendas.....	83
3.1.2 Suelos.....	84
3.2 Experimentos de adsorción.....	86
3.2.1 Cinética de adsorción.	86
3.2.2 Isotermas de adsorción-desorción.	89
3.2.3 Competencia entre metales.	103
3.2.4 Diagramas de solubilidad.	118
3.3 Experimentos de complejación.....	129
3.3.1 Valoraciones ácido-base.....	131
3.3.2 Experimentos con resina de intercambio catiónico.	134
3.3.3 Experimentos con electrodos selectivos de iones.	136
3.3.4 Experimentos polarográficos.....	140

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.

3.1.1 ENMIENDAS.

Los resultados de los experimentos realizados a las enmiendas se muestran en la tabla 2. Puede observarse en esta tabla los elevados contenidos en materia orgánica de estas enmiendas, sobre todo del RP, que también presenta una alta relación C/N muestra de que dicho residuo no ha sido compostado, y puede provocar problemas en la absorción de nitrógeno por las plantas. En el caso del RSU el valor de la relación C/N está próximo al valor límite recomendado para un compost, que debe oscilar entre 10 y 30.

Tabla 2. Características químicas de las enmiendas. RSU, RP, RF y FL.

Parámetros	RSU	RP	RF	FL
pH	7,51	8,17	8,84	5,09
M.O. (%)	38,5	75	42,5	25,7
Relación C/N	29,6	267,9	14,9	13,8
N- Kjeldahl (% N)	0,65	0,14	1,43	0,93
P total (% P ₂ O ₅)	1,17	0,59	0,90	0,21
K total (% K ₂ O)	0,51	0,04	3,78	2,2
Ca total (% Ca)	7,83	15,68	8,51	0,27
Mg total (% Mg)	0,6	1,28	2,59	0,1
Na total (mg kg ⁻¹)	0,58	0,15	0,26	0,54
Cu (mg kg ⁻¹)	240	914	75	25
Pb (mg kg ⁻¹)	210	30,6	15,8	<5
Zn (mg kg ⁻¹)	404	1200	63,4	18
Mn (mg kg ⁻¹)	235	1630	326	38
Fe (%)	1,38	0,24	1,85	0,36
Ni (mg kg ⁻¹)	59	50	97	<5
Cd (mg kg ⁻¹)	0,55	4,74	0	<1

También puede observarse que el RP es el que presenta las concentraciones más altas en metales pesados y por tanto es el menos adecuado para ser aportado al suelo. Por el contrario las dos formas de fertiormont, tanto sólido como líquido, son los que presentan unos parámetros óptimos para ser utilizados como enmiendas, lo que no es de extrañar al tratarse de un compost comercial.

3.1.2 SUELOS.

En la tabla 3 se muestran los resultados de los análisis realizados a las muestras de suelo, y podemos comparar los resultados obtenidos antes de la aplicación de las enmiendas (ST), y una vez que se han aplicado éstas (SRSU, SRP, SRF).

Como puede observarse en la tabla 3, el suelo empleado en este trabajo es pobre en carbonatos, con un pH próximo a la neutralidad y relativamente pobre en materia orgánica. Con la adición de las distintas enmiendas al suelo se observa un ligero incremento en los valores de pH y en los contenidos de materia orgánica. La utilización de las enmiendas también tiene incidencia en los niveles de nitrógeno de los suelos, siendo el suelo tratado con RP el que presenta el mayor aumento, pasando de 0,3 a 0,8 g kg⁻¹.

El análisis de textura efectuado en el laboratorio mediante análisis granulométrico muestra que se trata de un suelo arenoso (90,8 % de arena gruesa) según la clasificación establecida mediante el triángulo de textura del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA) (Fuentes Yagüe, 1994), siendo por tanto dicho suelo muy permeable y con poco poder para retener agua.

Tabla 3. Análisis químico de los suelos.

Parámetros	SRSU	SRP	SRF	ST
pH	7,3	7,2	7,1	6,7
M.O. (%)	1,02	1,47	0,55	0,43
CaCO ₃ (%)	< 1	< 1	< 1	< 1
N-Kjeldahl (g kg ⁻¹)	0,6	0,8	0,4	0,3
Arena Gruesa (%)	82,5	85,9	87,0	90,8
Arena Fina (%)	5,7	4,4	5,4	4,0
Limo (%)	6,3	2,0	0,0	0,0
Arcilla (%)	5,5	7,7	7,6	5,2
Cu (mg kg ⁻¹)	32,5	49,8	8,5	5,3
Pb (mg kg ⁻¹)	17,5	9,3	6,5	6,7
Zn (mg kg ⁻¹)	83,8	128	20	32,3
Mn (mg kg ⁻¹)	114,8	181,7	101,8	80,3
Fe (%)	0,59	0,6	0,53	0,49

Por otra parte, se observa un incremento significativo de los contenidos en algunos metales a causa de los tratamientos. Comparando dichos contenidos, se observa que lógicamente el Fe es el elemento más abundante, seguido en orden decreciente por el Mn, Zn, Cu y Pb. La concentración de todos ellos aumenta con la adición al suelo de los distintos tipos de enmiendas, excepto en el caso de RF, cuya adición parece ocasionar un ligero descenso en el contenido de Zn. En términos relativos es especialmente destacado el aumento observado en los contenidos de Cu y Zn por los tratamientos con RSU y RP. A pesar de los notables incrementos observados, se aprecia que en ningún caso, la concentración de los metales analizados sobrepasa los límites establecidos en la legislación española (tabla 1), ya que la concentración de estos elementos en el suelo se encuentra por debajo de los niveles máximos establecidos para evitar posibles problemas de contaminación en suelos a los que se les ha aplicado lodos de depuradora.

3.2 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN.

3.2.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

La cinética o dependencia de las reacciones de retención de metal por un sólido respecto del tiempo de reacción es complicada y poco conocida, variando entre equilibrios muy rápidos, como el intercambio iónico, y otros que transcurren durante muchos años.

Si bien su utilidad es mucho más amplia, en lo que concierne a este trabajo podemos decir que el objetivo más inmediato de la determinación de la cinética de adsorción es conocer el tiempo de contacto necesario entre la parte sólida y las soluciones de Cu^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} , para obtener una concentración de metal en solución constante con el tiempo, indicando que se ha alcanzado el equilibrio.

Las curvas de las cinéticas de adsorción de metal por las enmiendas y por los suelos se obtuvieron representando la concentración en solución (mmoles l^{-1}) frente al tiempo de contacto (días). En la figura 11 se muestran ejemplos para cada sistema metal/adsorbente para una determinada concentración inicial de metal. Este experimento se realizó para dos concentraciones iniciales de metal, obteniéndose en ambos casos un comportamiento similar. En la figura 11 mostramos los resultados obtenidos para una de las concentraciones iniciales, y como puede verse, desde los primeros días de contacto los sistemas están próximos a alcanzar el equilibrio, observándose un brusco descenso inicial de las curvas, que pronto tienden a estabilizarse con el paso de los días.

Este hecho es mucho más evidente en las enmiendas que en los suelos, ya que en algunos de los experimentos con estos últimos el equilibrio se alcanza para tiempos de contacto más largos. Entre las enmiendas no se observan

diferencias muy marcadas para cada uno de los metales, si bien el RSU parece llegar al equilibrio más lentamente que las otras dos enmiendas y adsorbe cantidades algo menores de los tres metales.

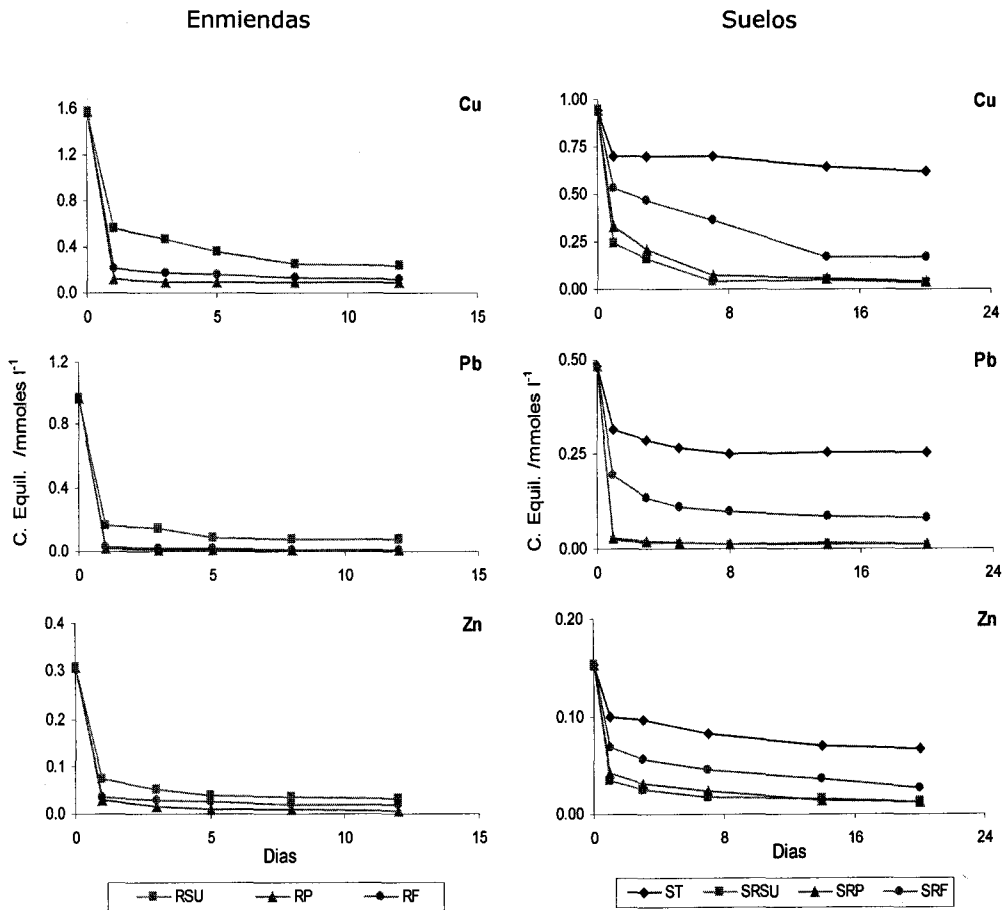


Figura 11. Cinética de adsorción de Cu, Pb y Zn por las enmiendas y los suelos.

En el caso de los suelos es interesante señalar que para el Cu el SRF muestra un equilibrio considerablemente más lento, con una disminución

progresiva de la concentración en solución, mientras que los otros suelos se aproximan al equilibrio mucho más rápidamente, con una mayor adsorción en el caso del SRP y el SRSU y notablemente inferior en el ST. En cuanto al Pb y al Zn, la velocidad de adsorción, indicada por el descenso de la concentración en solución con el tiempo, parece similar en todos los suelos después del brusco descenso del primer día, como sugiere el hecho de que todas las curvas para ese metal son prácticamente paralelas. Las diferencias en las cantidades adsorbidas se reflejarán en los experimentos de adsorción que se describen más adelante.

Podemos decir que el comportamiento de las enmiendas y de los suelos tratados sugiere que las primeras tienen una gran avidez por los iones metálicos presentes en la solución, y esa avidez se refleja en el poder de retención de los suelos que han recibido dichas enmiendas, en comparación con el suelo testigo.

En los primeros días de reacción, todos los adsorbentes retienen una gran parte del metal presente, frecuentemente más del 90% del total. En conjunto el estudio de las cinéticas sugiere que un tiempo de 14 días para los suelos y de 8 días para las enmiendas es suficiente para suponer que los sistemas están muy próximos al equilibrio, esto es, se alcanzan unas concentraciones de metal en solución que se mantienen más o menos constantes. Por otra parte, las cinéticas de adsorción también nos dan una idea de qué materiales retienen más metal. En el caso de las enmiendas se puede establecer un orden en la cantidad retenida de metal que es el siguiente: $RP > RF > RSU$, mientras que en el caso de los suelos el orden es: $SRSU \approx SRP > SRF > ST$. Este orden en las cantidades retenidas se discutirá con mayor detalle en el siguiente apartado.

3.2.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN.

En este apartado se comentarán los resultados de las isotermas de adsorción y desorción que se han obtenido con las enmiendas y suelos, y se comprobarán los efectos que produce en la movilidad de Cu, Pb y Zn la presencia de estas enmiendas orgánicas en los suelos. La figura 12 muestra los resultados de adsorción de cada metal por cada enmienda, y el ajuste no lineal a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para dichas isotermas.

Como ya se ha comentado en el capítulo de introducción, las características del modelo de Langmuir son difícilmente aplicables a sistemas heterogéneos como son los suelos y las enmiendas y a sus reacciones con iones metálicos, y la ecuación de Freundlich no implica ninguna condición fisicoquímica para la reacción. No obstante, la ecuación de Langmuir por un lado y la de Freundlich por otro pueden ser útiles para describir un conjunto de datos como los obtenidos para la retención de metales por los materiales elegidos, ya que los parámetros que aparecen en cada ecuación son ilustrativos de determinadas características de los datos. La interpretación específica de cada parámetro se comentará más adelante en este mismo apartado.

En el intervalo de concentraciones estudiado, el orden de adsorción es siempre $RP > RF > RSU$, tal y como se mencionó al comentar los resultados de las cinéticas de adsorción. También puede observarse en la figura 12 como la adsorción de Zn es algo menor que la de Cu o Pb, y que en estos últimos hay una apreciable diferencia entre lo adsorbido por RP o RF (muy similares entre sí) y por RSU. El RP y el RF muestran una alta capacidad para retener Cu y Pb mientras que en el RSU la adsorción es mucho menor, llegando la curva a alcanzar casi los valores máximos.

La menor adsorción de Zn por las enmiendas se refleja en las isotermas para este metal, que muestran las curvas más tumbadas que para Cu y Pb,

alcanzándose casi una constancia en la cantidad adsorbida dentro del intervalo de concentraciones estudiado, hecho más evidente en el caso del RSU.

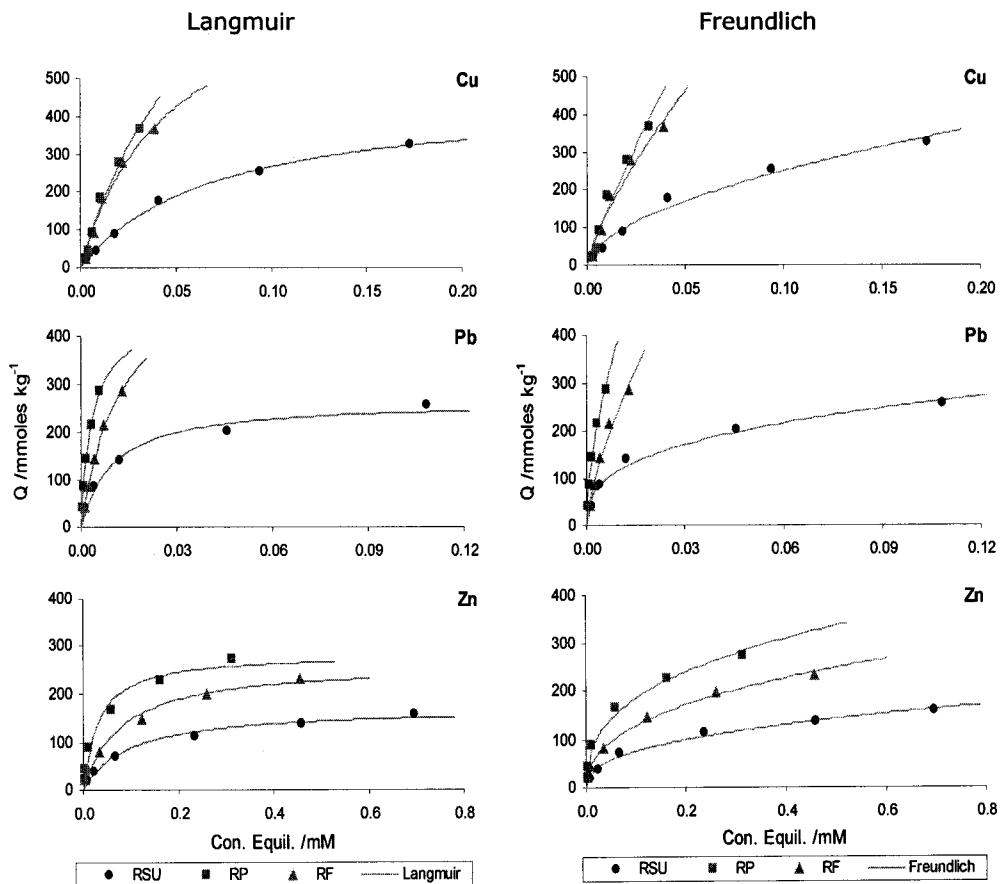


Figura 12. Isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn por las enmiendas. Resultados ajustados según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Es interesante resaltar que algunas curvas de adsorción de Cu y Pb, como resulta visible cuando se amplían las escalas (ver figura 13 más adelante), presentan una parte inicial ligeramente cóncava para adquirir la convexidad

habitual para concentraciones más altas de metal (curva tipo S según Giles). Este hecho se puede atribuir a la formación de complejos de estos metales con moléculas orgánicas en solución. Si se forman tales complejos, la concentración medida en absorción atómica corresponderá a la suma del metal libre y el metal en forma de complejo, por lo que la abscisa será mayor que la que realmente corresponde al equilibrio con el metal adsorbido. Este hecho es menos apreciable a concentraciones mayores de metal, en las que el metal complejo estará en menor proporción respecto al metal total en solución. El que esto no se observe en las curvas para Zn puede deberse a que los posibles complejos de Zn no afectan a la adsorción en la superficie, o que tales complejos no se formen, pero no hay que olvidar que la menor adsorción de este metal hace que las abscisas sean bastante mayores, por lo que la posible concavidad, si existe, sería más difícil de detectar.

Los valores de adsorción máxima Q_M calculados según la ecuación de Langmuir (tabla 4) siguen aproximadamente el orden comentado anteriormente, con la excepción del Pb con RP y RF, de forma que el valor de Q_M para este metal con RF resulta mayor que con RP. Considerando que los resultados experimentales para el Pb con estas dos enmiendas están todos en la región más vertical de ambas curvas y lejos por tanto de la zona en que tienden a ordenadas constantes, nos inclinamos a creer que esta excepción es un artefacto matemático fruto del ajuste. Podemos afirmar por tanto que ambas enmiendas adsorben cantidades comparables de este metal, como ocurre con el Cu, mientras que el RSU es significativamente menos ávido por cualquiera de los tres metales.

Tabla 4. Parámetros resultantes del ajuste no lineal de las isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn por las enmiendas según la ecuación de Langmuir.

Metales	A. Langmuir	RSU	RP	RF
Cu	Q_M	456	1202	823
	K_L	14,2	14,4	21,3
	r^2	0,996	0,954	0,965
Pb	Q_M	265	448	566
	K_L	102,6	299,7	81,5
	r^2	0,960	0,997	0,987
Zn	Q_M	169	282	260
	K_L	10,8	31,6	12,8
	r^2	0,976	0,958	0,968

El parámetro K_L calculado para las isothermas de Pb, da valores mucho más altos que para los otros dos metales. Como ya se ha dicho, no pueden aplicarse a sistemas como los estudiados aquí los significados teóricos de los parámetros de la ecuación de Langmuir, dado que no se cumplen las exigencias de partida del modelo subyacente de dicha ecuación, pero sí podemos decir que valores altos de K_L son reflejo de un ascenso rápido en la zona inicial de la curva, ya que este parámetro equivale matemáticamente a la inversa de la concentración necesaria para alcanzar la mitad del recubrimiento total, es decir para alcanzar una cantidad adsorbida Q igual a $Q_M/2$. Efectivamente, las curvas de Pb para las enmienda muestran mayores pendientes a concentraciones bajas que las correspondientes para Cu o Zn, y este comportamiento sugiere una mayor afinidad de todas las enmiendas por el Pb.

Los parámetros calculados según la ecuación de Freundlich se exponen en la tabla 5. Estos parámetros son útiles a efectos comparativos cuando se estudian sistemas con alguna característica común, ya que K_F equivale a la cantidad adsorbida para abscisa unidad y b es una medida relativa de la concavidad de la curva, más próximo a 1 mientras más se aproxime la curva a una recta. En

las unidades elegidas, las concentraciones en solución son bastante menores de 1, y por tanto los datos de adsorción de Cu y Pb con RP y RF están muy alejados de lo que representa K_F , lo que hace poco fiable este parámetro a efectos comparativos. No obstante, como ocurría con Q_M , en general K_F describe de forma aproximada las observaciones. Los valores más altos corresponden a RP seguido de RF y por último RSU. Los valores de b ilustran la similitud en el aspecto de las tres curvas de Zn y una mayor tendencia a la linealidad de los resultados para Cu y Pb con RP y RF, con valores de b más próximos a 1.

Tabla 5. Parámetros resultantes del ajuste no lineal de las isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn en las enmiendas según la ecuación de Freundlich.

Metales	A. Freundlich	RSU	RP	RF
Cu	K_F	902	7300	4431
	b	0,56	0,85	0,75
	r^2	0,964	0,937	0,933
Pb	K_F	559	5810	5754
	b	0,34	0,58	0,68
	r^2	0,956	0,984	0,950
Zn	K_F	184	434	329
	b	0,39	0,37	0,41
	r^2	0,977	0,974	0,988

En cuanto a las desorciones, en la figura 13 se representan las isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn en las enmiendas y las desorciones en tres puntos de la curva de adsorción tal y como se describió en el capítulo de materiales y métodos. Los símbolos vacíos representan cada uno de los dos pasos de la desorción. Puede observarse que en todos los casos las cantidades desorbidas son bastante pequeñas y por tanto las curvas de desorción están por encima de las de adsorción, como resultado de una irreversibilidad parcial del proceso.

Conviene resaltar aquí que mientras más reversible sea un sistema más se aproximará la curva de desorción a la de adsorción, y una reversibilidad total se reflejaría en que la curva de adsorción se confundiría con la de desorción.

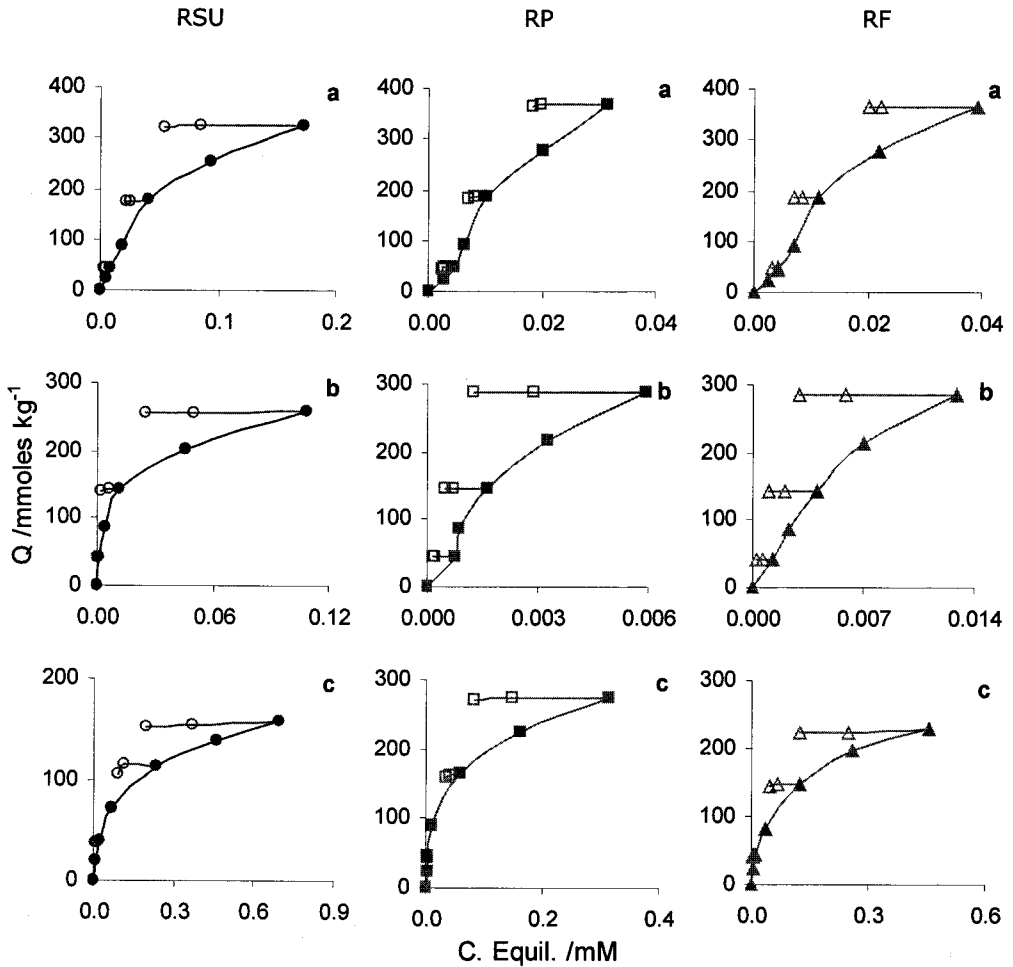


Figura 13. Isothermas de adsorción-desorción en las enmiendas, con Cu (a), Pb (b) y Zn (c). Los símbolos rellenos representan las isothermas de adsorción y los vacíos las de desorción.

En la tabla 6 se recogen los porcentajes de desorción por dilución de las cantidades adsorbidas para cada concentración inicial tal y como se describió en el apartado 2.3.2. Es de destacar que para cualquiera de las tres enmiendas el Pb está más fuertemente retenido, como muestran las bajas proporciones de metal desorbido, mientras que el Zn es más fácilmente desorbible en las tres enmiendas. Entre éstas, es el RSU el que retiene los metales estudiados de forma más fácilmente desorbible, mientras que para RP y RF los porcentajes son tan pequeños que apenas existen diferencias sistemáticas entre ellos.

Tabla 6. Cantidades desorbidas tras dos pasos sucesivos de desorción. Resultados expresados en porcentaje de la cantidad adsorbida inicialmente en las isotermas de las enmiendas.

Metales	C. Inicial	RSU	RP	RF
Cu	0,31	1,63	2,2	1,13
	0,63	2,38	2,07	0,57
	1,26	1,04	1,09	0,93
Pb	0,24	0,03	0,04	0,08
	0,81	0,12	0,03	0,2
	1,34	0,54	0,03	0,07
Zn	0,04	5,88	2,42	1,59
	0,14	7,65	4,76	2,65
	0,42	3,63	0,2	2,79

En la figura 14 se representan los datos de adsorción de cada metal por los suelos estudiados. Es de destacar que los tres tratamientos causan un notable aumento de la capacidad del suelo para retener cualquiera de los metales estudiados. Las cantidades retenidas por el suelo con RSU son ligeramente mayores que las del tratado con RP, y ambas mayores que las del suelo tratado con RF. Una de las causas de esta última característica debe descansar en la dosis considerablemente menor de RF que se añade al suelo en el campo,

tal y como se describe en el apartado 2.1.2. Las cantidades de Cu retenidas son mayores que las de Pb o Zn, siendo este último el que se retiene en menor medida al igual que ocurría en el caso de las enmiendas.

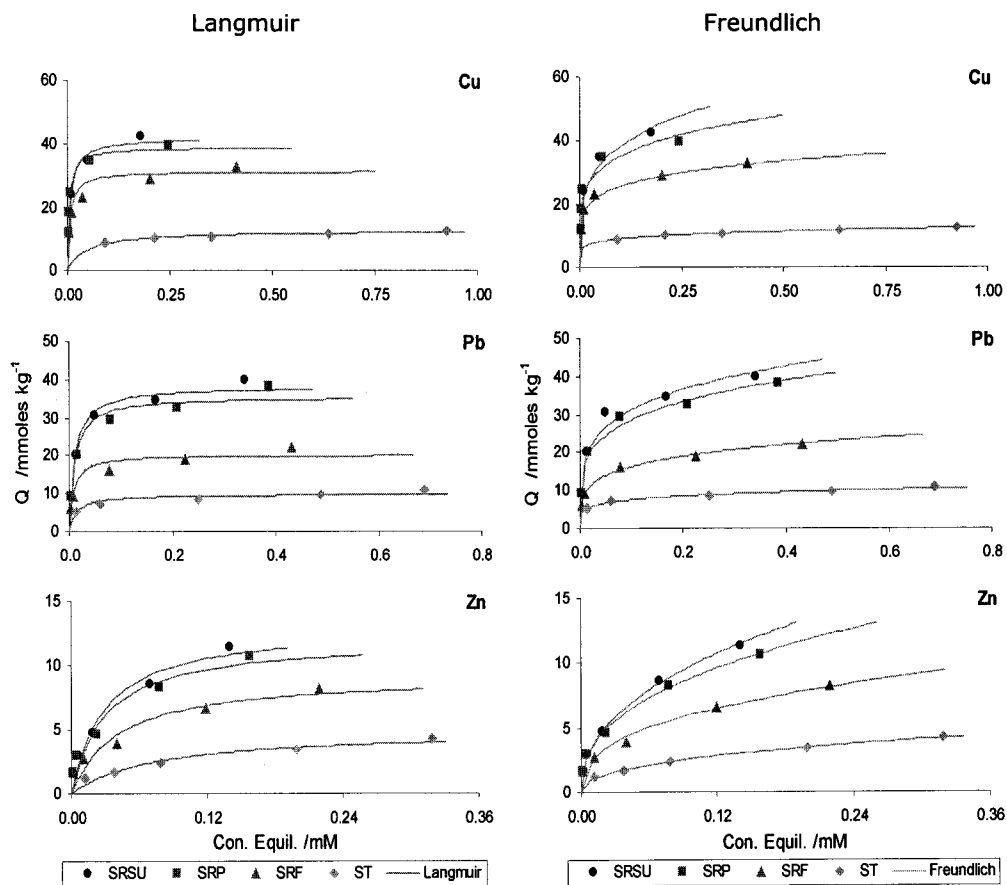


Figura 14. Isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn por los suelos. Resultados ajustados según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Los valores de Q_M calculados según el modelo de Langmuir (tabla 7), corroboran lo que acabamos de comentar en relación con el orden de adsorción

de los suelos tratados y el testigo. El parámetro K_L resulta siempre notablemente más alto en los suelos tratados que en el testigo, sin que haya diferencias sistemáticas entre tratamientos. Parece pues que si bien la afinidad por los metales no es muy distinta de unos suelos tratados a otros, sí es considerablemente inferior en el caso del suelo testigo. Y entre los tres metales el Zn es el que presenta unos valores más bajos de K_L , siendo mayores en el caso del Cu y del Pb. Parece que en el caso de los suelos la afinidad por el Cu es un poco mayor que por el Pb, y el aumento de la afinidad provocado por el tratamiento con las enmiendas también es mayor en el caso del Cu, mostrando un mayor aumento de K_L .

Tabla 7. Parámetros resultantes del ajuste no lineal de las isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn en los suelos según la ecuación de Langmuir.

Metales	A. Langmuir	SRSU	SRP	SRF	ST
Cu	Q_M	42	39	31,5	12,6
	K_L	148,4	230,1	166,8	21,7
	r^2	0,951	0,977	0,837	0,870
Pb	Q_M	38	35,6	20,2	9,8
	K_L	102,1	102,9	125,3	75,1
	r^2	0,926	0,878	0,826	0,691
Zn	Q_M	13	12	9,2	4,9
	K_L	35,5	35,3	24,7	13,9
	r^2	0,941	0,941	0,806	0,878

Los valores del parámetro b de Freundlich (tabla 8) son muy similares para Cu y Pb y algo mayores para Zn, reflejando así que las curvas para este metal están más próximas a la linealidad, pero considerando que el intervalo de concentraciones iniciales para este metal es menor que para los otros dos estas diferencias de b son poco significativas. Como en el caso de las enmiendas los valores de K_F describen bien, comparativamente, el comportamiento de los

resultados experimentales, correspondiendo los valores más altos a SRSU seguido de SRP y SRF, y por último el ST.

Tabla 8: Parámetros resultantes del ajuste no lineal de las isotermas de adsorción de Cu, Pb y Zn en los suelos según la ecuación de Freundlich.

Metales	A. Freundlich	SRSU	SRP	SRF	ST
Cu	K_F	67	54,8	37,8	12,6
	b	0,24	0,19	0,17	0,15
	r^2	0,955	0,831	0,960	0,961
Pb	K_F	52	47,8	27	11,1
	b	0,22	0,22	0,22	0,17
	r^2	0,901	0,941	0,985	0,953
Zn	K_F	27	22	14,4	6,7
	b	0,43	0,40	0,37	0,41
	r^2	0,995	0,990	0,979	0,994

Las figuras 15 y 16 muestran las isotermas de adsorción-desorción en los suelos a mayor escala, tal y como hicimos para las enmiendas (fig. 13), aunque en este caso, al aumentar la escala, no se observa que las curvas sean del tipo S como en el caso de las enmiendas. Es posible que en el caso de los suelos la materia orgánica en solución no forme complejos con los metales, o que si se forman tales complejos no afecten de forma significativa a la adsorción en la superficie sólida, o bien simplemente que las concentraciones no son suficientemente pequeñas como para detectar la posible concavidad.

En estas figuras (15 y 16) también se pueden ver las desorciones en tres puntos de la curva de adsorción. Para los suelos las desorciones son mayores que para las enmiendas, y en algunos casos (algunos puntos de ST), las desorciones coinciden con la curva de adsorción.

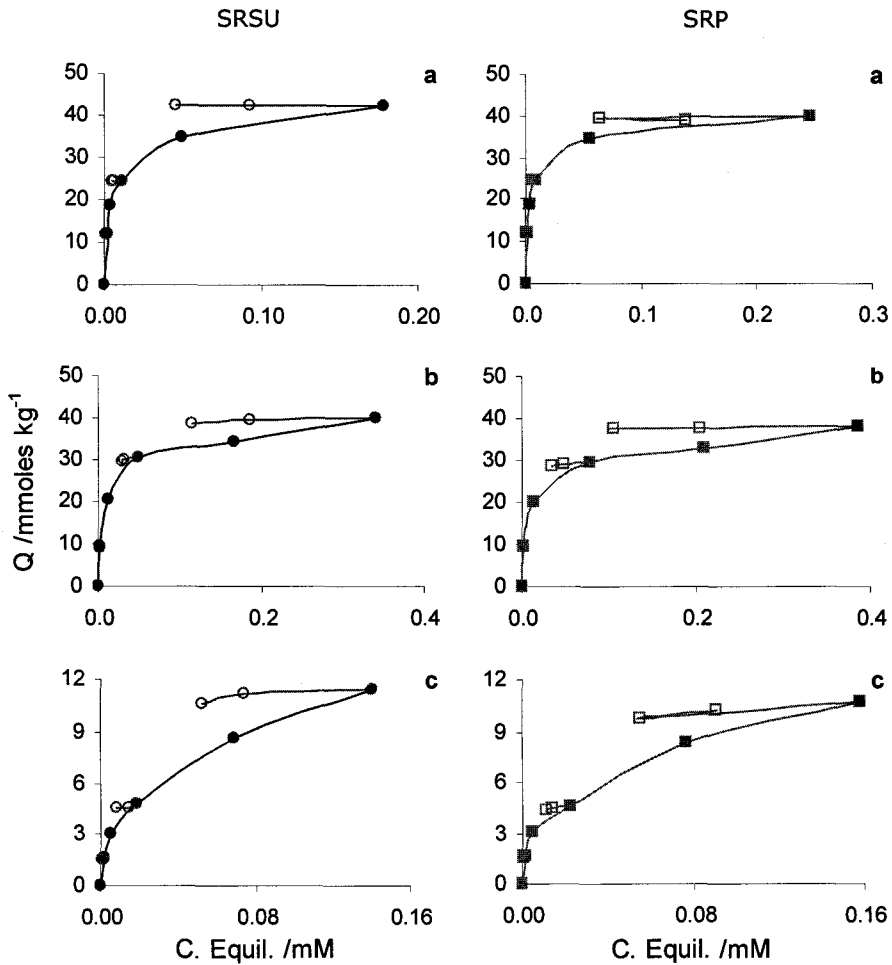


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción en SRSU y SRP con Cu (a), Pb (b) y Zn (c). Los símbolos rellenos representan las isothermas de adsorción y los vacíos las de desorción.

Es posible que la adsorción en ST sea más reversible, mientras que en los suelos con las enmiendas, posiblemente por efecto de éstas, la reacción sea más irreversible. Las desorciones en los suelos tratados son bastante similares entre sí y no existen muchas diferencias en los porcentajes de desorción.

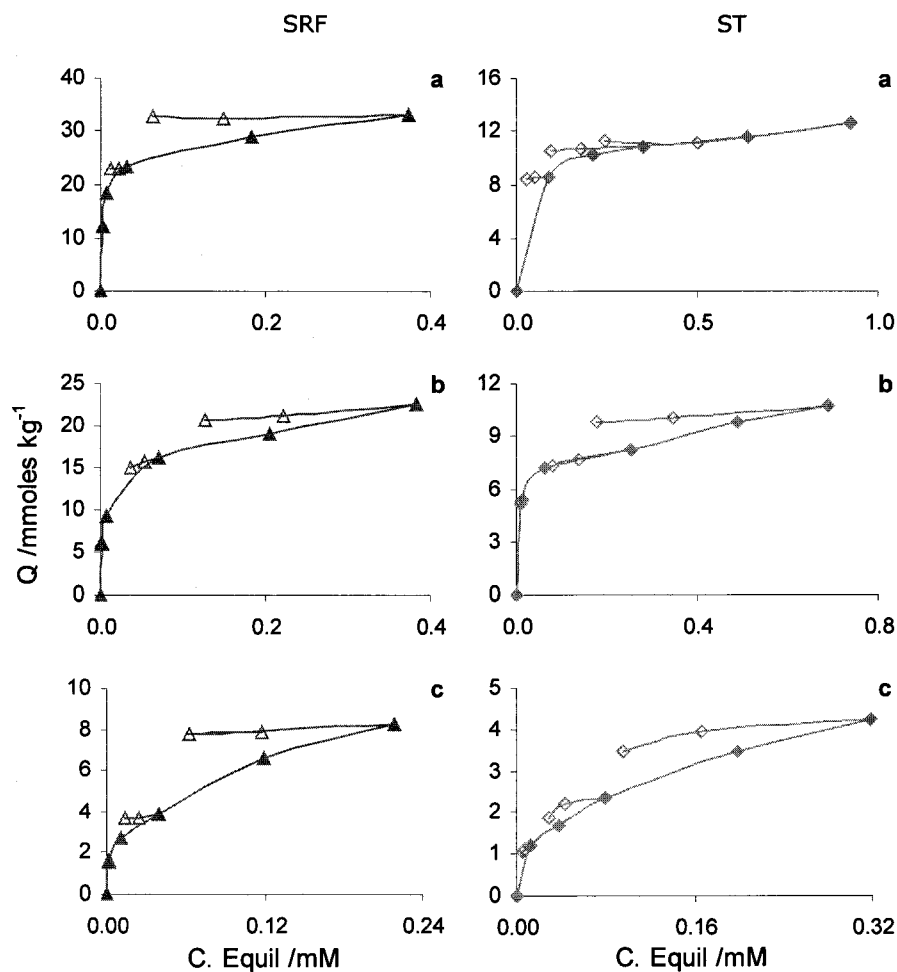


Figura 16. Isothermas de adsorción-desorción en SRF y ST con Cu (a), Pb (b) y Zn (c). Los símbolos rellenos representan las isothermas de adsorción y los vacíos las de desorción.

Este comportamiento queda reflejado en la tabla 9, en la que se muestran las cantidades desorbidas expresadas como porcentajes de la cantidad adsorbida inicialmente en los puntos de las isothermas. El Cu es el metal que

menos se desorbe, mientras que los valores más altos se encuentran para Pb y sobre todo para Zn.

Tabla 9. Cantidades desorbidas tras dos pasos sucesivo de desorción. Resultados expresados en porcentaje de la cantidad adsorbida inicialmente en las isothermas de los suelos.

Metales	C. Inicial	SRSU	SRP	SRF	ST
Cu	0,31	0,41	0,13	0,63	2,94
	0,63	0,5	0,62	2,10	2,37
	1,26	0,3	1,07	1,61	10,54
Pb	0,24	1,18	0,5	0,75	4,07
	0,81	2,77	2,54	3,66	11,07
	1,34	3,88	1,85	8,82	8,38
Zn	0,04	2,69	2,76	1,96	13,14
	0,14	5,58	5,9	5,77	19,27
	0,42	6,84	8,15	5,95	18,67

Para concluir esta descripción detallada de las isothermas de adsorción y desorción de los materiales estudiados, conviene añadir algunos comentarios de carácter general:

- Según la curvatura que se aprecia en las distintas gráficas, en el caso de las enmiendas las isothermas de Cu y Pb para RP y RF podrían considerarse como tipo H, sugiriendo una gran afinidad por estos dos metales. En el caso del Zn para las tres enmiendas, y Cu y Pb para RSU, al presentar una menor afinidad, la isoterma empieza a curvarse pasando a ser más del tipo L para el intervalo de concentraciones estudiado. Sin embargo, ya se comentó que al ampliar la escala algunas curvas muestran una forma que recuerda al llamado tipo S de la clasificación de Giles.

- En el caso de los suelos todas las curvas pueden clasificarse como isothermas tipo L, caracterizadas por una fuerte pendiente inicial, que tiende a disminuir suavemente al aumentar la concentración. Este hecho puede ser atribuido a una afinidad relativamente alta de las partículas del suelo por el adsorbato, que disminuye al aumentar la adsorción como consecuencia de una disminución en la superficie disponible y un aumento de la carga eléctrica superficial aportada por los cationes metálicos retenidos.
- Según estos resultados, parece ser que la adición de estas enmiendas al suelo ha ocasionado un aumento considerable de los sitios capaces de retener metales, probablemente debido al aumento en el contenido de materia orgánica procedente de las enmiendas. Éstos también provocan un aumento del pH, que como veremos en el apartado 3.2.4 afecta directamente a la adsorción.
- En cuanto a las desorciones podemos decir que los valores más bajos de las tablas 6 y 9 suelen corresponder a los puntos con concentraciones más bajas de las curvas, sobre todo en las isothermas de los suelos, indicando que cuando el grado de "recubrimiento" de los adsorbatos es bajo, el metal retenido lo está más fuertemente, o sea, está en una forma menos disponible. En los primeros puntos de la curva el metal es retenido con mayor afinidad y es más difícil de desorber.

3.2.3 COMPETENCIA ENTRE METALES.

En las figuras 17-19 se representan las mismas isotermas de adsorción de Cu, Pb y Zn para las tres enmiendas, comparadas con las que se obtienen cuando existe la competencia de una cantidad fija de alguno de los otros dos metales, según el método experimental que se describió en el apartado 2.3.3. En estas representaciones también se muestran las curvas que corresponden al ajuste no lineal de los datos experimentales según la ecuación de Langmuir y de Freundlich.

En todos los casos estudiados, y como era de esperar, se observa un descenso de la cantidad adsorbida si la comparamos con los datos obtenidos cuando no está presente el otro metal. Este descenso en la cantidad adsorbida de metal principal puede compararse con la cantidad adsorbida del segundo metal, observándose que las cantidades adsorbidas del segundo metal son mayores que la disminución de la adsorción del metal principal.

Las tablas 10 y 11 muestran la disminución en la cantidad adsorbida de cada metal en presencia de una concentración inicial dada de otro metal. Dicha disminución se calculó para el punto de la isoterma en que los dos metales se añadieron con concentraciones iniciales similares. Se observa inmediatamente que la disminución en la adsorción de un metal es siempre considerablemente menor que la cantidad que se adsorbe del segundo. Esto es especialmente cierto en la mayoría de los casos para el Cu y el Pb, que son muy poco afectados por la presencia de otro metal, sobre todo si éste último es el Zn.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Tabla 10. Disminución de la cantidad adsorbida del metal principal y cantidad adsorbida del metal fijo en los experimentos de adsorción con las enmiendas. Cantidades expresadas en mmoles kg⁻¹.

Metal principal	Metal fijo		RSU	RP	RF
Cu	Zn	Dism. Cu ads.	0.3	≈ 0	≈ 0
		Zn ads.	30	73	49
	Pb	Dism. Cu ads.	0.7	0.2	0.2
		Pb ads.	86	87	87
Pb	Cu	Dism. Pb ads.	0.8	≈ 0	≈ 0
		Cu ads.	95	100	99
	Zn	Dism. Pb ads.	0.8	0.3	0.5
		Zn ads.	36	79	73
Zn	Cu	Dism. Zn ads.	31	11	18
		Cu ads.	87	92	91
	Pb	Dism. Zn ads.	29	16	7.2
		Pb ads.	84	85	86

Tabla 11. Disminución de la cantidad adsorbida del metal principal y cantidad adsorbida del metal fijo en los experimentos de adsorción con los suelos. Cantidades expresadas en mmoles kg⁻¹.

Metal principal	Metal fijo		SRSU	SRP	SRF	ST
Cu	Zn	Dism. Cu ads.	0.3	0.3	0.5	1.2
		Zn ads.	5.9	5.7	3.9	0.9
	Pb	Dism. Cu ads.	≈ 0	≈ 0	2.3	3.7
		Pb ads.	11	11	9.5	5.3
Pb	Cu	Dism. Pb ads.	≈ 0	≈ 0	1.5	2
		Cu ads.	11	11	8.3	4.5
	Zn	Dism. Pb ads.	≈ 0	≈ 0	0.2	1.2
		Zn ads.	6.3	6.0	1.8	1.4
Zn	Cu	Dism. Zn ads.	1.8	1.8	3.4	2.2
		Cu ads.	11	11	10	7.4
	Pb	Dism. Zn ads.	2.7	2.7	4.4	3.1
		Pb ads.	12	12	11	6.8

Para mayor información, en el anexo 1 se recogen los resultados de cada punto de las diversas isothermas obtenidas en presencia de dos metales. Hemos preferido no incluir estos datos en el cuerpo principal de este capítulo por corresponder a los mismos datos de las figuras 17-22, pero creemos que los datos individuales ilustran claramente el comportamiento competitivo de estos metales. Así, en estas tablas se puede observar que la cantidad adsorbida de Cu ó Pb cuando está como segundo metal es prácticamente independiente de la concentración del primer metal, mientras que cuando es el Zn el segundo metal, la cantidad adsorbida disminuye de forma más marcada al aumentar la concentración del primer metal. Todas estas conclusiones de los experimentos de competencia entre parejas de metales, indican que la adsorción de Zn es considerablemente más débil que la de Cu o Pb, de acuerdo con lo observado en otros apartados de esta tesis.

En cuanto a los valores de Q_M (tabla 12), también se puede observar que la presencia de Cu y de Pb es la que provoca un mayor descenso en Q_M , mientras que el Zn lo hace en menor medida. Sin embargo en las gráficas correspondientes al RP y RF para Pb (figura 18) los valores de Q_M en presencia de Zn son menores que los correspondientes a la competencia con Cu. Esto ocurre en el intervalo de concentraciones utilizado, pero puede observarse en la figura que las curvas correspondientes a los triángulos (Pb en presencia de Cu) y la de los círculos (Pb en presencia de Zn) confluyen claramente, por lo que probablemente tienden a cruzarse para concentraciones mayores de Pb en solución. Por ello los valores de Q_M calculados para el Pb cuando está el Zn presente son más altos que en presencia de Cu.

Por otra parte, comparando los valores de Q_M de las tres enmiendas los descensos en este parámetro son mayores en RP y RF, y menores en RSU, salvo en el caso del Zn cuando está presente el Cu, en cuyo caso las tres enmiendas muestran una disminución similar. Parece ser que el RSU, aunque

adsorbe menos metal, es el que nota menos la presencia de un segundo metal en comparación con lo que podría adsorber estando solo.

Tabla 12. Resultados de ajustar las isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn por las enmiendas según la ecuación de Langmuir, para un metal solo y cuando existe competencia Cu o Pb.

Metales	A. Langmuir	RSU	RP	RF
Cu	Q_M	456	1202	823
	K_L	14,2	14,4	21,3
	r^2	0,996	0,954	0,965
Cu+Zn	Q_M	449	1055	568
	K_L	12,6	18,5	33,2
	r^2	0,999	0,951	0,935
Cu+Pb	Q_M	375	849	542
	K_L	14,4	19,8	32,9
	r^2	0,998	0,949	0,939
Pb	Q_M	265	448	566
	K_L	102,6	299,7	81,5
	r^2	0,961	0,997	0,987
Pb+Cu	Q_M	224	341	349
	K_L	72,7	307	165
	r^2	0,891	0,991	0,995
Pb+Zn	Q_M	262	348	411
	K_L	61,4	188	73
	r^2	0,953	0,988	0,992
Zn	Q_M	169	282	260
	K_L	10,8	31,6	12,8
	r^2	0,976	0,958	0,968
Zn+Cu	Q_M	120	185	195
	K_L	2,8	21,3	4,9
	r^2	0,991	0,957	0,953
Zn+Pb	Q_M	162	194	209
	K_L	1,8	14,5	9,7
	r^2	0,968	0,946	0,953

Para los valores de K_L en la adsorción de Zn por las tres enmiendas la presencia de otro metal hace disminuir el valor de este parámetro, lo que se

podría interpretar como un descenso en la afinidad por el Zn, aunque es el que presenta unos descensos más bajos en las cantidades máximas adsorbidas. En el caso del Cu y el Pb para RSU esta afinidad también disminuye en presencia de otro metal, mientras que para RP y RF los valores de K_L aumentan, sugiriendo una mayor afinidad. Esto también podría deberse a que las curvas se encuentran bastante alejadas de su valor máximo, y como ya hemos comentado antes el error al calcular los parámetros de la curva es mayor.

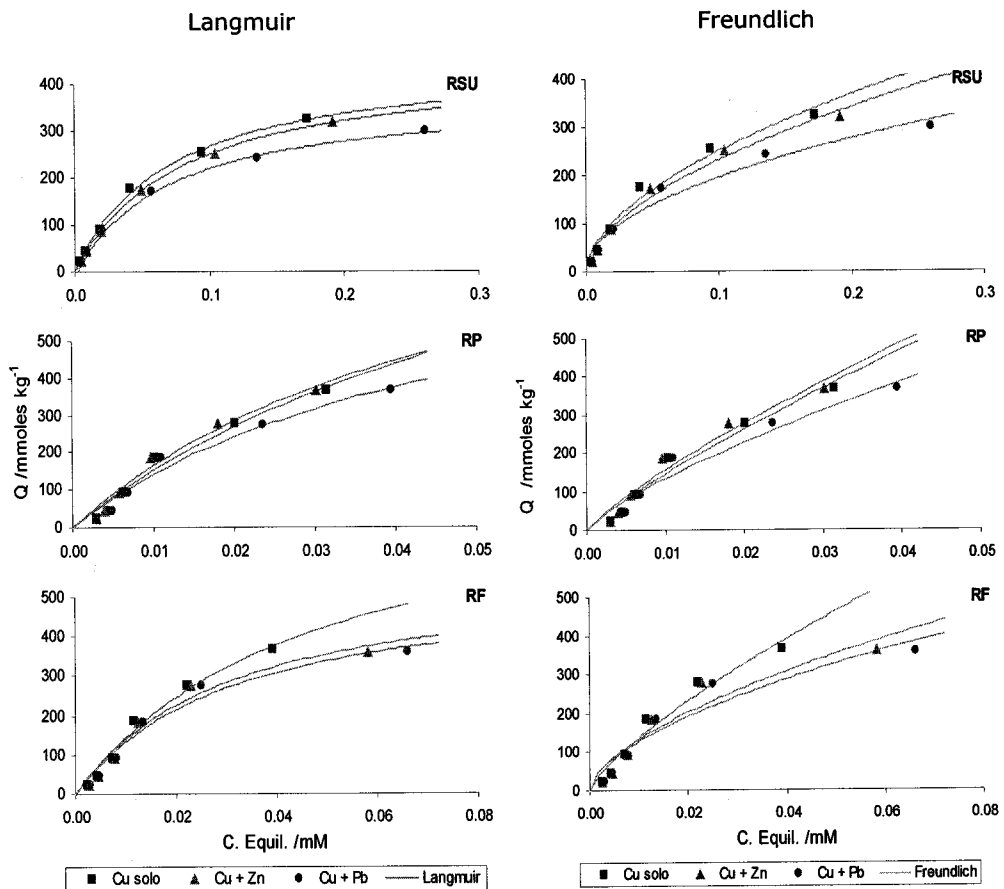


Figura 17. Isothermas de adsorción de Cu por las enmiendas con la competencia de Zn o Pb. Ajuste según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

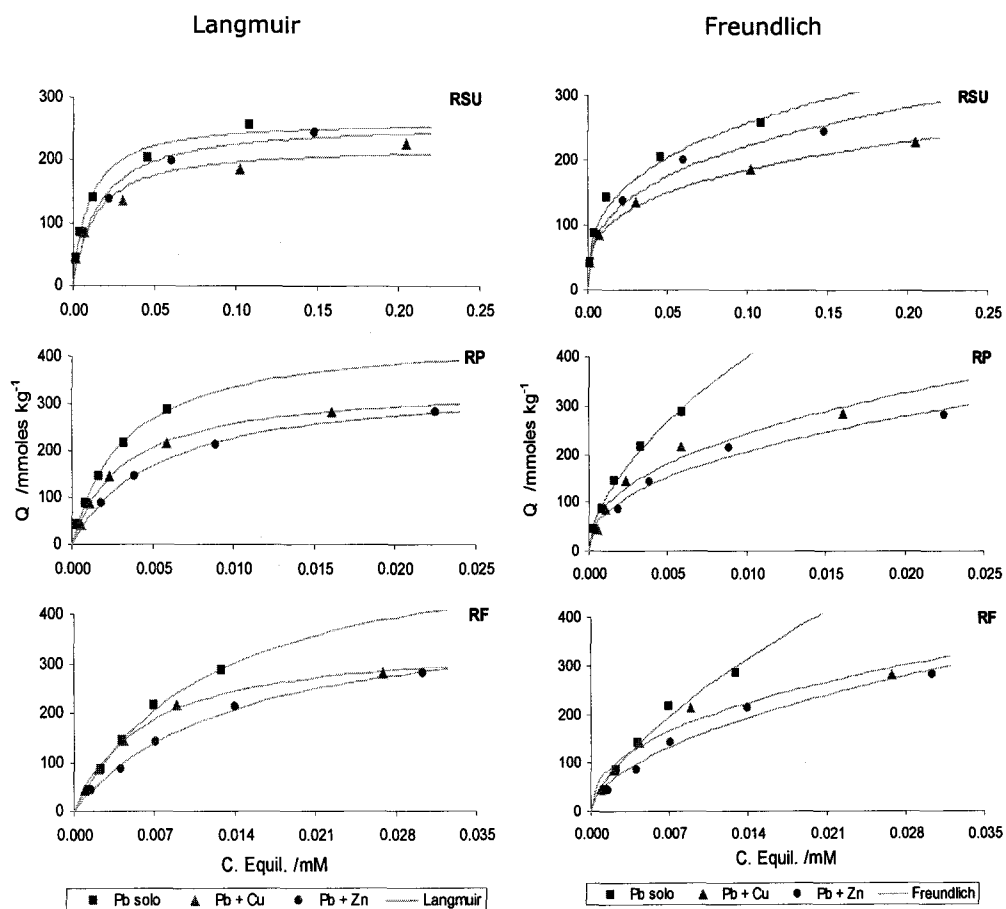


Figura 18. Isothermas de adsorción de Pb por las enmiendas con la competencia de Cu o Zn. Ajustes según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

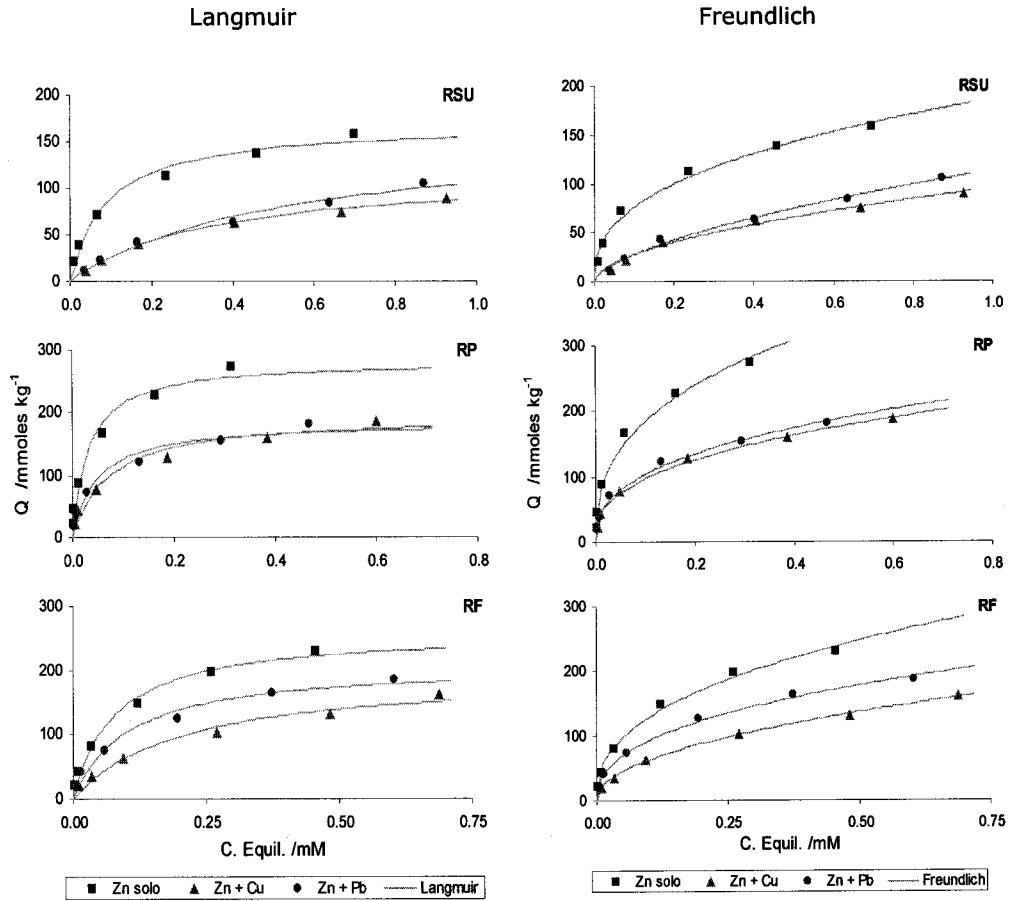


Figura 19. Isotermas de adsorción de Zn por las enmiendas con la competencia de Cu o Pb. Ajuste según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

En las figuras 17-19 también están representadas las isotermas de adsorción de Cu, Pb y Zn en las enmiendas, pero ajustadas según la ecuación de Freundlich. Los resultados de dicho ajuste se muestran en la tabla 13, observándose unos valores en consonancia con los comentados antes para el ajuste de Langmuir.

Tabla 13. Resultados de ajustar las isotermas de adsorción de las enmiendas según la ecuación de Freundlich para un metal solo y cuando existe la competencia de otro.

Metales	A. Freundlich	RSU	RP	RF
Cu	K_F	902	7300	4431
	b	0,557	0,852	0,754
	r^2	0,964	0,937	0,933
Cu+Zn	K_F	841	6930	2151
	b	0,56	0,824	0,604
	r^2	0,968	0,927	0,847
Cu+Pb	K_F	613	4597	1874
	b	0,495	0,769	0,583
	r^2	0,953	0,921	0,843
Pb	K_F	559	5810	5754
	b	0,337	0,581	0,681
	r^2	0,956	0,984	0,950
Pb+Cu	K_F	374	1734	1418
	b	0,3	0,427	0,433
	r^2	0,984	0,904	0,89
Pb+Zn	K_F	491	1540	1929
	b	0,344	0,437	0,54
	r^2	0,966	0,957	0,942
Zn	K_F	186	434	329
	b	0,39	0,372	0,408
	r^2	0,977	0,974	0,988
Zn+Cu	K_F	95	229.4	190
	b	0,536	0,373	0,477
	r^2	0,972	0,989	0,997
Zn+Pb	K_F	113	245	235
	b	0,608	0,372	0,401
	r^2	0,988	0,981	0,992

Sin embargo en este caso se aprecian un valor ligeramente más bajo de K_F para la adsorción de Pb por RP cuando está el Zn presente. En cuanto a b , en casi todos los casos su valor disminuye cuando un segundo metal está presente, como indica la mayor curvatura de las curvas provocada por la presencia de otro metal.

En los ajustes realizados a las isothermas de los suelos (figuras 20-22) puede observarse también, como en el caso de las enmiendas, que la presencia de Cu o Pb disminuye la adsorción en mayor medida que cuando está presente el Zn, y la adsorción de Zn se ve más afectada por el Cu.

Los parámetros obtenidos para los suelos con el ajuste de Langmuir se muestran en la tabla 14 y puede observarse cómo los valores de Q_M disminuyen en mayor medida cuando están el Cu o el Pb presentes como segundo metal. Se exceptúa el caso del ST en la adsorción de Pb, en el que la presencia de Zn hace disminuir más Q_M que cuando está el Cu, aunque el ajuste de estas curvas es muy pobre según nos indica su coeficiente de determinación (r^2).

Por otra parte los valores de K_L disminuyen como consecuencia de la inclinación de las curvas, lo que muestra el descenso de afinidad mostrado por los suelos al encontrar la competencia de otro metal. Debe mencionarse la excepción del ST con Zn, aunque en este caso el ajuste tampoco es bueno y los parámetros calculados tendrán un mayor error.

Tabla 14. Resultados de ajustar las isotermas de adsorción de los suelos según la ecuación de Langmuir para un metal solo y cuando existe competencia de otro.

Metales	A. Langmuir	SRSU	SRP	SRF	ST
Cu	Q_M	42	39	31,5	12,6
	K_L	148,4	230,1	166,8	21,7
	r^2	0,951	0,977	0,837	0,870
Cu+Zn	Q_M	36,8	35	29	10,8
	K_L	68,3	75,1	44	15,4
	r^2	0,951	0,910	0,871	0,705
Cu+Pb	Q_M	30,2	29	18	9,8
	K_L	50	40,8	13,4	5,1
	r^2	0,853	0,601	0,880	0,934
Pb	Q_M	38	35,6	20,2	9,8
	K_L	102,1	102,9	125,3	75,1
	r^2	0,926	0,878	0,826	0,619
Pb+Cu	Q_M	30	31	18,9	9,7
	K_L	52,4	25	14,2	10,9
	r^2	0,783	0,732	0,781	0,794
Pb+Zn	Q_M	34,8	33	19,7	9,2
	K_L	54,7	55,6	39,8	34,8
	r^2	0,939	0,975	0,850	0,503
Zn	Q_M	13	12	9,2	4,9
	K_L	35,5	35,3	24,7	13,9
	r^2	0,941	0,941	0,806	0,878
Zn+Cu	Q_M	9,2	7,5	2,8	0,36
	K_L	10,7	14,8	20,1	29,7
	r^2	0,993	0,994	0,974	0,894
Zn+Pb	Q_M	9,3	8,7	3,9	1,6
	K_L	35,5	17,1	15,8	18,8
	r^2	0,941	0,991	0,896	0,795

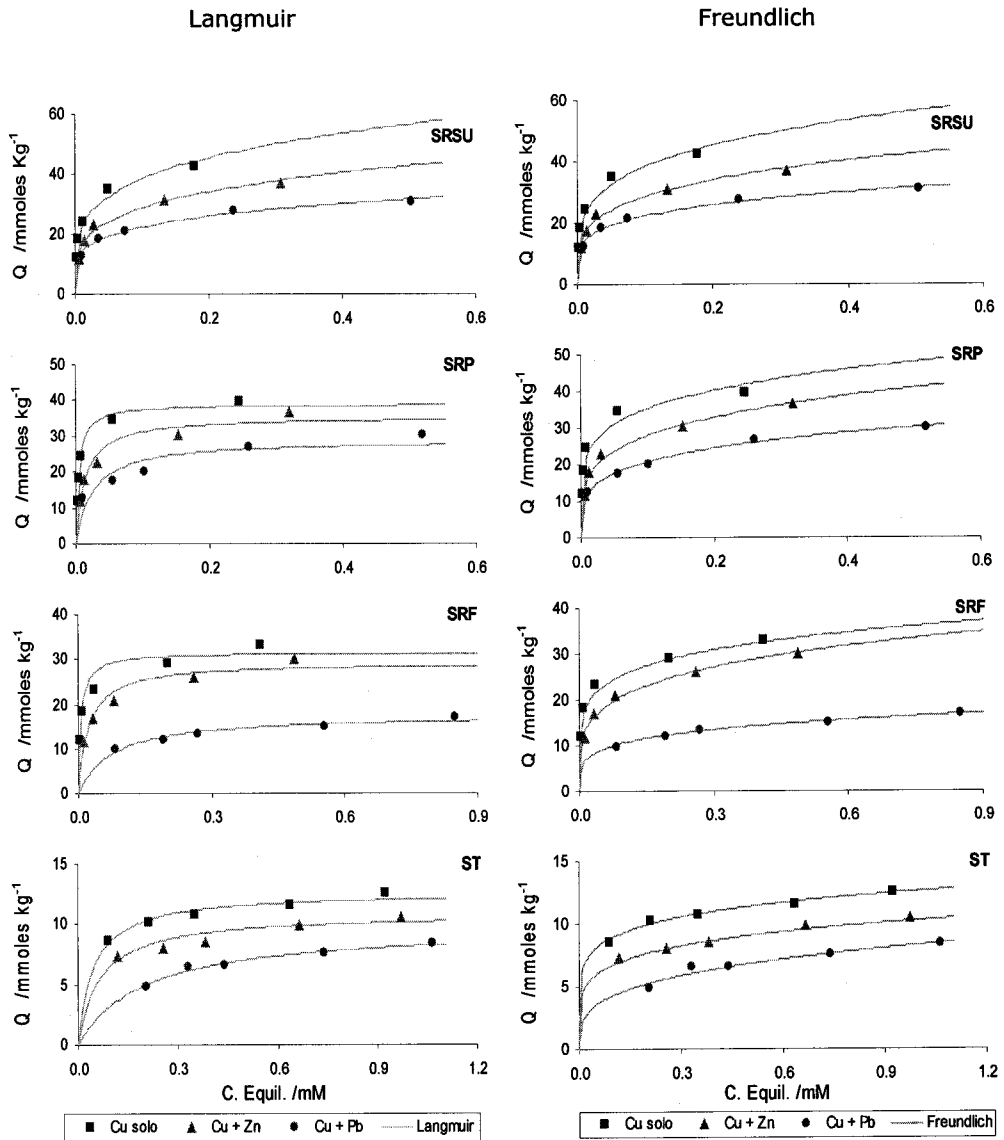


Figura 20. Isotherma de adsorción de Cu por los suelos con la competencia de Pb y Zn, ajustadas según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

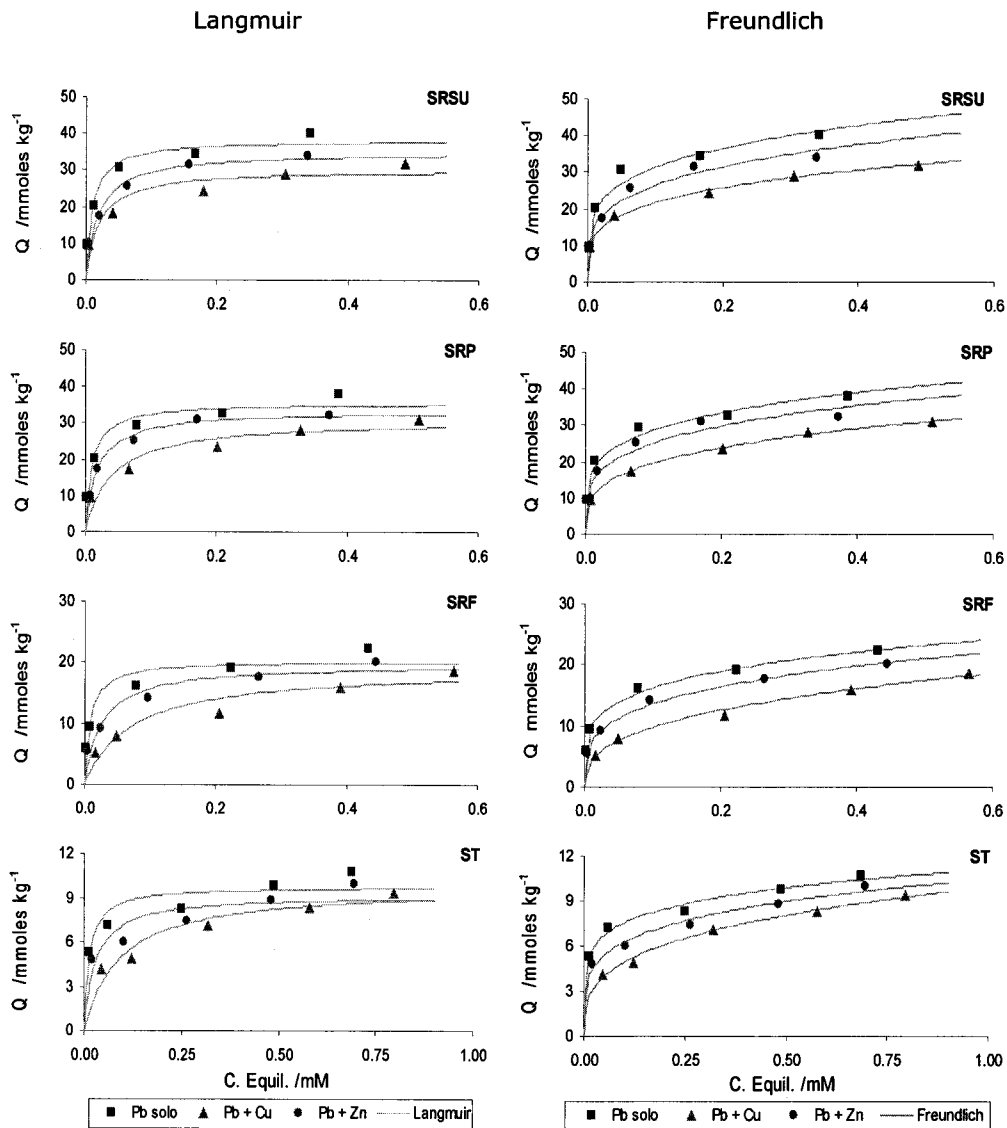


Figura 21. Isotherma de adsorción de Pb por los suelos con la competencia de Cu y Zn. Ajustadas según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

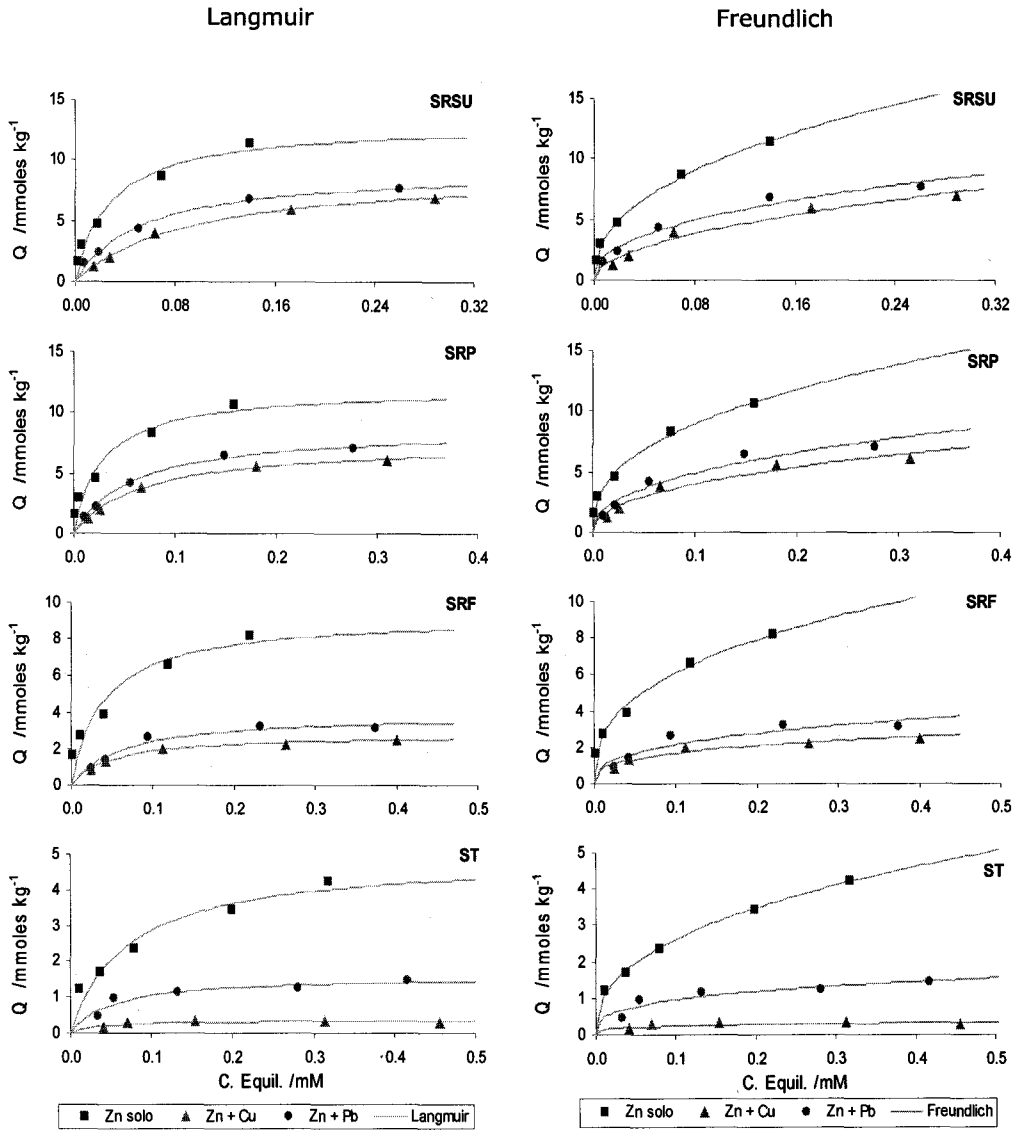


Figura 22. Isotherma de adsorción de Zn por los suelos con la competencia de Cu y Pb. Ajustadas según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Los resultados del ajuste de Freundlich para los suelos, mostrados en la tabla 15, no presentan excepciones al orden de adsorción y competencia

comentados antes, observándose un descenso de K_F respecto de los valores obtenidos para los metales aislados. Sí es de resaltar el hecho de que los valores de b aumentan en casi todos los casos, lo que indica que se acercan más a la linealidad. La competencia provoca que el aumento inicial en la adsorción mostrado antes en las curvas se vea amortiguado por la presencia de un segundo metal y las curvas se acerquen más a una recta más tumbada.

En resumen podemos decir que la adsorción en las enmiendas y en los suelos se ve afectada por la presencia de un segundo metal, y que de los tres metales estudiados las mayores disminuciones en la adsorción se observan cuando este segundo metal es el Cu o el Pb, mientras que el Zn afecta en menor grado la capacidad de adsorber metales. En cuanto al orden de adsorción por cada material, la presencia de un segundo metal no causa ningún cambio respecto el orden observado con cada metal aislado, manteniéndose la relación $RP > RF > RSU$, y para los suelos $SRSU > SRP > SRF > ST$.

Tabla 15. Resultados de ajustar las isotermas de adsorción de los suelos según la ecuación de Freundlich para un metal solo y cuando existe competencia de otro.

Metales	A. Freundlich	SRSU	SRP	SRF	ST
Cu	K _F	67	55	38	13
	b	0,242	0,191	0,169	0,15
	r ²	0,955	0,831	0,960	0,961
Cu+Zn	K _F	51	48	36	10
	b	0,246	0,239	0,231	0,183
	r ²	0,941	0,952	0,980	0,620
Cu+Pb	K _F	36,6	35	17	8,3
	b	0,214	0,234	0,22	0,287
	r ²	0,971	0,980	0,980	0,788
Pb	K _F	52	47,8	27	11,1
	b	0,225	0,222	0,222	0,169
	r ²	0,901	0,941	0,985	0,953
Pb+Cu	K _F	38	38	22	9,9
	b	0,245	0,283	0,358	0,304
	r ²	0,986	0,994	0,976	0,976
Pb+Zn	K _F	47,3	44,4	25,3	10,5
	b	0,253	0,248	0,271	0,224
	r ²	0,904	0,858	0,989	0,944
Zn	K _F	27	22	14,4	6,7
	b	0,434	0,396	0,375	0,409
	r ²	0,995	0,990	0,979	0,994
Zn+Cu	K _F	13,5	10,7	3,5	0,39
	b	0,501	0,429	0,315	0,213
	r ²	0,941	0,901	0,846	0,531
Zn+Pb	K _F	14,3	13	4,9	1,9
	b	0,422	0,425	0,36	0,304
	r ²	0,944	0,907	0,684	0,671

3.2.4 DIAGRAMAS DE SOLUBILIDAD.

Las diferencias encontradas entre la adsorción de metales por el ST y los suelos que han recibido enmiendas pueden, en principio, atribuirse a la retención de metales por las propias enmiendas, debido a la presencia probable de numerosos compuestos con grupos funcionales capaces de retener metales. Este aumento en el número de sitios en la interfase sólido/líquido capaces de retener metales no significa necesariamente que dichos metales estén más fuertemente inmovilizados. En otras palabras, aunque se retengan mayores cantidades de metal, los metales retenidos pueden estar en formas más fácilmente movilizables.

Como es sabido los iones H^+ son responsables en gran medida de cambios en la solubilización o insolubilización de metales como los estudiados aquí. La representación de los resultados de los experimentos descritos en diagramas log (actividad ion metálico) frente al pH pueden darnos información indirecta de las solubilidades relativas de cada metal en cada sistema, como ya se ha comentado en el capítulo anterior. Estos diagramas de solubilidad pueden así ayudar a distinguir posibles fases sólidas a las que deba atribuirse la inmovilización de los metales, o a distinguir si el metal retenido por un material determinado es más fácilmente movilizable que el retenido por otro material, independientemente de las cantidades retenidas.

Al hacer reaccionar uno de los sólidos estudiados con soluciones de un metal, si se alcanza el equilibrio los resultados se agruparán en el diagrama de solubilidad en una línea cuya posición dependerá de la "solubilidad" o, estrictamente hablando, facilidad con que el metal pueda volver a la solución, desde las posiciones en que está retenido en la fase sólida, y la pendiente dependerá de la estequiometría de la reacción por la que el ion H^+ influye en la inmovilización del metal. En la mayoría de los casos para cationes metálicos divalentes esta pendiente será, por tanto, -2. Estas líneas podrán compararse

con las correspondientes a compuestos poco solubles bien definidos del metal de que se trate. Pendientes más pronunciadas probablemente pueden atribuirse a situaciones alejadas del equilibrio, o bien indican que no se forman fases sólidas que regulen el equilibrio, mientras que pendientes más cercanas a cero indicarán que los iones H^+ no intervienen en alguna de las reacciones implicadas.

En los diagramas de solubilidad de las enmiendas con Cu, figura 23, se han representado las actividades de Cu^{2+} en las soluciones de los experimentos descritos en apartados anteriores, junto con las líneas de solubilidad de algunos compuestos poco solubles de Cu calculadas según las constantes de solubilidad dadas por Lindsay (1979). Los puntos definen líneas correspondientes a soluciones ligeramente sobresaturadas respecto del compuesto más soluble de los considerados, esto es el hidróxido de cobre. Aunque la coincidencia en los intervalos de pH es sólo parcial, puede observarse por extrapolación de los datos existentes que para un valor dado de pH el Cu en presencia de RSU y de RF parece tener una menor solubilidad que en presencia de RP, indicada por puntos formando líneas más próximas a las dibujadas para la malaquita, y el óxido e hidróxido de Cu y paralelas a éstas.

Para concentraciones bajas de Cu no parecen formarse fases sólidas que regulen la solubilidad del metal, como muestra la forma casi vertical de los conjuntos de puntos correspondientes a concentraciones más bajas de metal en las tres gráficas para Cu solo. En cambio, al aumentar las concentraciones de Cu los datos tienden a adquirir una pendiente cercana a -2 , sugiriendo la influencia de una o varias fases sólidas con solubilidad similar o ligeramente superior a los compuestos elegidos como típicos en la figura.

En cuanto a los experimentos en los que estudiamos la competencia con el Pb y el Zn, se observa en las tres enmiendas un descenso en la solubilidad en comparación con el Cu solo, encontrándose los puntos en regiones más bajas

del diagrama, aunque en el caso del RP este efecto es muy poco apreciable, con diferencias mucho menos marcadas.

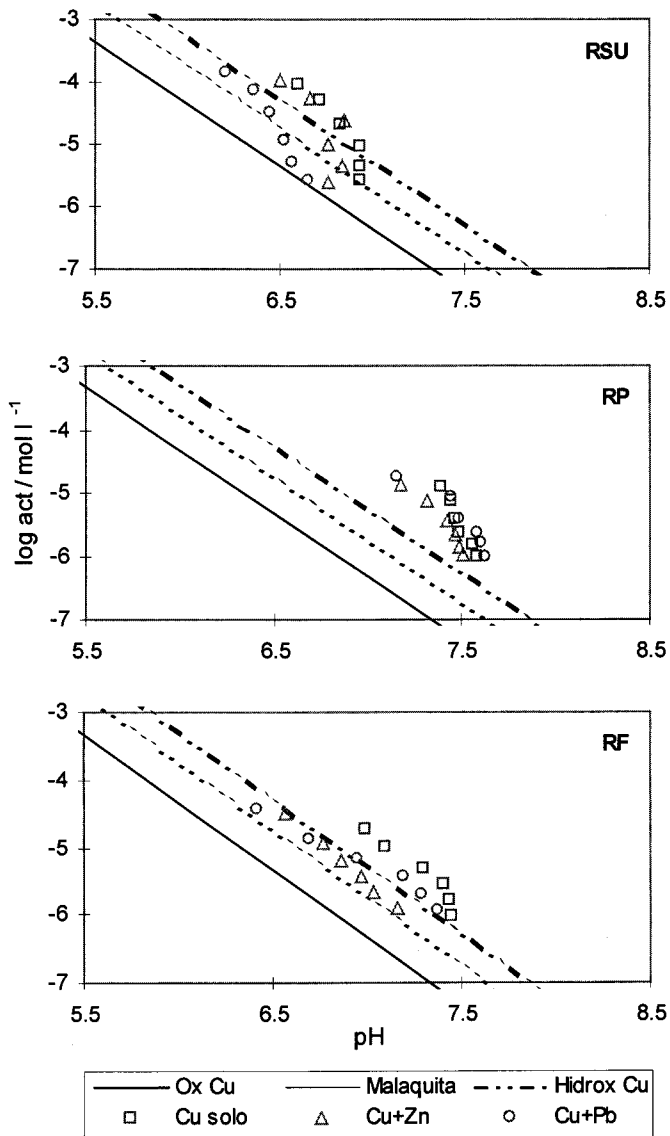


Figura 23. Diagrama de solubilidad de Cu. Resultados de los experimentos de adsorción con las enmiendas.

La formación de complejos solubles con la materia orgánica no puede excluirse, y su posible presencia explicaría la solubilidad aparente ligeramente superior a la del hidróxido de cobre observada en muchos casos, ya que en ese caso al medir el metal en absorción atómica se mediría tanto el metal libre como el complejado en solución. La posición inferior de los datos de adsorción de Cu en presencia de Pb y de Zn puede deberse a la competencia entre los metales presentes por los ligandos en solución que haría que el efecto de la formación de complejos solubles fuese menos marcado.

En el caso del Pb para las enmiendas, figura 24, los puntos siguen una línea que se aproxima a la del carbonato e hidróxido de Pb. Las posiciones de los puntos experimentales respecto de las líneas de solubilidad dibujadas en los diagramas indican un orden en las solubilidades relativas del Pb en presencia de las tres enmiendas similar al observado para el Cu, presentando una mayor solubilidad en el experimento con RP, seguido del realizado con RF y por último el de RSU. En cuanto a la presencia de otro metal no se observan diferencias importantes en la solubilidad, al contrario de lo que se apreciaba en el caso del Cu. Recordando lo dicho en el párrafo anterior para el Cu, este resultado parece indicar que el Cu y el Zn no consumen cantidades significativas de los ligandos capaces de formar complejos con el Pb, probablemente porque los complejos de éste son más fuertes que los de los otros metales.

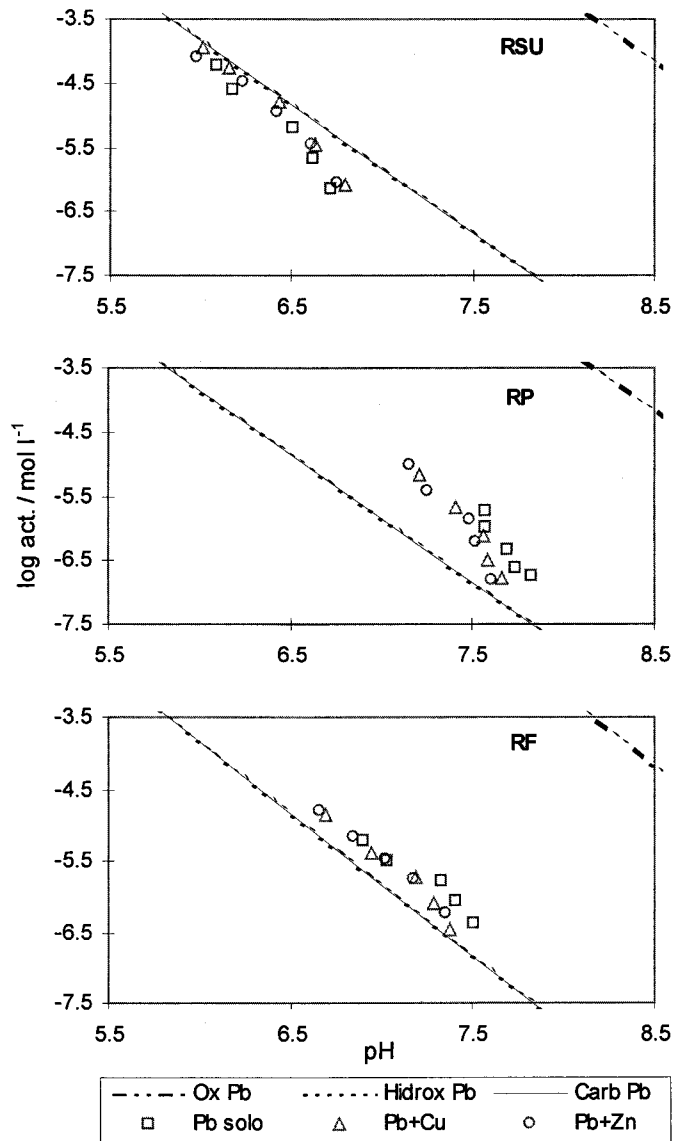


Figura 24. Diagrama de solubilidad de Pb. Resultados de los experimentos de adsorción con las enmiendas.

En el caso del Zn, figura 25, los puntos están situados por debajo de las líneas de los compuestos de Zn (óxido, hidróxido y carbonato), a diferencia de lo observado en el Cu ó el Pb, si bien las posiciones relativas para las tres enmiendas son las mismas que las observadas para el Cu y el Pb, siendo los experimentos en presencia de RP los que muestran una mayor solubilidad, seguido del RF y el RSU, que presentan unos valores muy similares.

En los casos de competencia del Zn con Cu y Pb los resultados son parecidos a los encontrados en los otros metales. La competencia provoca un descenso de la solubilidad en comparación con la observada cuando el Zn está solo. Hay que destacar la excepción del RSU cuando hay Cu presente, en cuyo caso este último parece provocar un ligero aumento en la solubilidad del Zn, que se puede atribuir a otras causas como el intercambio iónico. El hecho de que no se alcance la sobresaturación respecto de las líneas de solubilidad de los compuestos más probables de Zn no excluye que se puedan formar complejos de Zn con la materia orgánica en solución.

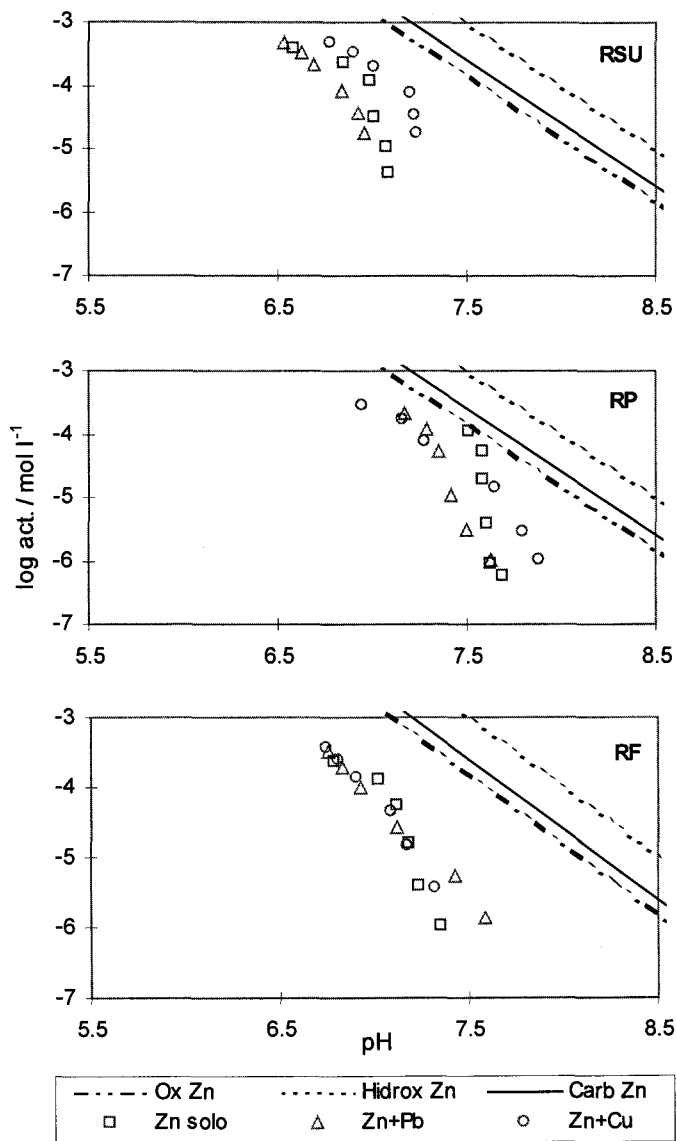


Figura 25. Diagrama de solubilidad de Zn. Resultados de los experimentos de adsorción con las enmiendas.

En las figuras 26, 27 y 28 se muestran los diagramas de solubilidad obtenidos a partir de los datos de las isotermas de adsorción de Cu, Pb y Zn en

los suelos. En el caso del Cu (figura 26) puede observarse que prácticamente todos los puntos correspondientes a los suelos con enmiendas tienden a confundirse con las líneas correspondientes al hidróxido de Cu ó a la malaquita, mientras que los sistemas en contacto con el suelo testigo se agrupan en una línea correspondiente a menor solubilidad que la del óxido de Cu para un mismo valor de pH, y aproximadamente un orden de magnitud desplazada hacia abajo en comparación con la línea definida por los puntos correspondientes a los suelos enmendados.

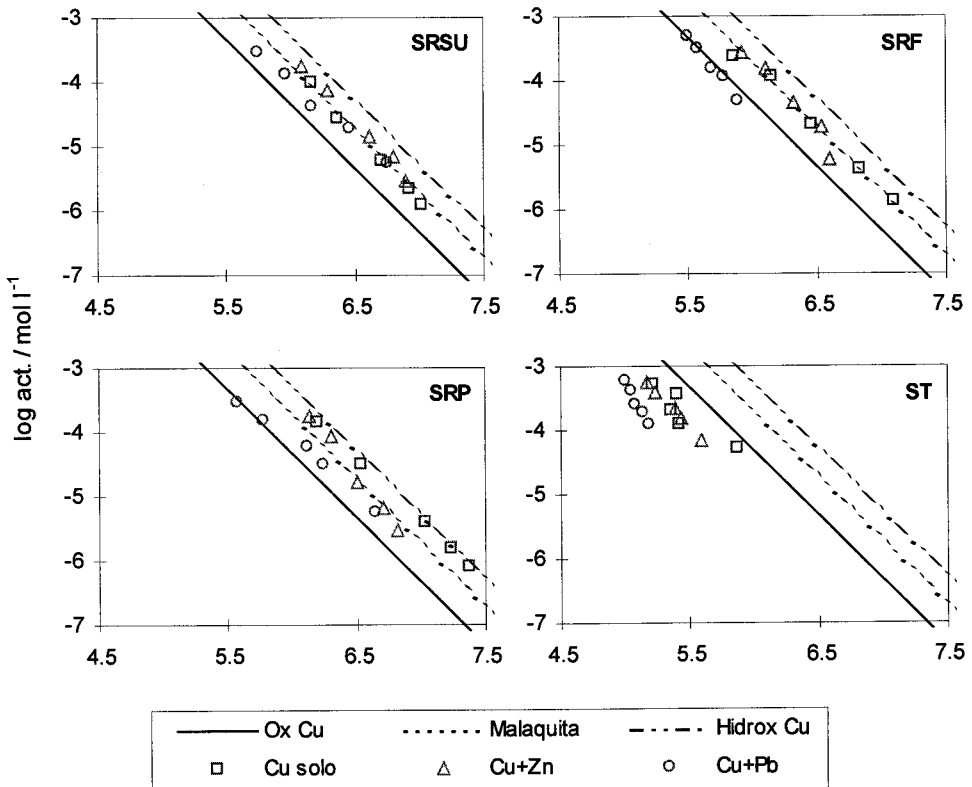


Figura 26. Diagrama de solubilidad del Cu. Resultados de los experimentos de adsorción con los suelos.

En cuanto a la presencia de otro metal se observa menor solubilidad en los casos del Cu cuando hay Pb presente para el SRF y ST sobre todo, siendo este efecto menos evidente en el SRP, y sobre todo en el SRSU, en el que prácticamente no se observa al encontrarse todos los puntos bastante próximos. En los casos de competencia con Zn no se observan variaciones importantes en la solubilidad en comparación con los resultados obtenidos cuando el Cu está solo.

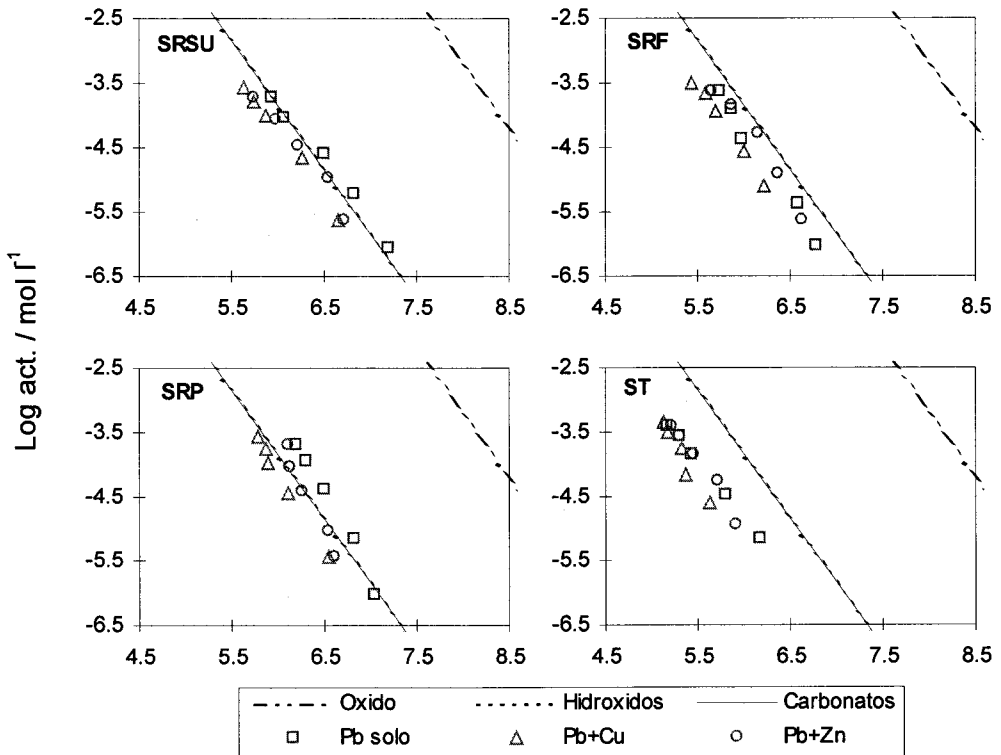


Figura 27. Diagrama de solubilidad de Pb. Resultados de los experimentos de adsorción con los suelos.

Con el Pb en contacto con los suelos, figura 27, el comportamiento es similar al encontrado para este metal con las enmiendas. Los puntos se alinean muy próximos a la línea de solubilidad del carbonato de plomo. Y si comparamos los suelos enmendados con el testigo para un valor dado de pH se observa como este suelo muestra también para el Pb una menor solubilidad. Y en los casos de competencias no se observa un cambio tan evidente como en los casos anteriores, apareciendo los puntos prácticamente en la misma línea de solubilidad que cuando está el Pb solo.

Los diagramas de solubilidad del Zn en contacto con los suelos, figura 28, muestran como para alcanzar la solubilidad de los compuestos de Zn más probables, hidróxidos, óxidos y carbonatos, tendrían que darse concentraciones de Zn considerablemente más altas que las encontradas en las isotermas de adsorción. Los puntos de los cuatro suelos están muy por debajo de la solubilidad de los compuestos de formación más probables. También para este metal, y como ocurría en los otros dos casos, se observa una clara diferencia entre la solubilidad del metal en contacto con el suelo testigo y la encontrada con los suelos enmendados para un valor dado de pH. En los casos de competencia las diferencias más marcadas se observan en el ST, ya que en los otros suelos, aunque los sistemas con un segundo metal muestran una menor solubilidad, esta diferencia no es tan acusada. Cuando el Zn está con un segundo metal, y este es el Pb parece provocar un descenso ligeramente mayor de la solubilidad que el Cu, sobre todo en SRSU y SRP.

En vista de estos resultados podemos decir que, a igualdad de pH, las soluciones de cualquiera de los metales en contacto con el suelo testigo están situadas en una región del diagrama más hacia abajo o hacia la izquierda que para los suelos enmendados, es decir los tres metales tendrían una solubilidad un orden de magnitud menor que en contacto con los suelos enmendados. Sin embargo, estos últimos tienen unos valores de pH en un intervalo

significativamente mayor que el suelo testigo, por lo que la concentración de metal en solución resulta de hecho menor que para el suelo testigo. Es probable que el pH más alto de los sistemas con suelos enmendados sea parcialmente responsable de la mayor retención de éstos.

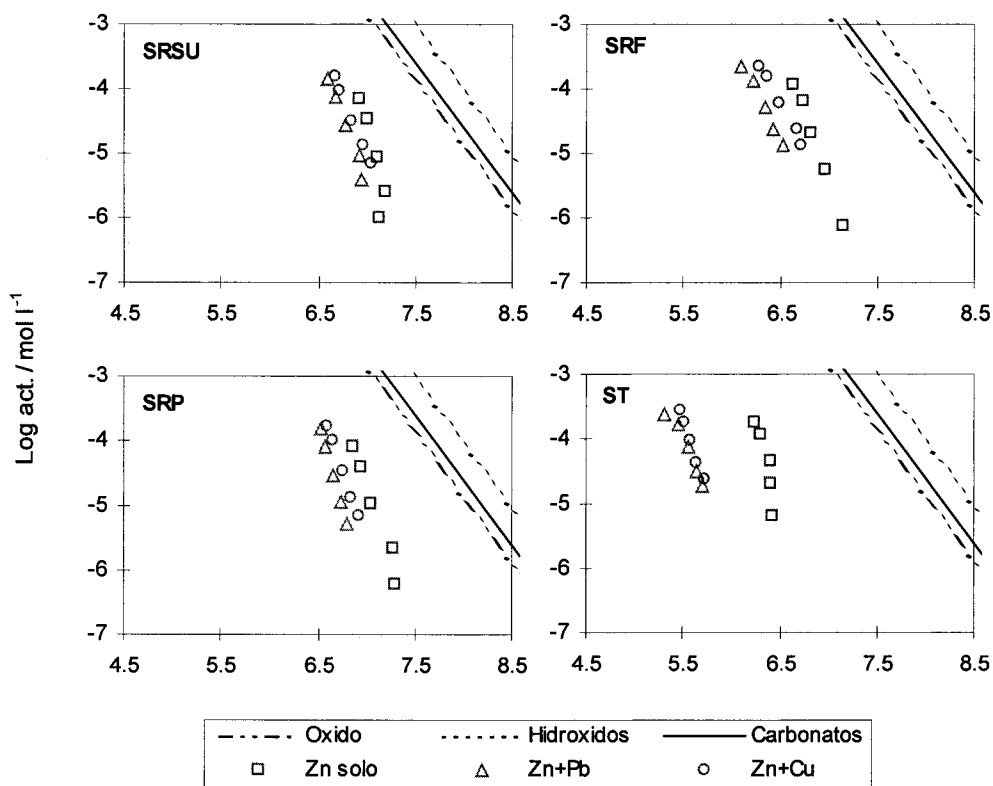


Figura 28. Diagramas de solubilidad de Zn. Resultados de los experimentos de adsorción con los suelos.

La proximidad de las líneas de solubilidad definidas por los datos obtenidos de las isotermas de adsorción de Cu en el suelo testigo y en los suelos

enmendados a las líneas de solubilidad de diversos compuestos de Cu sugiere que la retención de Cu está estrechamente relacionada con procesos de precipitación. En el caso del Pb están muy relacionados con la línea de solubilidad definida para los carbonatos e hidróxidos, mientras el Zn es el que se encuentra más alejado de las líneas de solubilidad, y por tanto es poco probable que se formen precipitados de Zn en el intervalo de pH en el que trabajamos.

Este efecto en el caso de las enmiendas es más evidente debido al elevado pH que poseen, lo que provoca que los puntos de estos sistemas se sitúen más próximos a las líneas de solubilidad de las formas más comunes en que se encuentran estos metales.

3.3 EXPERIMENTOS DE COMPLEJACIÓN.

En el apartado anterior hemos descrito los resultados obtenidos en las isotermas de adsorción con las enmiendas y los suelos. Como ya se ha mencionado en la introducción, el término adsorción hace referencia a las reacciones en las que una determinada sustancia se acumula en la superficie de un sólido, siendo difícil, y en cierto modo irrelevante, distinguir entre diferentes formas del metal retenido por la fase sólida (precipitado como compuesto poco soluble, unido a superficies minerales, unido a grupos funcionales de la materia orgánica sólida). En cambio sí puede estudiarse por medio de técnicas específicas la reacción en solución entre metales y grupos activos de componentes solubles de las enmiendas, es decir la formación de complejos en solución.

En las páginas que siguen expondremos los resultados obtenidos en los experimentos realizados con los extractos acuosos de las enmiendas y con fertiormont líquido, en un intento de determinar la capacidad de complejar Cu y Pb, así como la constante de formación de tales complejos.

En la introducción hemos mencionado la importancia de conocer la concentración de puntos o sitios activos (sitios potenciales para la complejación). Por ello empezaremos comentando los resultados obtenidos en las valoraciones ácido-base de los extractos acuosos de las enmiendas y del fertiormont líquido.

Una vez determinada la concentración de puntos activos pasaremos a describir los resultados obtenidos en los experimentos de complejación de Cu y Pb con las distintas técnicas utilizadas: resina de intercambio catiónico, electrodos selectivos de iones y polarógrafo. Cuando sea posible se compararán los resultados con vistas a su validación, ya que cada procedimiento experimental presenta sus ventajas, inconvenientes, y aplicabilidad.

Como ya explicamos en la sección de métodos, cada una de estas técnicas presenta unas limitaciones y aproximaciones teóricas que hacen que los resultados obtenidos en cuanto a constantes de formación de complejos o capacidades de complejación estén condicionados por variables experimentales como son el pH, la fuerza iónica o el intervalo de concentraciones de metal y ligando, y no sólo por la temperatura y presión si fueran verdaderas constantes de formación termodinámicas.

En lo que sigue, los resultados para los extractos acuosos se expresarán en relación con el peso de la enmienda de la que proceden los extractos, mientras que los resultados para fertiormont líquido se expresarán por unidad de volumen.

3.3.1 VALORACIONES ÁCIDO-BASE.

Antes de realizar las valoraciones ácido-base de los extractos acuosos de nuestras muestras, hay que calibrar el electrodo de pH empleado para este fin. El electrodo se puede calibrar utilizando el método habitual con dos patrones, normalmente pH 4 y 7, o en nuestro caso emplearemos el método de Gran como ya se ha descrito en la parte experimental. Una vez calibrado el electrodo se pasa a valorar al fertiormont líquido así como los extractos acuosos de las enmiendas.

El fertiormont líquido se valoró con NaOH, y los cálculos para obtener la concentración de puntos activos se realizaron a partir del punto de inflexión de la curva del pH frente al volumen de NaOH (figura 29).

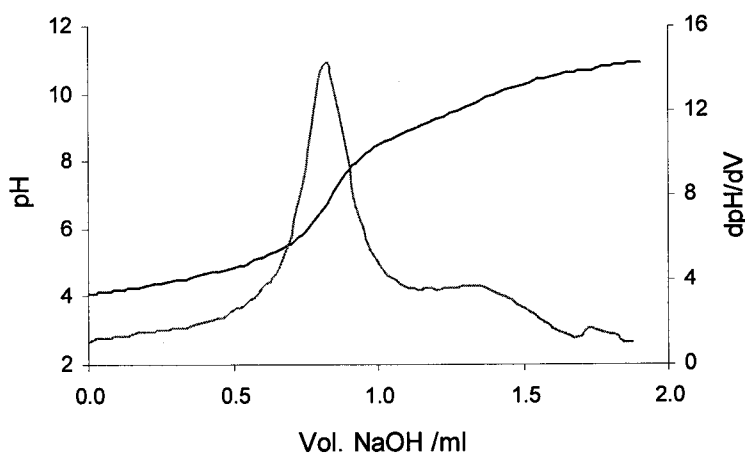


Figura 29. Curva de valoración del fertiormont líquido con NaOH, y su derivada.

También se representa en la misma figura la derivada de dicha curva en la que se observa con mayor claridad el cambio brusco en el aumento del pH al

añadir NaOH, reflejado en un pico muy marcado. Este pico, que se encuentra aproximadamente a pH 7, se puede atribuir a la presencia de grupos carboxílicos, que en nuestro caso los consideraremos como los principales causantes de las propiedades ácido-base de las enmiendas. A un pH más alcalino, aproximadamente 10, se observa un suave punto de inflexión, con un máximo poco marcado en la curva de la derivada, que podría atribuirse a grupos fenólicos. Al ser tan baja la concentración de estos grupos, no se han tenido en cuenta para el cálculo de la concentración de puntos activos. Tras realizar dichos cálculos se obtiene una concentración de puntos activos de 0,43 M para el fertiormont líquido.

Para los extractos acuosos de las enmiendas, las valoraciones se realizaron con HNO_3 0,1 M debido al elevado pH de partida de dichos extractos. En la figura 30 se representa Q (mmoles de protones consumidos por gramo de enmienda) frente al pH, tal y como se describió en el apartado de métodos. En ella podemos observar que el extracto de fertiormont sólido es el que más protones consume, casi cuatro veces más que el extracto de RSU y 7 veces más que el de RP, como reflejan los resultados que se muestran en la tabla 16.

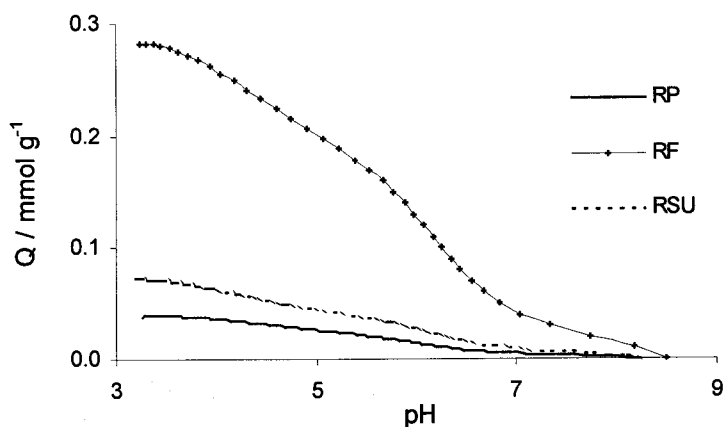


Figura 30. Protones consumidos por las enmiendas en las valoraciones con ácido.

Tabla 16. Resultados de las valoraciones de los extractos acuosos de las enmiendas con ácido.

Enmiendas	Q / mmol g ⁻¹
RP	0,039
RF	0,283
RSU	0,075

Para comprobar si el método elegido para calcular las concentraciones de grupos activos de los extractos acuosos de las enmiendas es fiable, se realizó el mismo tratamiento al fertiormont líquido. Para ello se añadió un volumen de base de concentración conocida y se valoró con ácido (figura 31). Si realizamos los cálculos como en el caso de las enmiendas y hacemos el mismo tratamiento de los datos obtenemos un resultado de 0,37 M como concentración de puntos activos, resultado comparable al obtenido a partir de la curva del pH frente al volumen de NaOH, que es de 0,43 M.

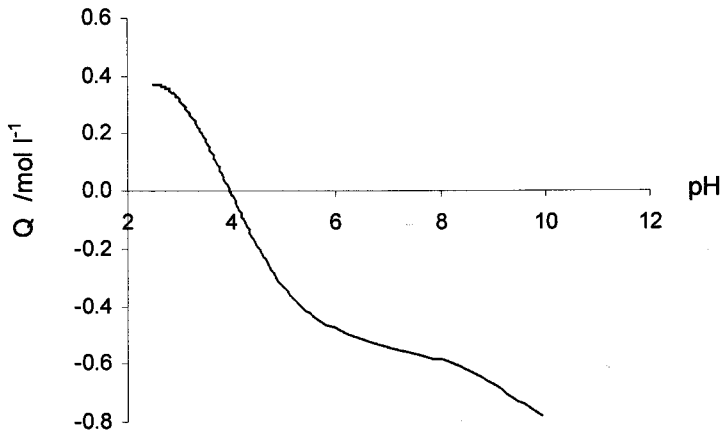


Figura 31. Isotherma de adsorción de protones por fertiormont líquido.

3.3.2 EXPERIMENTOS CON RESINA DE INTERCAMBIO CATIONICO.

Los resultados obtenidos en los experimentos con la resina de intercambio catiónico muestran distinto comportamiento dependiendo de la enmienda que utilizemos. En el caso del fertiormont líquido y los extractos de RF, así como en algunos otros casos que se mencionarán más adelante, los resultados no permitieron llegar a calcular la máxima capacidades de complejación de estas enmiendas. Esto es debido a que al aumentar la concentración inicial de metal necesaria para que la diferencia entre el experimento A y B llegara a ser constante (ver la descripción de estos experimentos en el apartado 2.4.2), se observa la formación de precipitados en la solución. La formación de compuestos insolubles del metal hace imposible la aplicación del método de Zunino et al. (1972), pensado para metales complejados en solución. Ya que el metal precipitado no puede determinarse con facilidad, ni puede tenerse la seguridad de que todo el metal precipitado sea metal unido a la materia orgánica de la muestra, no podemos calcular la cantidad de metal complejado. Las pruebas realizadas utilizando distinta cantidad de resina y variando la concentración de ligando tampoco aportaron resultados positivos. Esto puede ser debido a que los complejos formados no son lo suficientemente fuertes, condición ésta fundamental para poder utilizar esta técnica.

En los otros casos estudiados los resultados parecen aproximarse a la constancia necesaria en las diferencias entre los experimentos A y B, observándose unos valores de capacidad máxima de complejación de un orden comparable a los resultados obtenidos utilizando las técnicas potenciométricas que se comentarán más adelante. En la tabla 17 se exponen los resultados obtenidos para el extracto de RP con el Cu. Los datos corresponden a las medias de las tres repeticiones realizadas de cada concentración. Una vez realizados los cálculos teniendo en cuenta la relación sólido/solución de nuestro

extracto acuoso, obtenemos un valor de máxima capacidad de complejación de 5,8 mmol de Cu por kg de RP.

Tabla 17. Resultados de los experimentos con la resina de intercambio con el RP para Cu.

	Concentración inicial (mg l ⁻¹)					
	10	20	30	50	80	120
Exp A	6,48	11,61	16,25	25,79	41,79	60,58
Exp B	4,76	8,89	12,92	22,08	36,63	54,83
MCC	2,08	2,72	3,33	3,71	5,17	5,75

En la tabla 18 se muestran los valores medios de los resultados obtenidos en los experimentos con la resina de intercambio para el Cu con los extractos de RSU. Para la concentración de extracto empleada se obtiene una máxima capacidad de complejación de 5,2 mmol de Cu por kg de RSU.

Tabla 18. Resultados de los experimentos con la resina de intercambio con el RSU para Cu.

	Concentración inicial (mg l ⁻¹)				
	20	40	60	80	100
Exp A	7,52	9,79	13,04	15,71	17,25
Exp B	0,82	1,71	2,68	3,56	4,58
MCC	6,7	8,08	10,37	12,15	12,67

Si intentamos conseguir una constancia más clara en las diferencias entre el experimento A y el B debemos utilizar concentraciones iniciales de metal más elevadas, lo que ocasiona la formación de precipitados o que las soluciones se

vuelvan turbias como ocurría en el caso del fertiormont líquido y el extracto de fertiormont sólido.

Los resultados obtenidos al intentar realizar estas experiencias con Pb y Zn no son nada satisfactorios, ya sea por no alcanzar un valor constante en las diferencias entre el experimento A y el B, o porque se formen precipitados al aumentar la concentración de metal. En cualquiera de los casos fue imposible aplicar el método de Zunino et al. (1972) con estos metales.

3.3.3 EXPERIMENTOS CON ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES.

En el caso de la potenciometría con electrodos selectivos los valores de metal libre se obtienen directamente de las lecturas del electrodo una vez que éste se ha calibrado. En el caso del Cu se obtiene una buena respuesta del electrodo para un pCu de 6 a 2, obteniéndose pendientes muy cercanas a las esperadas según la ecuación de Nernst.

Para este metal se realizaron los experimentos con los tres extractos acuosos de las enmiendas así como con el fertiormont líquido. Los resultados obtenidos en estas valoraciones se representan en la figura 32, y en la tabla 19 se muestran los valores de los parámetros resultantes del ajuste no lineal a la ecuación de Langmuir, así como su coeficiente de determinación. En este caso Q_M se expresa en mmol kg^{-1} para los extractos de las tres enmiendas sólidas y en mmol l^{-1} para el fertiormont líquido.

Como puede observarse la enmienda que presenta una mayor capacidad para complejar Cu es el RF, con mucha diferencia sobre los otros residuos. Este orden cualitativo es similar al encontrado en los resultados de las valoraciones ácido-base, que mostraban al RF como la enmienda con mayor número de

sitios activos. Los otros dos residuos (RSU y RP) presentan una Q_M para el Cu muy similar aunque el RSU tenga casi el doble de puntos activos según la valoración ácido-base. Este hecho puede ser debido a que la naturaleza de la materia orgánica de estas enmiendas es muy diferente y por tanto los complejos que se formen también pueden serlo. Además no todos los puntos activos calculados según las valoraciones ácido-base tienen que formar parte en la complejación de metal. También podemos observar como el coeficiente de determinación para la curva ajustada según la ecuación de Langmuir, es más bajo para RSU en comparación con el calculado para RP, y como muestra la figura 32 para RSU, la curva ajustada infravalora los resultados experimentales, sobre todo a concentraciones altas, lo que hace posible que el valor de Q_M para el RSU con Cu sea más alto.

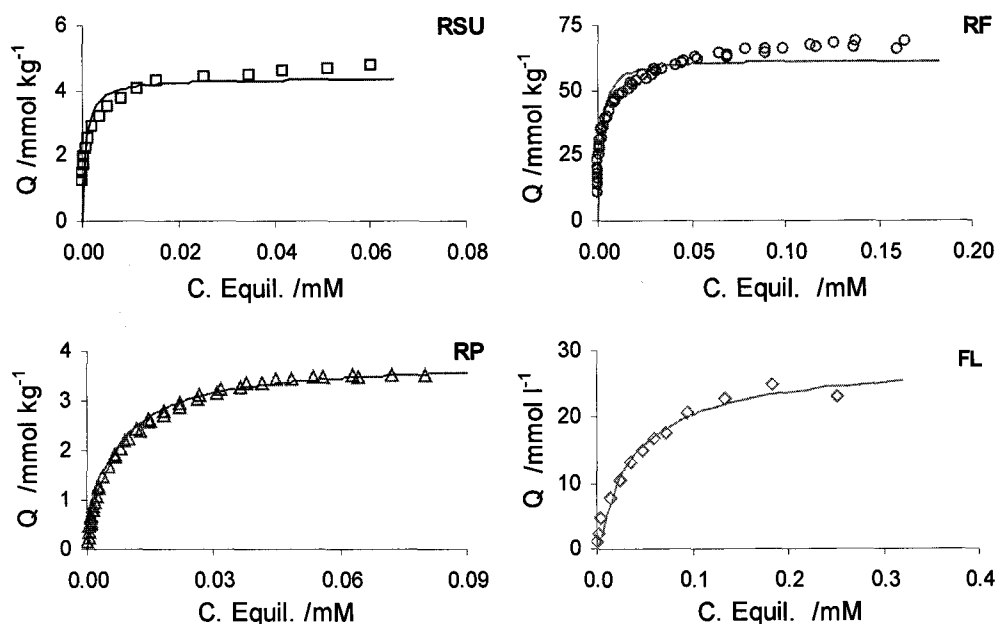


Figura 32. Valoraciones con el electrodo selectivo de Cu de los extractos acuosos de las enmiendas sólidas y del fertiormont líquido.

Tabla 19. Resultados del ajuste a la ecuación de Langmuir de los resultados obtenidos en las valoraciones de las enmiendas con Cu medido con electrodo selectivo. Q_M se expresa en mmol kg^{-1} para los extractos acuosos y en mmol l^{-1} para el fertiormont líquido.

Metal	A. Langmuir	RSU	RP	RF	FL
Cu	Q_M	4,39	3,8	62,1	28,51
	K_L	1386	161	614	25,15
	r^2	0,888	0,995	0,858	0,982

En el caso de las valoraciones con Pb también se procedió a la calibración del electrodo, obteniéndose una buena pendiente para un pPb comprendido entre 6 y 2. En cuanto a las valoraciones de este metal con los extractos acuosos cabe destacar la imposibilidad de realizar dichas valoraciones en el caso del residuo de papelería y del fertiormont líquido. Es posible que dicho extracto presente algún par redox o alguna sustancia en solución que provoque interferencias en el electrodo, que hacen que la lectura no se estabilice, por lo que es imposible alcanzar medidas fiables.

En la figura 33 se muestran los resultados obtenidos en las valoraciones de los extractos de RSU y RF con Pb. Los parámetros calculados según el ajuste no lineal de la ecuación de Langmuir para estas valoraciones se muestran en la tabla 20. También en este caso la máxima capacidad de complejación de Pb recae sobre el RF con valores muy parecidos a los encontrados para el Cu. Sin embargo en el caso del RSU la Q_M para el Pb es unas 3 veces menor en comparación con las valoraciones realizadas con Cu. Este hecho puede estar relacionado con el mayor tamaño del ion Pb^{2+} en comparación con el Cu^{2+} , que puede provocar algún impedimento estérico. Bejarano y Madrid (1996) encontraron una capacidad de complejación para el Pb^{2+} por alpechín diluido una seis veces menor que para el Cu^{2+} , y concluyeron que existía una relación inversa entre el radio iónico de varios iones metálicos y la capacidad de

complejación por el alpechín. El hecho de que en nuestro caso, este resultado para RSU no se produzca con RF, como sería de esperar al tratarse de un material similar al utilizado por Bejarano y Madrid (1996), es sorprendente y parece indicar diferencias significativas entre estos materiales. En resumen podemos decir que el RF es la enmienda que más Cu y Pb es capaz de complejar, con unos valores muy similares para ambos metales.

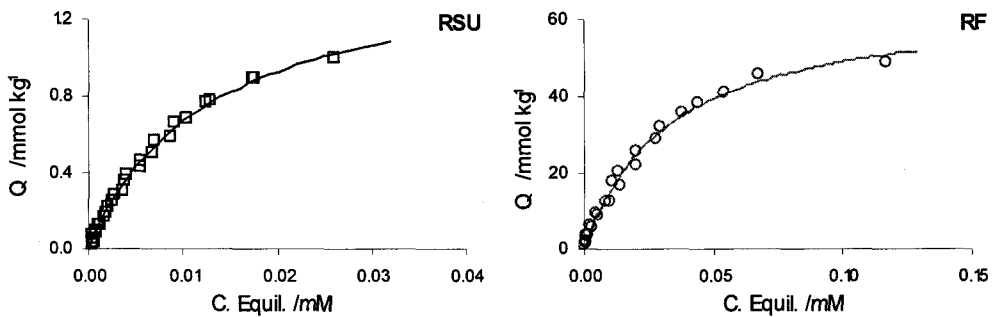


Figura 33. Valoraciones con el electrodo selectivo de Pb de los extractos acuosos de RSU y RF.

Tabla 20. Resultados del ajuste a la ecuación de Langmuir de la valoraciones de los extractos acuosos de RSU y RF con Pb.

Metal	A. Langmuir	RSU	RF
Pb	Q_M	1,5	64,9
	K_L	78,6	30,9
	r^2	0,995	0,988

3.3.4 EXPERIMENTOS POLAROGRÁFICOS.

En los experimentos polarográficos los valores de metal libre no son tan fáciles de obtener como en el caso del electrodo selectivo. Como hemos comentado en el apartado de métodos, la formación de complejos lábiles es una de las condiciones que se deben cumplir para poder aplicar los modelos descritos en el apartado 2.4.4, por lo que es conveniente comprobar la labilidad de los complejos de Cu y Pb.

Ya en las primeras valoraciones realizadas al fertiormont líquido, en las que a una cantidad inicial de metal se le va añadiendo ligando, se observa cómo los potenciales de semionda se van desplazando hacia potenciales más negativos a medida que aumenta la cantidad de ligando añadido. Dicho comportamiento nos indica que los complejos formados no son inertes, ya que de serlo los potenciales de semionda no se desplazarían. En nuestro caso sólo encontramos condiciones de labilidad para el fertiormont líquido con Cu y Pb, y por tanto es imposible aplicar este método en los extractos acuosos de los otros materiales. Como ya hemos comentado la naturaleza lábil o inerte de los complejos es independiente de la estabilidad de estos. Mientras que la estabilidad se refiere a la fuerza de la unión del complejo, la labilidad está relacionada con la cinética de formación de dichos complejos.

El grado de labilidad de estos complejos se puede comprobar realizando las medidas a distintos tiempos de pulso en el polarógrafo. En la figura 34 se representan las intensidades límite obtenidas por el polarógrafo frente a la inversa de la raíz cuadrada del tiempo de medida para distintas concentraciones de ligando. Las medidas se realizaron para 6 tiempos distintos y se probaron con 5 concentraciones de ligando. Como podemos observar la intensidad límite aumenta linealmente con el tiempo de medida para cada concentración de ligando, lo que nos indica que los complejos son lábiles.

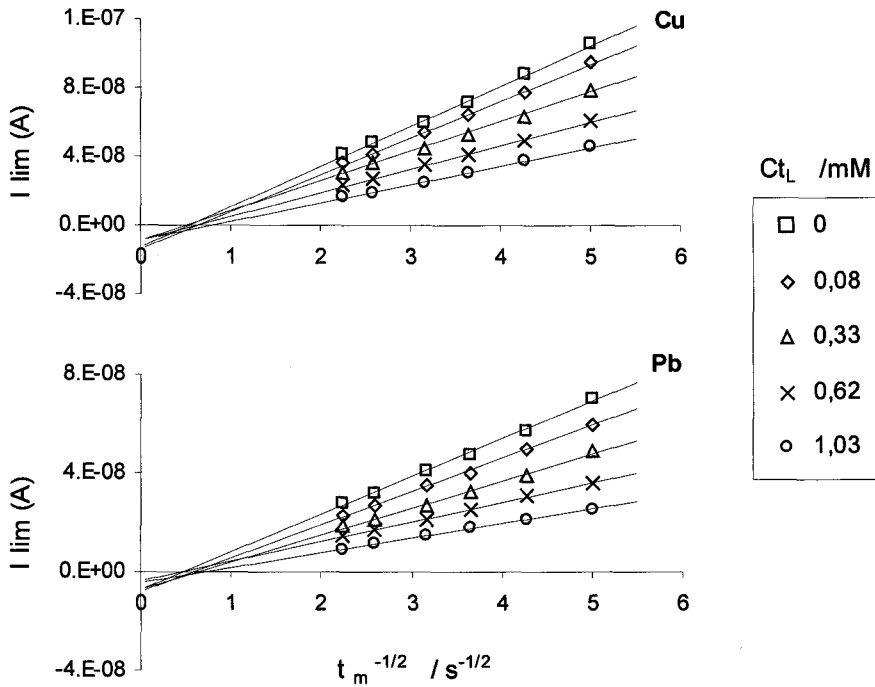


Figura 34. Prueba de labilidad para complejos de Cu y Pb con fertiormont líquido.

Una vez comprobada la labilidad de estos complejos ya podemos aplicar los procedimientos y cálculos descritos en el apartado de métodos para averiguar la concentración de metal libre y complejo en nuestras valoraciones. Para ello debemos calcular ε , ϕ^{ex} y $C_{T,L}$. El valor de ε lo obtenemos a partir de las valoraciones con ligando, ϕ^{ex} a partir de las valoraciones con metal, y $C_{T,L}$ se ha calculado con las valoraciones ácido-base.

El primer grupo de valoraciones que se realizaron para Cu y Pb con fertiormont líquido consistieron en añadir a una cantidad fija de metal pequeñas cantidades de ligando, hasta llegar a condiciones en las que hay un

exceso de ligando. El resultado de dichas valoraciones se muestra en la figura 35, donde se representa ϕ frente a $C_{T,L}$, y podemos observar cómo las curvas se van aproximando a un valor constante de ϕ , este valor constante es igual a $(\varepsilon)^{1/2}$. En el caso del Cu el valor de ϕ está próximo a 0,2 mientras que para el Pb es de 0,27 aproximadamente.

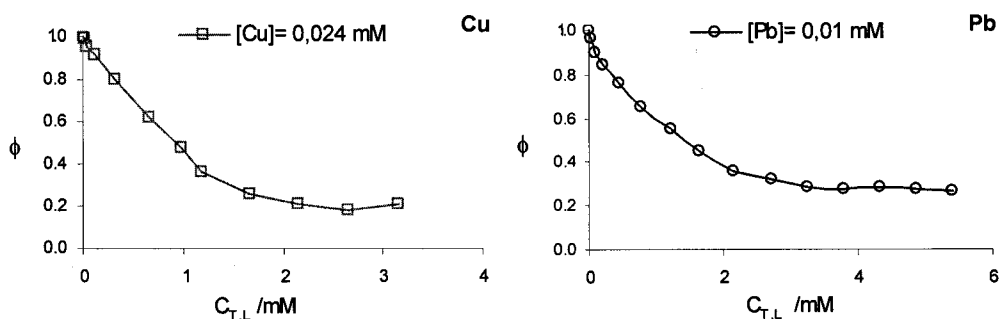


Figura 35. Valoraciones polarográficas de metal con ferriormont líquido. $[Cu]_i=0,024$ mM, $[Pb]_i=0,01$ mM.

En la segunda serie de valoraciones, a una cantidad fija de ferriormont líquido se le van añadiendo pequeñas cantidades de metal. El resultado de estas valoraciones se muestra en la figura 36, donde se representa ϕ frente al logaritmo de la concentración de metal en solución. Extrapolando en los primeros puntos de esta valoración, en los que la concentración de metal es muy pequeña, se obtiene el valor de ϕ en condiciones de exceso de ligando, que en el caso del Cu tiene un valor de 0,25 y para el Pb es de 0,42.

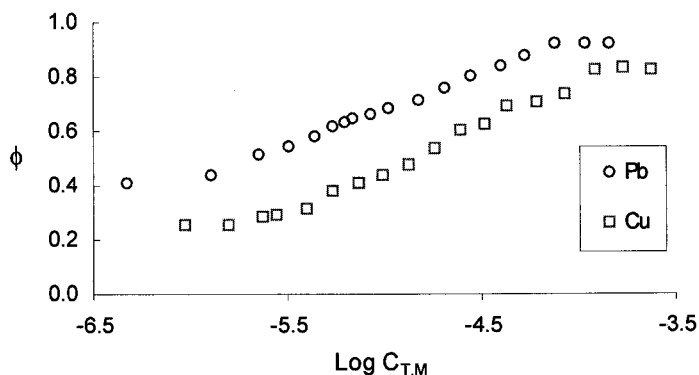


Figura 36. Valoración polarográfica de fertiormont líquido con Cu y Pb.
[FL]_i = 0,5 mM.

Con este valor de ϕ en condiciones de exceso de ligando y el de ε obtenido en las valoraciones anteriores para cada metal (tabla 21), además de la $C_{T,L}$ obtenida de las valoraciones ácido-base ya podemos calcular la concentración de metal libre y metal complejo resolviendo las ecuaciones que se mostraron en el apartado de métodos.

Tabla 21. Parámetros resultantes de las valoraciones polarográficas con Cu y Pb para fertiormont líquido

Parámetros	Cu	Pb
ε	0,04	0,073
ϕ^{ex}	0,25	0,42

Una vez que conocemos la concentración de metal libre y metal complejo ya podemos construir la curva de C_M frente a C_{ML} y ajustar los datos experimentales a la ecuación de Langmuir. En la figura 37 podemos ver los

puntos correspondientes a las valoraciones de metal en el polarógrafo y la curva resultante del ajuste de Langmuir. Los parámetros calculados se muestran en la tabla 22.

Según los resultados obtenidos podemos decir que el fertiormont líquido tiene más capacidad para complejar más Cu que Pb, como indica el valor más alto de Q_M para el Cu, aunque para el Pb se encuentren los valores más altos de K_L . De forma similar a como hemos aplicado esta ecuación a la adsorción, podemos suponer que valores de K_L indican formas de las curvas que pueden relacionarse con alta afinidad del metal por el ligando.

Los resultados obtenidos para el Cu son comparables a los encontrados tras realizar las valoraciones con el electrodo selectivo de Cu ($28,51 \text{ mmol l}^{-1}$). Con las técnicas polarográficas podemos trabajar a concentraciones de metal más bajas, sin embargo, las condiciones para poder aplicar este método no siempre se cumplen, por ejemplo, si el complejo no es lábil en nuestras condiciones de trabajo.

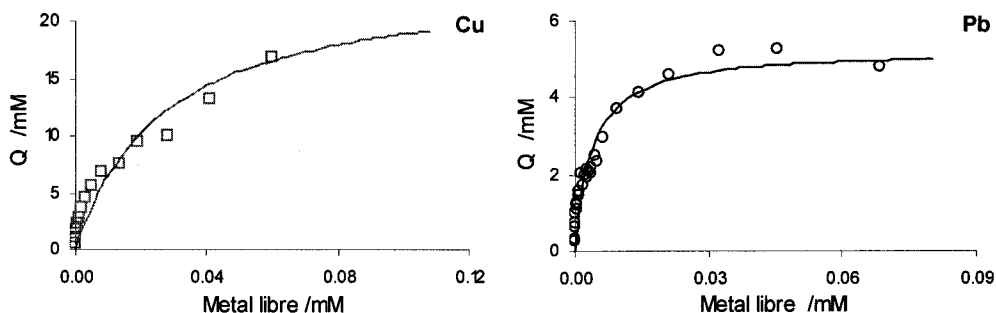


Figura 37. Representación del metal complejado por fertiormont líquido frente al metal libre. Datos obtenidos en las valoraciones polarográficas.

Por otra parte con el electrodo selectivo de iones las medidas de metal libre son más directas y no implican tantos cálculos y aproximaciones, aunque no se puedan medir concentraciones de metal tan bajas. Ya que cada técnica lleva asociada ventajas e inconvenientes, el uso de una u otra dependerá de nuestro criterio, nuestras posibilidades y los objetivos que queramos alcanzar.

Tabla 22. Resultados del ajuste según la ecuación de Langmuir de los datos obtenidos en los experimentos polarográficos.

	Ajuste de Langmuir		
	Q_M	K_L	r^2
Cu	23,88	37,74	0,969
Pb	5,25	265,1	0,890

En nuestro caso disponemos de datos con ambas técnicas para ferriormont líquido con Cu. En la figura 38 se representa el metal complejo frente al metal libre en solución para ambos experimentos, así como el ajuste según la ecuación de Langmuir. Los resultados de dicho ajuste se muestran en la tabla 23.

Tabla 23. Resultados obtenidos tras ajustar los datos de las valoraciones con Cu según la ecuación de Langmuir.

	Ajuste de Langmuir		
	Q_M	K_L	r^2
RPP	23,88	37,74	0,969
ISE	28,51	25,15	0,982

Puede verse de nuevo como con ambas técnicas se llega a resultados similares, por lo que la utilización de las técnicas polarográficas puede ser de utilidad cuando las concentraciones sean más pequeñas y por tanto difíciles de detectar con el electrodo selectivo. Esto puede tener especial importancia en el estudio de este tipo de complejos entre los iones metálicos y la materia orgánica en las aguas naturales, donde las concentraciones de estos metales pueden ser del orden de magnitud utilizado en las técnicas polarográficas. Por otra parte, para concentraciones más altas podría ser más apropiado la utilización del electrodo selectivo, ya que la interpretación de los resultados no es tan compleja ni tan dependiente de modelos específicos como en el caso de la polarografía.

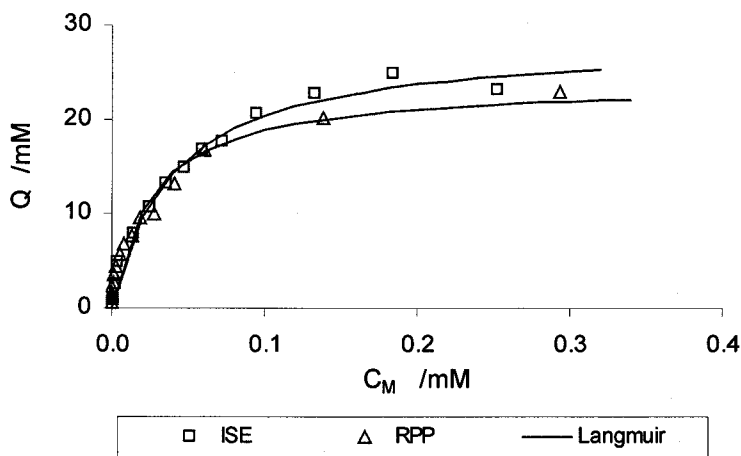


Figura 38. Comparación de los datos obtenidos en las valoraciones de fertiormont líquido con Cu mediante electrodo selectivo y polarografía.

Conclusiones

Tras los estudios de adsorción-desorción de los metales Cu, Pb y Zn, realizados en tres enmiendas orgánicas (RSU, RP, RF), así como en un suelo tratado durante dos años con distintas dosis de estas enmiendas, podemos concluir lo siguiente:

1. La reacción de los metales con los materiales estudiados es relativamente lenta. En el caso de las enmiendas se necesitan 8 días como tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio, adsorbiéndose rápidamente gran parte de la cantidad de metal inicial, mientras que en los suelos la adsorción es menos rápida y se necesitan 14 días para alcanzar el equilibrio.
2. En todos los casos, los suelos tratados con las enmiendas manifiestan un mayor poder de adsorción de metales que el suelo testigo.
3. Tanto suelos como enmiendas adsorben cantidades de cada metal según el siguiente orden: $Cu > Pb > Zn$
4. En cuanto a las cantidades retenidas por cada material, el orden de adsorción para las enmiendas es de: $RP > RF > RSU$, y para los suelos: $SRSU > SRP > SRF > ST$. Las diferencias en el orden de adsorción entre suelos y enmiendas pueden deberse a las diferentes dosis de aplicación de cada enmienda, o a distinto grado de descomposición de la materia orgánica tras el segundo año de aplicación de las enmiendas.
5. Tanto la forma de las curvas como los valores de los parámetros obtenidos al aplicar la ecuación de Langmuir sugieren que tanto las enmiendas como los suelos tienen una afinidad mucho mayor por el Pb o el Cu que por el Zn.
6. En las enmiendas el Zn es el metal que más fácilmente se desorbe, seguido de Cu y Pb, y entre ellas es el RSU el que presenta porcentajes ligeramente mayores de desorción.

4. CONCLUSIONES.

7. Los porcentajes de las cantidades desorbidas en los suelos son mayores que en las enmiendas, siendo de nuevo el Zn el metal que se desorbe con mayor facilidad, seguido de Pb y Cu. El ST es el que presenta mayores porcentajes de desorción, mientras que la adición de las enmiendas aumenta la irreversibilidad de la reacción, sugiriendo que los metales son más fuertemente retenidos, o bien que existen muchos más sitios disponibles para la retención.
8. Tanto en los suelos como en las enmiendas en los primeros puntos de la curva los metales retenidos son más difíciles de desorber, indicando una mayor afinidad de los iones metálicos por las superficies sólidas cuando el grado de recubrimiento es bajo.
9. En la mayoría de los casos, la presencia simultánea de dos metales causa una disminución de la adsorción de cada uno de ellos, si bien la suma de las cantidades adsorbidas de ambos es siempre superior a la que se adsorbería de cada uno de ellos en ausencia del otro.
10. Cuando hay un segundo metal presente, Cu y Pb son los que ejercen una mayor influencia sobre la retención del primer metal, tanto en el caso de los suelos como de las enmiendas, mientras que el efecto de la presencia de Zn sobre la adsorción de Cu o Pb es mucho menos acusado.
11. Al representar los datos resultantes de los experimentos de adsorción en la forma de diagramas de solubilidad (logaritmo de la actividad del metal en solución respecto al pH), en la mayoría de los casos se observa una tendencia de los puntos a agruparse de forma paralela a las líneas de solubilidad de los compuestos de formación más probables para cada metal. Sin embargo, en otros casos sobre todos los que se corresponden con los puntos más bajos de las isotermas de adsorción, se observa que no siguen la habitual pendiente -2 , lo que sugiere que no existe en esos casos un equilibrio entre iones H^+ y el metal con formación de una fase sólida. La

formación de complejos en solución puede también contribuir a este comportamiento.

12. En el caso del Cu y el Pb en presencia de las enmiendas, frecuentemente existe una ligera sobresaturación respecto de algunos de dichos compuestos más probables. Esta sobresaturación es probablemente debida, al menos en parte, a la formación de complejos en solución que favorecen la solubilidad del metal, además de la posible precipitación de compuestos poco solubles. En el caso del Zn, raras veces se da tal sobresaturación.
13. En los experimentos con los suelos, las posiciones de los puntos en los diagramas de solubilidad sugieren la formación probable de óxidos y carbonatos en el caso del Cu, y de hidróxidos y carbonatos en el caso del Pb. En el caso del Zn, prácticamente todos los sistemas se muestran lejos de la saturación en cualquier compuesto poco soluble de este metal.
14. Existe una clara diferencia entre la solubilidad de los metales en presencia del suelo testigo y los que han recibido enmiendas, mostrando en éstos una mayor solubilidad, a pesar de su mayor capacidad de retención de metal. En otras palabras, el suelo con enmiendas retiene mayores cantidades de metal, pero la posición de las líneas metal/pH indica que lo hace en formas más fácilmente solubles.
15. Tanto en los experimentos realizados con los suelos como con las enmiendas la presencia de un segundo metal hace disminuir la solubilidad del Cu, y la presencia de Pb disminuye la solubilidad del Zn. En el caso del Pb no se observa descenso de la solubilidad por la presencia de otro metal.

Según los experimentos de complejación realizados con los extractos acuosos de las enmiendas así como con fertiormont líquido podemos concluir que:

16. Según las valoraciones ácido base de los extractos acuosos de las enmiendas, el RF presenta casi 4 veces más grupos complejantes que el RSU y 7 veces más que el RP.
17. El método utilizado para calcular la capacidad de complejación de un metal por parte de un complejante utilizando una resina de intercambio catiónico no es aplicable a varios de los conjuntos metal/adsorbente estudiados. Los problemas encontrados al aplicar esta metodología con algunas de estas muestras hace que este método sea de aplicabilidad limitada para enmiendas similares a las utilizadas aquí.
18. En los experimentos realizados con extractos de RP y RSU con Cu, únicos casos en que el método de la resina de cambio catiónico mostró ser aplicable, se obtuvieron valores de máxima capacidad de complejación de 5,8 y 5,2 mmoles de Cu por kilogramo de enmienda respectivamente, ambos comparables con los resultados obtenidos mediante valoraciones con electrodo selectivo.
19. La ecuación de Langmuir presentó una aceptable descripción cuantitativa de los resultados obtenidos en las valoraciones de los extractos acuosos con Cu y Pb.
20. Los experimentos potenciométricos realizados con el electrodo selectivo de cobre indican que el RF presenta una gran capacidad para complejar cobre, siendo ésta unas 15 veces mayor que para el RSU y RP.
21. En el caso del Pb el resultado es similar, pudiendo llegar a complejar el RF hasta 40 veces más que el RSU. Para RP y fertiormont líquido no se obtuvieron resultados fiables al no estabilizarse las lecturas del electrodo,

posiblemente debido a la presencia de algún par redox o sustancia en la solución que provoca interferencias.

22. Según los experimentos polarográficos realizados con los extractos acuosos de las enmiendas sólidas, los complejos formados con Cu y Pb no son lábiles en nuestras condiciones de trabajo.
23. El fertiormont líquido forma complejos lábiles con Cu y Pb. La capacidad de complejación de este producto respecto del Cu, medido por polarografía, es comparable a la calculada a partir de los datos obtenidos con el electrodo selectivo de Cu.

Bibliografía

- Adriano D.C.** 1986. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag, New York.
- Barrow N. J.**, 1987. *Reactions with variable charge soils*. Martins Nijhoff, Dordrecht.
- Battaglia A., Calace N., Nardi E., Petronio B.M., Pietroletti M.**, 2003. Paper mill sludge-soil mixture; kinetic and thermodynamic tests of cadmium and lead sorption capability. *Microchemical Journal*, 75:97-102.
- Bejarano M., Madrid L.** 1996. Complexation parameters of heavy metals by olive mill wastewater determined by a cation exchange resin. *J. Environ. Sci. Health B*, 31:1085-1101.
- Bejarano M., Madrid L.** 1996a. Solubilization of Zn, Cu, Mn, and Fe from a river sediment by olive mill wastewater: influence of Cu or Zn. *Toxicological and Environ. Chemistry*, 55:83-93.
- Bejarano M., Madrid L.** 1996b. Solubilization of heavy metals from river sediment by olive oil mill effluent at different pH values. *Environ. Technol.* 17:427-432.
- Bellamy K.L., Chong C., Cline R.A.**, 1995. Paper sludge utilization in agriculture and container nursery culture. *J. Environ. Qual.*, 24:1074-1082.
- Berbel F., Díaz-Cruz J.M., Ariño C., Esteban M., Mas F., Garcés J.L., Puy J.** 2001. Voltammetric analysis of heterogeneity in metal ion binding by humics. *Environ. Sci. Technol.* 35:1097-1102.
- Beyer L., Fründ R., Mueller K.**, 1997. Short-term effects of a secondary paper mill sludge application on soil properties in a Psammentic Haplumbrept under cultivation. *Sci. Total Environ.*, 197:127-137.

- BOE**, 1998. Orden de 28 de mayo de 1998 sobre fertilizantes y afines. Nº 131. Madrid.
- BOJA**, 1999. Decreto 218/1999, de 26 de Octubre, por el que se aprueba el Plan Director Territorial de Gestión de Residuos Urbanos de Andalucía. Nº 134.
- Bouyoucos G.J.** 1962. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soils. *Agron. J.* 54, 454-465.
- Buffle J.** 1988. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*. Ellis Horwood Ltd., New York.
- Bussler W.** 1981. In J. F. Lonegran, A. D. Robson and R. D. Graham, eds. Copper in soils and plants. Academic Press, New York, 213-234.
- Calace N., Di Muro A., Nardi E., Petronio B.M., Pietroletti M.**, 2002b. Adsorption isotherms for describing heavy metal retention in paper mill sludges. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41:5491-5497.
- Calace N., Nardi E., Petronio B.M., Pietroletti M.**, 2002a. Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environ. Pollut.*, 118:315-319.
- Calace N., Nardi E., Petronio B.M., Pietroletti M., Tosti G.**, 2003. Metal ion removal from water by sorption on paper mill sludge. *Chemosphere*, 51:797-803.
- Chapman H.D.** 1966. Diagnostic criteria for plants and soils. Quality Printing Co, Abilene, Tx.
- Company E., Puy J., Torrent M., Galceran J., Salvador J., Garcés J.L., Mas F.** 2003. Binding curve from normalized limiting currents of labile heterogeneous metal-macromolecular systems. The case of Cd/humic acid. *Electroanalysis*, 15:452-459.

- Costa F., Garcia C., Hernandez T., Polo A.** 1991. Residuos orgánicos urbanos. Manejo y utilización. Ed. CSIC., Centro de Edafología y Biología Aplicado del Segura, Murcia.
- De Jong H.G., Holub K., van Leeuwen H.P.** 1987a. Voltammetry of metal complex systems with different diffusion coefficients of the species involved. Part I: analytical approaches to the limiting current for the general case including association/dissociation kinetics. *J. Electroanal. Chem.*, 234: 1-16.
- De Jong H.G., Holub K., van Leeuwen H.P.** 1987b. Voltammetry of metal complex systems with different diffusion coefficients of the species involved. Part II: behaviour of the current and its dependence on association/dissociation kinetics and lability *J. Electroanal. Chem.*, 234: 17-29.
- De Jong H.G., Holub K., van Leeuwen H.P.** 1987c. Voltammetry of metal complex systems with different diffusion coefficients of the species involved. Part III: the current-potential relation for the general case including association/dissociation kinetics. *J. Electroanal. Chem.*, 235: 1-10.
- DeFord D.D., Hume D.N.** 1951. *J. Amer. Chem. Soc.*, 73: 5321.
- Diario oficial de las Comunidades Europeas.** Decisión de la Comisión de 28 de agosto de 2001 por la que se establecen los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica comunitaria a las enmiendas del suelo y los sustratos de cultivo. D.O. L242 de 12 de septiembre de 2001.
- Díaz Pineda F.** 1994. Ecología de los sistemas agrarios. En: "Actas del Congreso de la Sociedad Española de Agricultura Ecológica. Prácticas Ecológicas de una Agricultura de Calidad". Ed., Coserjería de Agricultura y Medio Ambiente de Castilla-La Mancha, Toledo, 5-17.

- Díaz-Barrientos E., Madrid L., Maqueda C., Morillo E., Ruiz-Cortés E., Basallote E., Carrillo M.**, 2003. Copper and zinc retention by an organically amended soil. *Chemosphere*, 50:911-917.
- Díaz-Marcote I.** 1994. Aprovechamiento del compost de los residuos sólidos urbanos: estudio de su capacidad fertilizante y del efecto sobre las propiedades físico-químicas y biológicas del suelo. Tesis Doctoral Dpto. de Química y Análisis Agrícolas. Universidad Politécnica de Madrid.
- Felipó M.T.** 1992. Contaminación del suelo e impacto ambiental. Seminario "Contaminación, protección y saneamiento de suelos". UIMP, Valencia.
- Felipó M.T.** 1995. Reutilización de residuos urbanos y posible contaminación. En: Gestión y Utilización de Residuos Urbanos para la Agricultura. Ed. Fundación La Caixa y AEDOS S.A., Barcelona, 27-36.
- Freundlich H.**, 1926. *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London.
- Fuentes Yagüe J.L.** 1994. El suelo y los fertilizantes. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Instituto Nacional de Reforma y Desarrollo Agrario. Eds. Mundi-Prensa.
- Galceran J., Reñe D., Salvador J., Puy J., Esteban M., Mas F.** 1994. Reverse pulse polarography of labile metal + macromolecule systems with induced reactant adsorption: theoretical analysis and determination of complexation and adsorption parameters. *J. Electroanal. Chem.*, 375:307-318.
- Gao S., Walker W.J., Dahlgren R.A., Bold J.** 1977. Simultaneous Sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on Soils Treated with SewageSludge Supernatant. *Water, Air and Soil Pollution* 93, 331-345.

- Garcés J.L., Mas F., Puy J., Galceran J., Salvador J.** 1998. Use of activity coefficients for bound and free sites to describe metal-macromolecule complexation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94:2783-2794.
- Garcés J.L., Mas F., Cecilia J., Galceran J., Puy J., Salvador J.** 2000. Voltammetry of heterogeneous labile metal-macromolecular systems for any ligand-to-metal ratio. Part I. Approximate voltammetric expressions for the limiting current to obtain complexation information. *J. Electroanal. Chem.* 484,107-119.
- Garcés J.L., Mas F., Cecília J., Galceran J., Salvador J., Puy J.** 1996. Interpretation of speciation measurements on labile metal-macromolecular systems by voltammetric techniques. *Analyst*, 121:1855-1861.
- García-Gil J.C., Ceppi S.B., Velasco M.I., Polo A., Senesi N.**, 2004. Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. *Geoderma*, in press.
- Gharaibeh S.H., Abu-El-Sha' r W.Y., Al-Kofahi M.M.** 1998. Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. *Water Research* 32, 498-502.
- Giles C.H., Macewan T.H., Nekhwa S.N., Smith D.** 1960. Studies in adsorption. Part.XI. A system of classification of solution adsorption isotherm, and its use in diagnosis of specific surface area of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993
- Giles C.H., Smith D., Huitson A.**, 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I: Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.*, 47:755-765.

- Giusquiani P.L., Pagliai M., Gigliotti, G., Businelli D., Benetti A., 1995.** Urban waste compost: effects on physical, chemical and biochemical soil properties. *J. Environ. Qual.* 24:175-182.
- Gran G., 1950.** Determination of equivalent point in potentiometric titrations. *Acha Chemica Scandinavica*, 4:559-577.
- Gran, G., 1957.** Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst*, 77:661-671.
- Guitian Ojea F., Carballas Fernández T. 1976.** Técnicas de Análisis de Suelos. Ed. Pico Sacro. Santiago de Compostela.
- Gupta S.K., Vollmer M.K., Krebs R. 1996.** The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The Science of the Total Environment*, 178:11-20.
- Gupta V.C. 1979.** In J. O. Nriagu, ed. Copper in the environment. Wiley, New York, 255-288.
- Hadas A., Portnoy R. 1994.** Nitrogen and carbon mineralization rates of composted manures incubated in soil. *J. Environ. Qual.*, 23, 1184-1189.
- Harter R.D. 1984.** Curve-fit error in Langmuir adsorption maxima. *Soil Science Society of American Journal*, 48: 749-752.
- Harter R.D., Naidu R. 2001.** An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. *Soil Science Society of American Journal*, 65(3):597-612.
- Harter R.D., Naidu R., 1995.** Role of metal-organic complexation in metal sorption by soil. *Advances in Agronomy*, 55:219-263.

- Harter R.D., Smith G.,** 1981. Lagmuir ecuation and alternate methods of studying adsorption reaction in soils. In *Chemistry in the Soil Environment*, ASA Special Publication Number 40, pp. 167-182, R.H. Dowdy et al., Eds., American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, Madison, WI,
- Iglesias Jiménez E., Perez García V.,** 1992. Relationships between organic carbon and total organic matter in municipal solid wastes and city refuse composts. *Bioresource Technol.* 41: 265-272.
- Inbar Y., Chen Y., Hadar Y., Hoitink H.A.J.,** 1990. News approaches to compost maturity. *Biocycle* 31, 64-68.
- Jackson M.L.,** 1982. Análisis Químico de Suelos. Ed. Omega Barcelona (4ª Edic.).
- Jones J.B. Jr.,** 1972. In J.J. Mortvedt, P.M. Giordano and W.L. Lindsay, eds. *Micronutrients in agriculture*. Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, WI. 319-346.
- Junta de Andalucía,** 2003. Informe de Medio Ambiente en Andalucía.
- Kabata-Pendias A., Adriano D.C.,** 1995. Trace Metals. En "Soils Amendments and Environmental Quality". Agriculture and Environment series. Ed. Jack E. Rechcigi. CRC Lewis Publishers.
- Kaschl A., Römheld V., Chen Y.,** 2002. The influence of soluble organic matter from municipal solid waste compost on trace metal leaching in calcareous soils. *The Science of the Total Environment* 291:45-57.
- Kinniburg, D. G.** 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 20(9):895-904.

- Kun-Huang Hounq, Dar-Yuan Lee.** 1998. Comparisons of linear and nonlinear Langmuir and Freundlich curve-fit in the study of Cu, Cd and Pb adsorption on Taiwan Soils. *Soil Science*, 163(2):115-121.
- Labrador J.** 1996. La materia orgánica en los agrosistemas. Ed. MAPA y Mundi Prensa, Madrid.
- László K., Tombácz E., Josepovits K.** 2001. Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors. *Carbon* 39:1217-1228.
- Lee Y.S., Bartlett R.J.** 1976. Stimulation of plant growth by humic substances. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40: 876-879.
- Levy J.S., Taylor B.R.,** 2003. Effects of pulp mill solids and three composts on early growth of tomatoes. *Bioresource Technology*, 89:297-305.
- Lindsay W.L.** 1979. *Chemical equilibria in soils*. Jonh Wiley and Sons, New York.
- Lister S.K., Line M.A.,** 2001. Potential utilisation of sewage sludge and paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways. *Bioresource Technology*, 2001, 79:35-39.
- Madrid L.** 1999. Metal Retention and Mobility as Influenced by some organic residues added to Soils: a Case Study. En: "Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone" (Eds., H. M. Selim e I. K. Iskandar), capítulo 10. Lewis Publishers, Boca Raton, EEUU.
- Madrid L., Diaz Barrientos E.** 1992. Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils. *J. Soil Sci.*,43, 709-721.
- Madrid L., Diaz Barrientos E.** 1994. Retention of heavy metals by soils in the presence of a residue from the olive-oil industry. *Eur. J. Soil Sci.*, 45, 71-77.

- Malkow T.**, 2004. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. *Waste Management*, 24:53-79.
- Martín A., Borja R., Maestro R., Alba J., Fiestas J.A.** 1990. Influencia de la concentración de polifenoles sobre la cinética del proceso de depuración anaerobia del alpechín. Actas 1er Congreso Internacional de Química de la ANQUE 1. Tomo II, 263-272.
- Martínez C.E., Motto H.L.** 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to minerals soils. *Environ. Pollution*, 107:153-158.
- McBride M.B.** 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science* 10, 1-56.
- McBride M.B., Richards B.K., Steenhuis T., Russo J.J., Sauvé S.**, 1997. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, 162:613-623.
- McBride M.B., Richards B.K., Steenhuis T., Spiers G.**, 1999. Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil. *Soil Science*, 164:613-623.
- Ministerio De Agricultura, Pesca y Alimentación.** 1986. Métodos Oficiales de Análisis. Tomo III. Madrid.
- Murillo J.M., Cabrera F., López R., Martín-Olmedo. P.** 1995a. Testing low quality urban compost for agriculture: germination and seedling performance of plants. *Agriculture, Ecosystem and Environment*, 54:127-135.
- Murillo J.M., Hernández J.M., Barroso M., Gómez, E.** 1989. Successive applications of composted municipal refuse. II. Effect on selected soil characteristics. *Agr. Med.* 119:236-245.

- Murillo J.M., López R., Cabrera F., Martín-Olmedo, P.** 1995b. Testing a low quality urban compost as a fertilizer for arable farming. *Soil Use and Management* 11:127-131.
- Murphy J.D., McKeogh E.**, 2004. Technical, economic and environmental analysis of energy production from municipal solid waste. *Renewable Energy*, 29:1043-1057.
- Mylonas V.A., McCants C.B.** 1980. Effect of humic and fulvic acids on growth of tobacco. Root initiation and elongation. *Plant and Soil*, 54:485-490.
- Navarro Blaya S., Navarro García G.**, 2003. Química agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. Ed. Mundi-Prensa, Madrid.
- Ouédraogo E., Mando A., Zombré N.P.** 2001. Use of compost to improve soil properties and crop productivity under low input agricultural system in West Africa. *Agriculture, Ecosystems and Environmental* 84:259-266.
- Pagnanelli F., Mainelli S., Veglio F., Toro L.** 2003. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Sci.*, 58:4709-4717.
- Pagnanelli F., Toro L., Veglio F.**, 2002. Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study. *Waste Management*, 22:901-907.
- Papadopoulos P., Rowell D.L.** 1988. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *J. Soil Sci.*, 39:23-36
- Papadopoulos P., Rowell D.L.** 1989. The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces. *J. Soil Sci.*, 40:39-48.

- Pascual J.A., García C., Hernandez T.,** 1999. Comparison of fresh and composted organic waste in their efficacy for the improvement of arid soil quality. *Bioresource Technology* 68:255-264.
- Pinamonti F., Stringari G., Gasperi F., Zorzi G.,** 1997. The use of compost: its effects on heavy metal levels in soil and plants. *Resources, Conservation and Recycling* 21:129-143.
- Porta J., López-Acevedo M., Roquero C.** 1999. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Ediciones Mundi-Prensa,
- Price C.A., Clark H.E., Funkhauser E.A.** 1972. In J. J. Mortvedt, P. M. Giordano and W.L. Lindsay, eds. Micronutrients in agriculture. . Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, WI. 231-242.
- Puy J., Torrent M., Galceran J., Cecilia J., Salvador J., Monné J., Companys E., Garcés J.L., Mas F.** 2001. Voltammetry of heterogeneous labile metal-macromolecular systems for any ligand-to-metal ratio. Part II. Obtaining the binding curve from the normalised limiting currents. *J. Electroanal. Chem.* 514:83-93.
- Puy J., Torrent M., Monné J., Cecilia J., Galceran J., Salvador J., Garcés J.L., Mas F., Berbel F.** 1998. Influence of the adsorption phenomena on the NPP and RPP limiting currents for labile metal-macromolecule systems. *J. Electroanal. Chemistry* 457:229-246.
- Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Suarez-García F., Tascón J. M.D.** 2002. Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon* 40:1493-1505.
- Rodríguez-Rubio P., Morillo E., Madrid L., Undabeytia T., Maqueda C.** 2003. Retention of copper by a calcareous soil and its textural fractions: influence of amendment with two agroindustrial residues. *European Journal of Soil Science*, 54:401-409.

- Rossotti F.J.C., Rossotti H.** 1965. Potentiometric titrations using Gran plots. *Journal of Chemical Education*, 42(7):375-378.
- Rossotti F.J.C., Rossotti H.**, 1965. Potentiometric titrations using Gran plots. *Journal of Chemical Education*, 42(7):375-378.
- Ruiz-Cortes E., Madrid L.** 1999. Metal retention by composts from several wastes. 10 th MESAEP Symposium, Alicante, Abstract V-27.
- Russel and Engel**, 1928. Proc. Ist. Intern. Congr. Soil Sci., 4.
- Santos E.B.H., Esteves V.I., Rodrigues J.P.C., Duarte, A.C.**, 1999. Humic substances proton-binding equilibria: assessment of errors and limitations of potentiometric data. *Analytica Chimica Acta*, 392:333-341.
- Schaap W.B., McMaster D.** 1961. *J. Amer. Chem. Soc.* 83:4699.
- Soumaré M., Tack F.M.G., Verloo M.G.** 2003. Effects of a municipal solid waste compost and mineral fertilization on plant growth in two tropical agricultural soils of Mali. *Bioresource Technology* 86:15-20.
- Sparks D.L.**, 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- Sposito G.** 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York.
- Stumm W., Morgan J.J.**, 1981. *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- Tejada M., Gonzalez J.L.**, 2004a. Effects of application of a by-product of the two-step olive oil mill process on maize yield. *Agron. J.*, 96:692-699.
- Tejada M., Gonzalez J.L.**, 2004b. Effects of foliar application of a byproduct of the two-step olive oil mill process on rice yield. *European J. of Agronomy*, 21:31-40.

- Tessier A., Turner D.R.** 1995. Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. Wiley, Chichester,.
- Van Bemmelen J.**, 1910. *Die Absorption*. Steinkoff, Dregde
- Van Leeuwen H.P., Cleven R., Buffle J.** 1989. Voltammetric techniques for complexation measurements in natural aquatic media. Role of the size of macromolecular ligands and dissociation kinetics of complexes. *Pure & Appl. Chem.* 61(2):255-274.
- Veglio F., Beolchini F., Prisciandaro M.**, 2003. Sorption of copper by olive mill residues. *Water Research*, 37:4895-4903.
- Villar J.C., Acuña L.** 1994. Residuos Sólidos en la Industria Papelera. Alternativas al vertido. Actas III Congreso Internacional de Química de la ANQUE. Puerto de la Cruz (Tenerife). Vol. II y III.
- Walkey A., Black I.A.** 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37:29-38.
- Xin-Tao He, Traina S.J., Logan T.J.**, 1992. Chemical properties of municipal solid waste composts. *J. Environ. Qual.* 21:318-329.
- Yoshida S., Ahn J.S., Forno D.A.** 1973. *Soil Sci. Plant Nutr* 19, 83-93.
- Zheljazkov V.D., Warman P.R.**, 2004. Source-separated municipal solid waste compost application to Swiss Chard and Basil. *SJ. Environ. Qual.*, 33:542-552.
- Zucconi F., de Bertoldi M.** 1987. Specifications for solid waste compost. *Biocycle* 28(5):56-61.
- Zucconi F., Forte M., Monaco A., de Bertoldi M.** 1981. Biological evaluation of compost maturity. *Biocycle* 22:54-57.

Zunino H., Peirano P., Aguilera M., Escobar I. 1972. Determination of maximum complexing ability of water-soluble complexants. *Soil Science*, 114:414-416.

Anexos

6.1 ANEXO 1: TABLAS DE COMPETENCIA.

6.1.1 ENMIENDAS.

6.1.1.1 COBRE.

			Concentraciones iniciales mmol l ⁻¹					
			0.08	0.16	0.31	0.63	0.94	1.26
RSU	Cu+Zn	Dism. ads. Cu	≈ 0	≈ 0	0.3	2.3	3.2	5.7
		Zn ads.	40	35	30	26	14	8
RSU	Cu+Pb	Dism. ads. Cu	≈ 0	≈ 0	0.7	4.9	12	26
		Pb ads.	87	86	86	88	86	78
RP	Cu+Zn	Dism. ads. Cu	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0
		Zn ads.	76	74	73	68	61	44
RP	Cu+Pb	Dism. ads. Cu	≈ 0	≈ 0	0.2	0.2	1.1	2.4
		Pb ads.	88	87	87	89	88	83
RF	Cu+Zn	Dism. ads. Cu	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0.3	0.3	5.7
		Zn ads.	68	63	49	38	30	24
RF	Cu+Pb	Dism. ads. Cu	0.2	0.2	0.2	0.6	0.9	8
		Pb ads.	88	87	87	89	87	82

6.1.1.2 PLOMO.

			Concentraciones iniciales mmol l ⁻¹				
			0.14	0.29	0.48	0.72	0.97
RSU	Pb+Cu	Dism. ads. Pb	≈ 0	0.8	5.5	17	29
		Cu ads.	84	95	84	73	65
RSU	Pb+Zn	Dism. ads. Pb	≈ 0	0.8	2.9	4.3	12
		Zn ads.	42	35	22	20	16
RP	Pb+Cu	Dism. ads. Pb	≈ 0	≈ 0	0.2	0.8	3.1
		Cu ads.	87	100	93	87	92
RP	Pb+Zn	Dism. ads. Pb	≈ 0	0.3	0.7	1.7	5.0
		Zn ads.	78	79	75	63	55
RF	Pb+Cu	Dism. ads. Pb	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0.6	4.2
		Cu ads.	87	99	92	87	92
RF	Pb+Zn	Dism. ads. Pb	≈ 0	0.5	0.9	2.1	5.3
		Zn ads.	75	73	59	62	59

6.1.1.3 ZINC.

			Concentraciones iniciales mmol l ⁻¹					
			0.08	0.15	0.31	0.61	0.92	1.22
RSU	Zn+Cu	Dism. ads. Zn	9.3	17	31	50	63	69
		Cu ads.	86	86	87	85	85	85
	Zn+Pb	Dism. ads. Zn	8.2	16	29	50	54	52
		Pb ads.	88	88	84	83	84	82
RP	Zn+Cu	Dism. ads. Zn	0.8	2.5	11	38	67	86
		Cu ads.	92	92	92	91	91	90
	Zn+Pb	Dism. ads. Zn	2.7	7.7	16	44	72	92
		Pb ads.	89	89	85	85	85	84
RF	Zn+Cu	Dism. ads. Zn	2.0	7.5	18	44	66	74
		Cu ads.	91	91	91	91	91	91
	Zn+Pb	Dism. ads. Zn	0.5	1.7	7.2	22	34	44
		Pb ads.	89	89	85	84	85	84

6.1.2 SUELOS.**6.1.2.1 COBRE.**

			Concentraciones iniciales mmol l ⁻¹				
			0.31	0.47	0.63	0.94	1.26
SRSU	Cu+Zn	Dism. ads. Cu	0.3	0.8	1.3	3.8	5.4
		Zn ads.	6.0	4.5	3.4	1.4	0.7
	Cu+Pb	Dism. ads. Cu	≈ 0	≈ 0	3.1	7.25	11.6
		Pb ads.	12	12	11	11	10
SRP	Cu+Zn	Dism. ads. Cu	0.3	0.8	1.6	4.4	3.1
		Zn ads.	5.7	4.1	2.9	1.4	0.5
	Cu+Pb	Dism. ads. Cu	≈ 0	0.9	4.3	7.9	9.6
		Pb ads.	11	11	11	11	11
SRF	Cu+Zn	Dism. ads. Cu	0.5	1.4	2.5	2.8	3.1
		Zn ads.	3.9	2.5	1.8	1.4	1.0
	Cu+Pb	Dism. ads. Cu	2.3	6.2	9.9	13.8	16
		Pb ads.	9.5	9.0	8.0	7.5	7.1
ST	Cu+Zn	Dism. ads. Cu	1.2	2.2	2.2	1.7	2.1
		Zn ads.	0.9	0.9	1.8	0.9	0.5
	Cu+Pb	Dism. ads. Cu	3.7	3.7	4.2	3.9	4.2
		Pb ads.	5.3	5.3	4.8	4.8	4.92

6.1.2.2 PLOMO.

			Concentraciones iniciales mmol l ⁻¹				
			0.24	0.52	0.81	1.03	1.34
SRSU	Pb+Cu	Dism. ads. Pb	≈ 0	2.1	6.1	5.4	8.1
		Cu ads.	10.7	9.9	8.5	7.7	7.2
	Pb+Zn	Dism. ads. Pb	≈ 0	3.1	4.8	2.9	6.2
		Zn ads.	6.3	3.8	2.5	1.8	1.3
SRP	Pb+Cu	Dism. ads. Pb	≈ 0	3.0	5.9	4.7	7.2
		Cu ads.	10.6	9.2	8.7	8.3	7.3
	Pb+Zn	Dism. ads. Pb	≈ 0	2.9	4.2	7.8	5.7
		Zn ads.	6.0	4.5	2.6	1.6	1.5
SRF	Pb+Cu	Dism. ads. Pb	0.7	1.4	4.5	3.2	3.9
		Cu ads.	9.2	8.3	6.5	6.3	5.6
	Pb+Zn	Dism. ads. Pb	0.6	0.2	2.0	1.5	2.5
		Zn ads.	3.3	1.8	0.7	0.5	0.5
ST	Pb+Cu	Dism. ads. Pb	1.2	2.2	1.2	1.5	1.3
		Cu ads.	5.9	4.5	3.8	3.6	3.4
	Pb+Zn	Dism. ads. Pb	0.5	1.2	0.8	1.0	0.7
		Zn ads.	1.2	1.4	0.6	0.4	0.1

6.1.2.3 ZINC.

			Concentraciones iniciales mmol l ⁻¹				
			0.04	0.08	0.14	0.28	0.42
SRSU	Zn+Pb	Dism. ads. Zn	0.1	0.6	0.4	1.8	3.7
		Cu ads.	11	11	11	11	11
	Zn+Cu	Dism. ads. Zn	0.4	1.0	0.8	2.7	4.4
		Pb ads.	12	12	12	12	12
SRP	Zn+Pb	Dism. ads. Zn	0.2	0.8	0.4	1.8	3.6
		Cu ads.	11	11	11	11	11
	Zn+Cu	Dism. ads. Zn	0.4	1.0	0.8	2.7	4.6
		Pb ads.	12	12	12	12	12
SRF	Zn+Pb	Dism. ads. Zn	0.7	1.3	1.2	3.4	5.1
		Cu ads.	10	11	11	11	10
	Zn+Cu	Dism. ads. Zn	0.8	1.4	1.9	4.4	5.7
		Pb ads.	12	12	12	11	11
ST	Zn+Pb	Dism. ads. Zn	0.7	0.7	1.2	2.2	2.8
		Cu ads.	7.6	8.1	7.7	7.4	7.3
	Zn+Cu	Dism. ads. Zn	1.0	1.5	2.0	3.1	3.9
		Pb ads.	8.0	8.3	7.6	6.8	6.6

6.2 ANEXO 2: INDICE DE TABLAS.

- Tabla 1. Concentraciones máximas de algunos metales en lodos de depuradora así como en los suelos tras su aplicación, en abonos orgánicos y compost, y en enmiendas de suelos con la etiqueta ecológica de la comunidad europea. Valores en mg kg^{-1} .
- Tabla 2. Características químicas de las enmiendas. RSU, RP, RF y FL.
- Tabla 3. Análisis químico de los suelos.
- Tabla 4. Parámetros resultantes del ajuste no lineal de las isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn por las enmiendas según la ecuación de Langmuir.
- Tabla 5. Parámetros resultantes del ajuste no lineal de las isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn en las enmiendas según la ecuación de Freundlich.
- Tabla 6. Cantidades desorbidas tras dos pasos sucesivos de desorción. Resultados expresados en porcentaje de la cantidad adsorbida inicialmente en las isothermas de las enmiendas.
- Tabla 7. Parámetros resultantes del ajuste no lineal de las isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn en los suelos según la ecuación de Langmuir.
- Tabla 8: Parámetros resultantes del ajuste no lineal de las isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn en los suelos según la ecuación de Freundlich.
- Tabla 9. Cantidades desorbidas tras dos pasos sucesivo de desorción. Resultados expresados en porcentaje de la cantidad adsorbida inicialmente en las isothermas de los suelos.

- Tabla 10. Disminución de la cantidad adsorbida del metal principal y cantidad adsorbida del metal fijo en los experimentos de adsorción con las enmiendas. Cantidades expresadas en mmoles kg^{-1} .
- Tabla 11. Disminución de la cantidad adsorbida del metal principal y cantidad adsorbida del metal fijo en los experimentos de adsorción con los suelos. Cantidades expresadas en mmoles kg^{-1} .
- Tabla 12. Resultados de ajustar las isothermas de adsorción de Cu, Pb y Zn por las enmiendas según la ecuación de Langmuir, para un metal solo y cuando existe la competencia de otro.
- Tabla 13. Resultados de ajustar las isothermas de adsorción de las enmiendas según la ecuación de Freundlich para un metal solo y cuando existe la competencia de otro.
- Tabla 14. Resultados de ajustar las isothermas de adsorción de los suelos según la ecuación de Langmuir para un metal solo y cuando existe competencia de otro.
- Tabla 15. Resultados de ajustar las isothermas de adsorción de los suelos según la ecuación de Freundlich para un metal solo y cuando existe competencia de otro.
- Tabla 16. Resultados de las valoraciones de los extractos acuosos de las enmiendas con ácido.
- Tabla 17. Resultados de los experimentos con la resina de intercambio con el RP para Cu.
- Tabla 18. Resultados de los experimentos con la resina de intercambio con el RSU para Cu.
- Tabla 19. Resultados del ajuste a la ecuación de Langmuir de los resultados obtenidos en las valoraciones de las enmiendas con

Cu. QM se expresa en mmol kg^{-1} para los extractos acuosos y en mmol l^{-1} para el fertiormont líquido.

Tabla 20. Resultados del ajuste a la ecuación de Langmuir de la valoraciones de los extractos acuosos de RSU y RF con Pb.

Tabla 21. Parámetros resultantes de las valoraciones polarográficas con Cu y Pb para fertiormont líquido.

Tabla 22. Resultados del ajuste según la ecuación de Langmuir de los datos obtenidos en los experimentos polarográficos.

Tabla 23. Resultados obtenidos tras ajustar los datos de las valoraciones con Cu según el ajuste de Langmuir.

6.3 ANEXO 3: INDICE DE FIGURAS.

Figura 1: Humificación y mineralización de la materia orgánica. Adaptado de Porta et al. 1999.

Figura 2. Tipos generales de isotermas de adsorción según Giles et al. (1974).

Figura 3. Diagrama de solubilidad del Cu con los compuestos que normalmente se encuentran en el suelo. Lindsay, 1979.

Figura 4: Representación de Gran.

Figura 5. Señal de excitación y polarograma resultante en polarografía clásica.

- Figura 6. Esquema de las señales de excitación empleadas en las técnicas polarográficas y su polarograma correspondiente. t_p , tiempo que se aplica el potencial, t_d , tiempo de la gota.
- Figura 7. Esquema de la señal de excitación empleadas con RPP y su polarograma correspondiente. t_p , tiempo que se aplica el potencial, t_d , tiempo de la gota.
- Figura 8. Esquema de las reacciones que se producen en la superficie del electrodo y en el seno de la disolución.
- Figura 9. Representaciones de los resultados obtenidos en las valoraciones polarográficas para el cálculo de los parámetros de complejación.
- Figura 10. Comportamiento de la señal polarográfica en ausencia (I_{lim}^0) y en presencia (I_{lim}) de ligando, según se formen complejos lábiles con $D_{Mc} \approx D_M$ (a), con $D_{Mc} < D_M$ (b), y complejos inertes (c).
- Figura 11. Cinética de adsorción de Cu, Pb y Zn por las enmiendas y los suelos.
- Figura 12. Isotermas de adsorción de Cu, Pb y Zn por las enmiendas. Resultados ajustados según la ecuación de Langmuir y Freundlich.
- Figura 13. Isotermas de adsorción-desorción en las enmiendas, con Cu (a), Pb (b) y Zn (c). Los símbolos rellenos representan las isotermas de adsorción y los vacíos las de desorción.
- Figura 14. Isotermas de adsorción de Cu, Pb y Zn por los suelos. Resultados ajustados según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Figura 15. Isotermas de adsorción-desorción en SRSU y SRP con Cu (a), Pb (b) y Zn (c). Los símbolos rellenos representan las isotermas de adsorción y los vacíos las de desorción.

Figura 16. Isotermas de adsorción-desorción en SRF y ST con Cu (a), Pb (b) y Zn (c). Los símbolos rellenos representan las isotermas de adsorción y los vacíos las de desorción.

Figura 17. Isotermas de adsorción de Cu por las enmiendas con la competencia de Zn o Pb. Ajuste según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Figura 18. Isotermas de adsorción de Pb por las enmiendas con la competencia de Cu o Zn. Ajustes según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Figura 19. Isotermas de adsorción de Zn por las enmiendas con la competencia de Cu o Pb. Ajuste según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Figura 20. Isoterma de adsorción de Cu por los suelos con la competencia de Pb y Zn, ajustadas según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Figura 21. Isoterma de adsorción de Pb por los suelos con la competencia de Cu y Zn. Ajustadas según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Figura 22. Isoterma de adsorción de Zn por los suelos con la competencia de Cu y Pb. Ajustadas según la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Figura 23. Diagrama de solubilidad de Cu. Resultados de los experimentos de adsorción con las enmiendas.

Figura 24. Diagrama de solubilidad de Pb. Resultados de los experimentos de adsorción con las enmiendas.

- Figura 25. Diagrama de solubilidad de Zn. Resultados de los experimentos de adsorción con las enmiendas.
- Figura 26. Diagrama de solubilidad del Cu. Resultados de los experimentos de adsorción con los suelos.
- Figura 27. Diagrama de solubilidad de Pb. Resultados de los experimentos de adsorción con los suelos.
- Figura 28. Diagramas de solubilidad de Zn. Resultados de los experimentos de adsorción con los suelos.
- Figura 29. Curva de valoración del fertiormont líquido con NaOH, y su derivada.
- Figura 30. Protones consumidos por las enmiendas en las valoraciones con ácido.
- Figura 31. Isotherma de adsorción de protones por fertiormont líquido.
- Figura 32. Valoraciones con el electrodo selectivo de Cu de los extractos acuosos de las enmiendas sólidas y del fertiormont líquido.
- Figura 33. Valoraciones con el electrodo selectivo de Pb de los extractos acuosos de RSU y RF.
- Figura 34. Prueba de labilidad para complejos de Cu y Pb con fertiormont líquido.
- Figura 35. Valoraciones de metal con fertiormont líquido. $[Cu]=0,024$ mM, $[Pb]=0,01$ mM.
- Figura 36. Valoración de fertiormont líquido con Cu y Pb. $[FL]= 0,5$ mM.
- Figura 37. Representación del metal complejado por fertiormont líquido frente al metal libre. Datos obtenidos en las valoraciones polarográficas.

Figura 39. Comparación de los datos obtenidos en las valoraciones de fertiormont líquido con Cu mediante electrodo selectivo y polarografía.

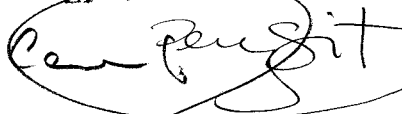
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de
D. EDUARDO RUIZ CORTES
titulada INTERACCION DE COBRE, PLOMO Y ZINC
CON RESIDUOS ORGANICOS DE USO AGRONOMICO

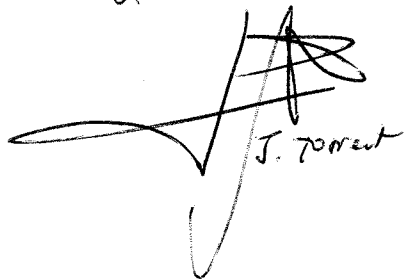
acordó otorgarle la calificación de SOBRESALIENTE CUM LAUDE
POR UNANIMIDAD

Sevilla, 16 de DICIEMBRE DE 2004

El Vocal,



El Presidente,


J. Torreal

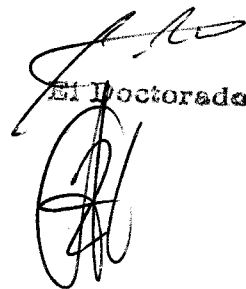
El Vocal,



El Secretario,



El Vocal,



El Doctorado