

INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE SULFATO Y FOSFATO SOBRE LA SORCIÓN Y DESORCIÓN DE CADMIO EN SUELO DE ORIGEN VOLCÁNICO¹

Effect of the addition of sulfate and phosphate on the sorption and desorption of cadmium in volcanic-ash derived soils

Inés Ahumada T.², Mario Salazar J.², Inés Vergara F.² y Eduardo Schalscha B.²

S U M M A R Y

The effect of phosphate and sulfate application on Cd sorption and desorption was studied in two volcanic ash soils (Osorno and Vilcún). Soils were first equilibrated with Na_2HPO_4 or Na_2SO_4 solution and, then with $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ solution, maintaining the soil pH and a constant ionic strength. To desorb cadmium, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ and NaClO_4 solutions were used.

Cadmium sorption in both soils increased with the phosphate or sulfate pre-treatments, being more pronounced in the former case. However with the highest sulfate application no increase in cadmium retention was found. Cadmium desorption is less pronounced in the phosphate than in the sulfate treated soils.

Key words: cadmium, sorption desorption Cd, phosphate-Cd interaction, sulfate-Cd interaction.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio ambiente con cadmio se atribuye a la industria metalúrgica, a la combustión de aceites lubricantes, a algunos fertilizantes inorgánicos y a la aplicación a los suelos agrícolas de residuos de plantas de tratamientos como abonos orgánicos (Estañ *et al.*, 1984; Merry y Tiller, 1991).

Los depósitos de roca fosfórica comercialmente importantes, tienen un amplio rango de contenido de cadmio. Los fertilizantes fosfatados hechos con estos materiales, incorporan, por tanto, cantidades variables de cadmio a los suelos agrícolas (Charter *et al.*, 1993). El superfosfato contiene todo el cadmio originalmente presente en la roca de fosfato, mientras que el superfosfato triple contiene, a lo menos, el 80% del cadmio originalmente presente (Rothbaum *et al.*, 1986).

Generalmente la concentración de cadmio en los suelos es baja. En los suelos agrícolas, las concentraciones suelen ser del orden de 0,1 a 5 $\mu\text{g g}^{-1}$, siendo las mayores concentraciones debidas a la contaminación provocada por el hombre (Wiseman, 1994).

Una vez que el cadmio y otros metales pesados llegan al suelo, pueden interactuar con él a través de: intercambio catiónico con coloides del suelo; adsorción sobre superficies de aluminosilicatos, óxidos de hierro, aluminio y manganeso y materia orgánica; formación de complejos con componentes inorgánicos y orgánicos del mismo; precipitación y sustitución isomórfica en estructuras cristalinas integrantes del suelo.

Todas estas reacciones, serán de mayor o menor importancia, dependiendo de las características propias del suelo. Esto determinará la capacidad de retención del cadmio por el suelo y será uno de los factores que influirá en el grado de contaminación de éste.

La incorporación de aniones como fosfato o sulfato puede aumentar o disminuir la retención de cadmio, dependiendo del pH y el tipo de coloides del suelo. Tanto el fosfato como el sulfato son incorporados al suelo a través de la aplicación de fertilizantes.

El desarrollo del presente trabajo, tiene como objetivos: determinar la magnitud de la sorción de cadmio por dos suelos y evaluar la influencia que ejercería la incorporación previa de aniones como fosfato y sulfato en la sorción y desorción de este metal.

¹Recepción de originales: 23 de junio de 1995.
Financiado por Proyecto DTI Q3334-9322.

²Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Casilla 233, Santiago, Chile.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron muestras de los horizontes superficial y subsuperficial de dos suelos derivados de cenizas volcánicas (Andosols) de la IX y X Región del país, pertenecientes a las series Vilcún y Osorno. Los lugares de muestreo fueron el Fundo Remehue (suelo Osorno) y la comuna de Vilcún (suelo Vilcún). La muestras se extrajeron de dos profundidades: 0-20 cm y 20-40 cm del suelo Osorno y 0-15 cm y 15-35 cm del suelo Vilcún, en marzo de 1992. Las muestras, una vez en el laboratorio, se pasaron por un tamiz de 2 mm, sin secarlas al aire, y se envasaron en recipientes plásticos.

El pH del suelo fue determinado en una suspensión suelo-agua 1:1 y en una suelo KCl 1 M en la misma proporción. El carbono orgánico se determinó por el método de Walkley y Black (Page *et al.*, 1982). Utilizando el procedimiento específico para suelos ácidos con BaCl_2 (Page *et al.*, 1982), se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC). La determinación de hierro, aluminio y manganeso se realizó por el método de Mehra y Jackson (1960).

En el estudio de la influencia de fosfato o sulfato sobre la sorción de cadmio, se utilizaron muestras de un gramo de suelo, cada una de las cuales fue tratada, respectivamente, con 20 mL de soluciones 0,1 y 7 mmol L^{-1} de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot x 12\text{H}_2\text{O}$ y soluciones de sulfato de sodio con concentraciones 0,2 y 8 mmol L^{-1} en perclorato de NaClO_4 0,01 M para mantener la fuerza iónica constante. Se agitó mecánicamente durante 48 horas, se centrifugó y se separó el sobrenadante del residuo. Se lavó el residuo, tres veces con agua destilada, y se incorporó a éste, 20 mL de soluciones de perclorato de cadmio de las concentraciones 0; 0,1; 1; 2; 4 y 5 mmol L^{-1} en NaClO_4 0,01 M, para mantener una fuerza iónica constante. Se ajustó el pH al de la suspensión de suelo - NaClO_4 0,01 M, utilizando para ello NaOH 0,1N o HClO_4 0,1 N. Se mezcló durante 6 horas en un agitador mecánico. Se centrifugó esta suspensión, el sobrenadante se filtró y se determinó en él la concentración de fosfato, utilizando el método colorimétrico del azul de molibdeno (Dick y Tabatabai, 1977). La concentración de sulfato se determinó colorimétricamente utilizando el método de Dewis y Freita del cromato de bario en medio ácido (Sadzawka, 1990). La concentración de cadmio se determinó por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA). Por diferencia con la agregada, se determinó la cantidad sorbida.

Para realizar la desorción del cadmio, se utilizaron soluciones de cadmio con concentraciones de 1 y 5 mmol L^{-1} . Como desorbentes, se utilizaron soluciones de perclorato de calcio 0,1 N, perclorato de sodio 0,1 N y agua destilada (como control). Después de la incorporación de cadmio en los suelos sin tratar y tratados con fosfato o sulfato, se agregó 20 mL de cada una de las soluciones desorbentes y se agitó por tres horas, se centrifugó y el sobrenadante se filtró y se determinó en él el Cd desorbido.

Todas las experiencias se realizaron en duplicado.

Para describir el proceso de adsorción de cadmio se utilizó el modelo de isoterma de Freundlich (Travis y Etnier, 1981), tanto en los suelos sin tratar como en los tratados previamente con fosfato o sulfato. La ecuación de la isoterma de adsorción de Freundlich linealizada es la siguiente:

$$\log X = \log K + 1/n \log C$$

donde:

- X = Cantidad de cadmio sorbida.
- K = Constante.
- 1/n = Constante.
- C = Concentración de cadmio en equilibrio.

El parámetro K es considerado factor de capacidad (Shayan y Davey, 1978) y 1/n una constante asociada con las características de la superficie adsorbente (Kuo y Lotse, 1972).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan las características generales de los suelos estudiados (Cuadro 1). Se observa que el suelo Vilcún posee valores más altos de carbono orgánico, capacidad de intercambio catiónico y contenido de Al, Fe y Mn como óxidos libres, con respecto al suelo Osorno. Los dos suelos son ácidos, siendo el suelo Osorno el de pH más bajo.

Los valores obtenidos en el estudio de sorción de cadmio, en suelos sin tratar como en los suelos tratados con fosfato o sulfato, se ajustan al modelo de isoterma de Freundlich, ya que se obtienen en la mayoría de los casos correlaciones cercanas a 1 (cuadros 2 y 3).

Los parámetros de la isoterma de Freundlich (Cuadro 2), muestran, en general, un aumento de cadmio retenido (parámetro K) a medida que crece la cantidad de fosfato incorporado. Este incremento en la retención de cadmio podría deberse al aumento de las cargas negativas en la

CUADRO 1. Características generales de los suelos

TABLE 1. Some properties of the soils studied

Suelo	Horizonte	C org, %	CIC, cmol(+) kg ⁻¹	pH		Al	Fe %	Mn
				H ₂ O	KCl			
Osorno	A	7,7	27,7	5,2	4,0	2,2	4,7	0,1
	B	4,4	24,3	5,0	4,6	2,3	5,4	0,1
Vilcún	A	10,1	54,4	5,4	4,5	3,0	5,1	0,2
	B	9,2	40,1	5,6	4,8	2,9	4,9	0,2

superficie de las partículas del suelo, producida por la adsorción de fosfato. Esto crearía condiciones electrostáticas más favorables para la adsorción de cadmio, ya sea directamente en la superficie de las partículas del suelo y sobre el fosfato previamente adsorbido.

CUADRO 2. Retención de cadmio en suelos tratados con 0, 20 y 140 mmol kg⁻¹ de fosfato. Parámetros obtenidos a partir de la isoterma de Freundlich

TABLE 2. Cadmium retention in soils treated with 0, 20 and 140 mmol kg⁻¹ of phosphate. Data obtained from applying the Freundlich equation

Suelo	Profundidad, cm	Fosfato agregado, mmol kg ⁻¹	K, mmol kg ⁻¹ L	1/n, mmol ⁻¹	r*
Vilcún	0-15	0	49,9	0,6	0,94
		20	49,5	0,5	0,85
		140	112,8	0,5	0,91
Vilcún	15-35	0	41,2	0,5	0,97
		20	45,4	0,4	0,95
		140	68,3	0,3	0,80
Osorno	0-20	0	15,3	0,5	0,94
		20	56,3	0,4	0,97
		140	73,4	0,4	0,96
Osorno	20-40	0	20,1	0,6	0,99
		20	41,9	0,4	0,92
		140	52,3	0,1	0,88

*Coeficiente de correlación.

Cuando se incorpora 0, 40 y 160 mmol de sulfato por kg de suelo (Cuadro 3), no se observan las diferencias anteriores en los parámetros K. El suelo Osorno en sus dos horizontes presenta un aumento del parámetro K a medida que se incrementa la cantidad de sulfato incorporado. En cambio, el suelo Vilcún presenta, en sus dos horizontes, un aumento en la retención de cadmio (parámetro K) sólo cuando se aplican 40 mmol kg⁻¹ de

sulfato. Cuando la concentración de sulfato aplicada es de 160 mmol kg⁻¹, la adsorción de Cd es menor que cuando se agrega 40 mmol kg⁻¹. La adición de la cantidad más alta de sulfato en este suelo no contribuye a crear sitios nuevos de retención, sino más bien produciría un bloqueo, impidiendo así la incorporación de este metal en los coloides del suelo.

CUADRO 3. Retención de cadmio en suelos tratados con 0, 40 y 140 mmol kg⁻¹ de sulfato. Parámetros obtenidos a partir de la isoterma de Freundlich

TABLE 3. Cadmium retention in soils treated with 0, 40 and 140 mmol kg⁻¹ of sulfate. Data obtained from applying the Freundlich equation

Suelo	Profundidad, cm	Sulfato agregado, mmol kg ⁻¹	K, mmol kg ⁻¹ L	1/n, mmol ⁻¹	r*
Vilcún	0-15	0	49,9	0,6	0,94
		40	53,6	0,4	0,99
		160	52,5	0,4	0,96
Vilcún	15-35	0	37,8	0,5	0,98
		40	53,9	0,4	0,99
		160	45,8	0,4	0,95
Osorno	0-20	0	15,3	0,5	0,99
		40	19,8	0,5	0,97
		160	36,6	0,4	0,98
Osorno	20-40	0	20,1	0,6	0,99
		40	26,1	0,4	0,99
		160	36,8	0,4	0,97

*Coeficiente de correlación.

Con respecto a la constante 1/n (parámetro de afinidad), se observa, en general, una disminución de su valor en los suelos tratados con fosfato o sulfato, lo que indica que la superficie se torna más heterogénea.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio de desorción (cuadros 4 y 5), los porcentajes mayores de cadmio desorbido se consiguieron cuando el desorbente fue perclorato de calcio. El perclorato de sodio tiene un efecto menor como desorbente, posiblemente porque el ión sodio posee un radio de hidratación mayor que el del ión calcio. Calcio compete más con cadmio que con sodio por los sitios de intercambio (Zachara *et al.*, 1992), por tanto, el calcio desplazaría más fácilmente al cadmio de su sitio de unión, además la afinidad que presentan los aniones fosfato y sulfato por Ca^{2+} es mayor que la que tienen por Cd^{2+} .

CUADRO 4. Desorción de cadmio en los suelos Osorno y Vilcún con 0 y 140 mmol kg⁻¹ de P y luego con 1 y 5 mmol L⁻¹ de cadmio

TABLE 4. Cadmium desorption in soils treated successively with 0 and 140 mmol kg⁻¹ of P and then 20 and 100 mmol kg⁻¹ of cadmium

Suelo	Profundidad, cm	Cadmio sorbido, mmol kg ⁻¹	Cadmio desorbido, Ca(ClO ₄) ₂ , %	Cadmio desorbido NaClO ₄ , %
Sin P y 20 mmol de Cd/kg de suelo				
Osorno	0-20	14,3	89,6	36,3
	20-40	16,4	73,2	24,9
Vilcún	0-15	27,8	45,6	3,0
	15-35	27,8	44,6	5,9
Con P y 20 mmol de Cd/kg de suelo				
Osorno	0-20	19,8	34,0	15,9
	20-40	20,8	31,0	14,4
Vilcún	0-15	24,4	42,2	8,0
	15-35	24,6	28,7	8,2
Sin P y 100 mmol de Cd/kg de suelo				
Osorno	0-20	56,7	58,5	19,7
	20-40	58,8	35,8	16,2
Vilcún	0-15	49,4	70,4	22,0
	15-35	55,4	60,4	20,2
Con P y 100 mmol de Cd kg de suelo				
Osorno	0-20	76,3	29,8	16,1
	20-40	72,5	29,4	15,1
Vilcún	0-15	89,2	52,3	16,6
	15-35	86,6	46,2	18,7

CUADRO 5. Desorción de cadmio en los suelos Osorno y Vilcún con 0 y 160 mmol kg⁻¹ de sulfato y luego con 1 y 5 mmol L⁻¹ de cadmio

TABLA 5. Cadmium desorption in soils successively treated with 0 and 160 mmol kg⁻¹ of sulfate and the 20 and 100 mmol L⁻¹ of cadmium

Suelo	Profundidad, cm	Cadmio sorbido, mmol kg ⁻¹	Cadmio desorbido, Ca(ClO ₄) ₂ , %	Cadmio desorbido NaClO ₄ , %
Sin S y 20 mmol de Cd/kg de suelo				
Osorno	0-20	14,3	89,6	36,3
	20-40	16,4	73,2	24,9
Vilcún	0-15	27,8	45,6	3,0
	15-35	27,8	44,6	5,9
Con S y 20 mmol de Cd/kg de suelo				
Osorno	0-20	21,6	64,7	28,3
	20-40	22,3	54,6	25,1
Vilcún	0-15	23,2	53,9	14,8
	15-35	23,8	53,3	16,1
Sin S y 100 mmol de Cd/kg de suelo				
Osorno	0-20	56,7	58,5	19,7
	20-40	58,8	35,8	16,2
Vilcún	0-15	49,4	70,4	22,0
	15-35	55,4	60,4	20,2
Con S y 100 mmol de Cd/kg de suelo				
Osorno	0-20	62,5	62,5	29,7
	20-40	65,3	59,6	27,6
Vilcún	0-15	70,6	53,5	21,9
	15-35	69,7	56,0	21,1

Se encuentra que la desorción de cadmio en los suelos tratados con fosfato es menor que en aquellos cuando el anión aplicado es sulfato.

Por tanto, el tipo de interacción entre cadmio y la superficie del suelo al agregar fosfato, es más fuerte que al agregar el anión sulfato.

CONCLUSIONES

El suelo Vilcún presentó mayor capacidad de retención de cadmio que el suelo Osorno.

La adsorción de cadmio aumentó en todos los suelos al agregar previamente fosfato.

La incorporación de sulfato influyó menos que el fosfato en el aumento de la retención de cadmio.

La desorción de cadmio fue menor en los suelos tratados con fosfato.

RESUMEN

Se estudió el efecto de la incorporación de fosfato y sulfato en la adsorción de cadmio, en suelos derivados de cenizas volcánicas: Osorno y Vilcún. Los suelos fueron equilibrados secuencialmente con soluciones de distinta concentración de Na_2HPO_4 o de Na_2SO_4 y luego con soluciones de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ a pH propio de cada suelo y a fuerza iónica constante. En la desorción del cadmio, previamente incorporado, se utilizaron soluciones de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ y de NaClO_4 .

Se observó un aumento en la sorción de cadmio, en todos los suelos al incorporar fosfato o sulfato,

siendo éste más notable cuando se incorporó fosfato. Sin embargo, cuando se incorporó la cantidad más alta de sulfato se encontró que la retención de cadmio no aumentó.

La proporción de cadmio desorbida de los suelos tratados previamente con soluciones de fosfato fue menor que aquellas que se consiguieron cuando el anión aplicado fue sulfato.

Palabras claves: cadmio, sorción y desorción de Cd, interacción Cd-fosfato, interacción Cd-sulfato.

LITERATURA CITADA

- CHARTER, R.A., TABATABAI, M.A. and SCHAFER, J.W. 1993. Metal contents of fertilizers marketed in Iowa. *Communications Soil Science Plant Analysis* 24: 961-972.
- DICK, W.A. and TABATABAI, M.A. 1977. An alkaline oxidation method for determination of total phosphorus in soils. *Soil Science Society America Journal* 41: 511-514.
- ESTAÑ, M.T., BOLARIN, M.C. y SANTA CRUZ, F. 1984. Adsorción de cadmio en suelos calizos. Aplicación de las isotermas de Freundlich y Langmuir. *Anales de Edafología y Agrobiología* 18(11-12): 1.151-1.663.
- KUO, S. and E.G. LOTSE. 1972. Kinetics of phosphate adsorption by calcareous carbonate and Ca-Kaolinite. *Soil Science Society of America. Proceeding* 36: 725-729.
- MEHRA, O.P., and JACKSON, M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 7: 317-327.
- MERRY, R.H. and TILLER, K.G. 1991. Distribution and budget of cadmium and lead in an agricultural region near Adelaide, South Australia. *Water, Air and Soil Pollution* 57-58:171-180.
- PAGE, A.L., MILLER, M.H., and KEENEY, D.R. (ed.). 1982. *Methods of soil analysis, Part 2. Chemical and microbiological properties.* 2nd ed. Agronomy 9, 55517, Madison, Wis., USA. p.: 154-157, 570-571.
- ROTHBAUM, H.P., GOGUEL, R.L., JOHNSTON, A.E. and MATLINGLY, G.E. 1986. Cadmium accumulation in soils from long continued application of superphosphate. *Journal of Soil Science* 37: 99-107.
- SADZAWKA, A. 1990. *Métodos de análisis de suelos.* Instituto de Investigaciones Agropecuarias. Santiago, Chile. Serie La Platina N° 16. 130 p.
- SHAYAN, A. and DAVEY, B.G. 1978. A universal dimensionless phosphate adsorption isotherm for soil. *Soil Science Society of America Journal* 42: 878-882.
- TRAVIS, C.C. and ETNIER, E.L. 1981. A survey of sorption relationships for reactive solutes in soils. *Journal of Environmental Quality*, 10: 8-17.
- WISEMAN, R. 1994. Cadmium a modern day problem. *Rural Research* 162:32-35.
- ZACHARA, J.M., SMITH, S.S., RESCH, C.T. and CORWAN, C. 1992. Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminum oxides. *Soil Science Society of America Journal* 56: 1.074-1.084.