



# Evaluación de la adición de materiales de origen orgánico para la remediación de suelos contaminados con metales pesados

Andrea Venegas Sepúlveda

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



**Programa de Doctorat**  
**Química Analítica del Medi Ambient i la Pol·lució**

**EVALUACIÓN DE LA ADICIÓN DE MATERIALES DE ORIGEN  
ORGÁNICO PARA LA REMEDIACIÓN DE SUELOS  
CONTAMINADOS CON METALES PESADOS**

Memòria presentada per

**Andrea Venegas Sepúlveda**

per tal d'optar al títol de Doctora per la Universitat de Barcelona

Sra. Andrea Venegas Sepúlveda

Barcelona, 9 de febrer de 2015



El Dr. **Miquel Vidal Espinar**, catedràtic del Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona i la Dra. **Anna Rigol Parera**, professora titular del Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona,

**FAN CONSTAR:**

que el present treball d'investigació ha estat realitzat per la Sra. Andrea Venegas Sepúlveda al Departament de Química Analítica de la Universitat de Barcelona sota la seva direcció.

Dr. Miquel Vidal Espinar

Dra. Anna Rigol Parera

Barcelona, 9 de febrer de 2015



La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la concesión de una beca Chile para estudios de Doctorado en el Extranjero por parte de CONICYT-Chile.





## **AGRADECIMIENTOS**

En este trabajo de tesis doctoral han participado muchas personas, corrigiendo, opinando, animando o simplemente escuchando ya sea de forma presente o a la distancia.

En primer lugar quisiera agradecer a mis directores de Tesis la Dra. Anna Rigol y el Dr. Miquel Vidal, por su colaboración, dedicación y ayuda durante todos estos años.

Dar las gracias a todos mis compañeros del departamento de Química Analítica en especial al grupo QUESTRAM-R por su compañía a lo largo de este camino y a los integrantes del QUESTRAM-M por su amabilidad y disposición.

A mi amiga Eliane, quien me acompañó durante un año, por su gran ayuda, amistad, compañerismo y de quién aprendí mucho.

A mis amigos chilenos en Barcelona Alejandro, Lindley, Emigdio y Sergio, que con su ánimo, apoyo y ayuda constante hicieron más grata mi vida lejos de nuestro país.

Igualmente, quisiera agradecer a las personas del los Serveis Científico Tècnics de la Universitat de Barcelona, en especial a Maite, por su ayuda durante el trabajo realizado.

Agradecer también a todos aquellos que ya no están, gracias por hacer formado parte de mi vida y por que sin ellos no sería lo que soy ahora.

A mis amigos y familiares por creer en mí y apoyarme que a pesar de estar lejos nunca dejaron de creer en mí durante todo este tiempo. Por darme su fuerza y enviarme sus vibras positivas durante todo este tiempo.

A Daniel, que sin su apoyo y ayuda incondicional durante esta maratón no hubiera sido posible, este trabajo es tanto tuyo como mío. Por compartir conmigo alegrías y fracasos. Por estar ahí para ayudarme a levantarme cuando las fuerzas se agotaban. Por hacer este camino más grato.



## ÍNDICE

Lista de acrónimos y abreviaturas .....	i
<b>Resumen</b> .....	iii
<b>Objetivos</b> .....	vii
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
1.1. Metales pesados en el suelo.....	3
1.1.1. Presencia antropogénica de metales pesados en el medio ambiente ..	4
1.1.2. Características generales de los metales pesados estudiados .....	7
1.1.2.1. Cadmio .....	7
1.1.2.2. Cobre .....	8
1.1.2.3. Níquel .....	9
1.1.2.4. Plomo .....	9
1.1.2.5. Zinc.....	10
1.2. Interacción de los metales pesados con suelos.....	10
1.2.1. Sorción .....	12
1.2.2. Influencia de la composición de las fases del suelo y del pH en la interacción con metales pesados .....	15
1.2.2.1. Efecto de la composición de la fase sólida del suelo .....	15
1.2.2.2. Efecto de la composición de la fase líquida o solución de suelo .....	20
1.2.2.3. Efecto del pH.....	21
1.3. Experimentos de laboratorio para estudiar la interacción del metal en matrices de interés ambiental.....	23
1.3.1. Experimentos de sorción: determinación del coeficiente $K_d$ .....	23
1.3.2. Isotermas de sorción .....	25
1.3.2.1. Modelo de Langmuir .....	28
1.3.2.2. Modelo de Freundlich.....	29
1.3.2.3. Modelo de NICA-Donnan .....	30
1.3.3. Experimentos de laboratorio para cuantificar los procesos de desorción.....	37
1.3.3.1. Extracciones simples y secuenciales .....	37
1.3.3.2. Extracción a pH controlado.....	39
1.4. Gestión de suelos contaminados.....	40

1.4.1. Protocolos de actuación para declarar un suelo contaminado.....	41
1.5. Remediación de suelos .....	44
1.5.1. Estrategias de remediación.....	45
1.5.2. Técnicas de remediación .....	46
1.5.2.1. Lavado de suelo .....	47
1.5.2.2. Técnicas electroquímicas .....	48
1.5.2.3. Fitorremediación.....	48
1.5.2.4. Estabilización por adición de materiales .....	50
1.5.3. Uso de materiales orgánicos como enmiendas para inmovilizar metales pesados en suelos.....	52
1.5.3.1. Residuos orgánicos .....	52
1.5.3.2. Compost.....	54
1.5.3.3. Biochars .....	56
1.5.3.4. Aplicaciones ambientales de residuos orgánicos, composts y biochars.....	58
1.6. Referencias .....	62
<b>Capítulo 2. Viabilidad del uso de residuos orgánicos y biochars como enmiendas para la remediación de suelos contaminados con metales pesados.....</b>	<b>83</b>
2.1. Introduction .....	85
2.2. Materials and Methods .....	86
2.2.1. Materials .....	86
2.2.2. General characterisation.....	87
2.2.3. Structural characterisation.....	89
2.2.4. pH titration test.....	90
2.2.5. Sorption isotherms .....	90
2.2.6. Data treatment and fitting of sorption isotherms.....	91
2.3. Results and Discussion.....	92
2.3.1. Physicochemical characterisation.....	92
2.3.2. Structural characterisation.....	94
2.3.3. Neutralisation capacity .....	96
2.3.4. Sorption capacity of the materials .....	99
2.3.4.1. Description of sorption isotherms .....	99
2.3.4.2. Fitting of sorption isotherms .....	111
2.3.4.3. Effect of material characteristics on the sorption capacity .	113

2.3.4.4. Potential use of materials investigated for environmental remediation.....	114
2.4. References.....	117
<b>Capítulo 3. Viabilidad de la aplicación del modelo de NICA-Donnan para ajustar isotermas de sorción de metales pesados en muestras orgánicas.....</b>	<b>123</b>
3.1. Introduction .....	125
3.2. The NICA-Donnan Model .....	126
3.2.1. The Donnan equation .....	126
3.2.2. The NICA equation .....	128
3.3. Materials and methods .....	129
3.3.1. Samples.....	129
3.3.2. Sorption experiments .....	130
3.3.3. Application of the NICA-Donnan model .....	131
3.4. Results and discussion .....	132
3.4.1. Main sample characteristics .....	132
3.4.2. Sorption isotherms of ORG soil .....	133
3.4.3. Prediction of sorption isotherms with NICA-Donnan model .....	135
3.4.3.1. The case of the materials .....	136
3.4.3.2. The case of the ORG soil .....	143
3.4.4. Optimisation of the NICA-Donnan model parameters .....	144
3.5. References .....	148
<b>Capítulo 4. Evaluación de los cambios en la lixiviación de metales pesados en suelos contaminados remediados con residuos orgánicos y biochars.....</b>	<b>151</b>
4.1. Introduction.....	153
4.2. Materials and methods .....	155
4.2.1. Samples.....	155
4.2.2. Soil+amendment mixtures.....	155
4.2.3. Soil characterisation .....	156
4.2.4. pH titration test .....	157
4.2.5. pH <sub>stat</sub> leaching test .....	158
4.3. Results and discussion .....	159
4.3.1. Main characteristics of untreated soils .....	159
4.3.2. Effect of amendment addition on pH and buffering capacity of soil .....	162

4.3.3. Effect of amendment addition on DOC in the soil+amendment mixtures .....	165
4.3.4. Leaching pattern of heavy metals.....	169
4.3.5. Leaching of heavy metals at initial pH.....	171
4.4. References .....	175
<b>Capítulo 5. Disponibilidad de metales pesados en suelos enmendados con residuos compostados y biochars: efecto del envejecimiento .....</b>	<b>179</b>
5.1. Introduction .....	181
5.2. Materials and methods.....	183
5.2.1. Samples .....	183
5.2.2. Sample characterisation .....	183
5.2.3. Aging experiment .....	185
5.2.4. Sorption tests .....	186
5.2.4.1. Quantification of $K_d$ .....	186
5.2.4.2. Fitting of sorption isotherms .....	187
5.3. Results and discussion .....	188
5.3.1. Changes in soil properties with aging process .....	188
5.3.1.1. Initial conditions .....	188
5.3.1.2. The effect of aging in selected properties of soils .....	192
5.3.2. Changes in amendment properties with aging process .....	192
5.3.2.1. Initial conditions .....	192
5.3.2.2. The effect of aging in selected properties of the amendments .....	194
5.3.2.3. Changes in the sorption capacity of amendments due to the aging process .....	195
5.3.3. Changes in soil mixture properties with aging process .....	199
5.3.3.1. Initial conditions .....	199
5.3.3.2. Changes in the water extractable metal concentration due to the addition of amendments and aging .....	201
5.4. References .....	205
<b>Capítulo 6. Conclusiones .....</b>	<b>209</b>

## Listado de acrónimos y abreviaturas

ANC	<i>Acid neutralisation capacity</i> Capacidad de neutralización ácida
ARC	Agència de Residus de Catalunya
CEC	<i>Cation Exchange capacity</i> Capacidad de intercambio catiónico
$C_{eq}$	Concentración de analito en solución de equilibrio
$C_i$	Concentración inicial de analito
$C_{sorb}$	Concentración sorbida de analito en la fase sólida
DOC	<i>Dissolved organic carbon</i> Carbono orgánico disuelto
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FA	<i>Fulvic acid</i> Ácido fúlvico
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier
HA	<i>Humic acid</i> Ácido húmico
HS	<i>Humic substance</i> Sustancia húmica
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer</i> Plasma acoplado inductivamente con espectrometría de masas
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer</i> Plasma acoplado inductivamente con espectrometría de emisión óptica
$K_d$	Coeficiente de distribución sólido-líquido
$K_{d, Freundlich}$	Coeficiente de distribución sólido-líquido derivado del ajuste de Freundlich
$K_f$	<i>Constante de sorción de Freundlich</i>
$K_L$	<i>Constante de Langmuir</i>
NICA	<i>Non-ideal Competitive Adsorption</i>
NGR	Niveles Genéricos de Referencia
NR	Nivel de Referencia

---

OECD	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i>
OM	<i>Organic matter</i> Materia orgánica
TOC	<i>Total organic carbon</i> Carbono orgánico total

---



## Resumen

La incorporación de metales pesados en suelos es un problema ambiental que requiere atención debido a la elevada toxicidad y persistencia en el tiempo de este tipo de contaminantes, con el consiguiente riesgo para la salud humana y los ecosistemas. Una vez el análisis de riesgo clasifica un suelo como contaminado, es necesario aplicar estrategias de remediación como etapa clave en su posterior gestión. Las estrategias de remediación se diseñan para eliminar los metales pesados del suelo (o, al menos, disminuir su concentración) o para reducir su disponibilidad. En este último caso, una opción a considerar es la adición de enmiendas capaces de aumentar la inmovilización de los metales pesados en la mezcla suelo+enmienda resultante, reduciendo así su concentración en la solución de suelo y, por consiguiente, su incorporación a otros compartimentos ambientales o su entrada en la cadena trófica. Mientras que se han probado enmiendas de diferente naturaleza tanto a nivel de laboratorio como de campo, hay un interés creciente en el uso de materiales orgánicos procedentes del tratamiento de biomasa de diferente origen. Además de la posible capacidad de estos materiales para aumentar la inmovilización de metales pesados en suelos, su uso comporta efectos secundarios positivos, tales como la mejora de la calidad del suelo debido al aumento de nutrientes y capacidad de retención de agua, y la propia revalorización de residuos orgánicos.

El objetivo general de la presente tesis ha sido la evaluación de la adición de enmiendas de origen orgánico para la inmovilización de metales pesados en suelos contaminados. Como se observó que había una información limitada en la bibliografía referente a la caracterización de materiales orgánicos usados con este fin, y que ciertos parámetros claves (por ejemplo, la capacidad de sorción) no solían ser evaluados, se optó en una primera fase del trabajo por seleccionar los materiales de origen orgánico más idóneos a partir de una caracterización completa, que incluyó parámetros edáficos, análisis estructural y capacidad de sorción. Se caracterizaron ocho materiales: un compost generado a partir de residuos orgánicos municipales (MOW), un compost de origen doméstico (DOM), un material compostado producido con residuos sólidos urbanos (MSW), un material compuesto por residuos vegetales (GW),

dos materiales derivados de la industria del aceite de oliva (OWH y OP) y dos biochars (BF y BS). Por un lado, se determinaron aquellas propiedades relevantes que gobiernan la disponibilidad de los metales pesados en suelos, como son el pH, la capacidad de neutralización ácida (ANC), el contenido de materia orgánica en la fase sólida y en solución, etc. Además del análisis estructural (basado en la determinación de grupos funcionales por FTIR y  $^{13}\text{C}$ -NMR), se evaluó su capacidad de sorción de metales pesados de interés (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn), mediante la determinación del coeficiente de distribución sólido-líquido ( $K_d$ ) a concentraciones crecientes de metal, y posterior ajuste de las isothermas de sorción a modelos de Freundlich y lineal. Los materiales MOW y GW, presentaron elevados valores de ANC (4200 meq  $\text{kg}^{-1}$  y 7100 meq  $\text{kg}^{-1}$ , respectivamente), lo que los hizo idóneos para incrementar el pH de suelo y, como consecuencia, disminuir la disponibilidad del metal. Por lo que se refiere a los ensayos de sorción, se observó que los materiales MOW, GW, BF y BS presentaron elevados valores de  $K_d$ , de hasta 2180 L  $\text{kg}^{-1}$  para Cd, 4860 L  $\text{kg}^{-1}$  para Cu, 660 L  $\text{kg}^{-1}$  para Ni, 91000 L  $\text{kg}^{-1}$  para Pb y 2660 L  $\text{kg}^{-1}$  para Zn, los cuales comportaron porcentajes de sorción superiores al 90% para la mayoría de las combinaciones metal-material. A partir de los resultados obtenidos se seleccionaron MOW, GW, BF y BS como los materiales más idóneos para estudios posteriores destinados a evaluar su eficacia en la disminución de la disponibilidad de los metales pesados en suelos contaminados.

A pesar de que el ajuste de las isothermas de sorción de los metales pesados con los modelos Freundlich y lineal fue óptimo, se decidió evaluar la viabilidad de utilizar el modelo de NICA-Donnan, desarrollado para describir la interacción entre sustancias húmicas y metales pesados, para el ajuste de las mismas. Este modelo nunca se había aplicado a materiales con un bajo grado de humificación como muchos de los examinados en la primera fase de la tesis, a pesar de contener un porcentaje de materia orgánica superior al 90%. El modelo de NICA-Donnan también se aplicó al ajuste de isothermas de sorción obtenidas para un suelo con un elevado contenido de materia orgánica. Utilizando los parámetros de sorción genéricos en la literatura, se observó que las isothermas de sorción predichas por el modelo para los materiales orgánicos discreparon notoriamente de los datos experimentales, con alguna excepción para el caso de Cu. El hecho de que el modelo NICA-Donnan no fuera

adecuado para los materiales se atribuyó a la baja concentración y al bajo grado de estabilización de las sustancias húmicas presentes los materiales. En cambio, las isotermas predichas para el suelo orgánico coincidieron razonablemente con los datos experimentales, especialmente para Cd, Cu y Zn. A partir de estos resultados, se procedió a la optimización de algunos de los parámetros del modelo, basada en la obtención de las curvas de sorción que más se aproximaron a las isotermas experimentales tras modificar iterativamente los valores de los parámetros a optimizar. El proceso de optimización permitió obtener isotermas que se ajustaron de forma excelente con los datos experimentales y demostró que algunos parámetros variaron hasta dos órdenes de magnitud respecto a los valores genéricos iniciales, lo que permitió concluir que se requería una mejora de los valores de los parámetros para adaptarse a las características del suelo estudiado.

Los cuatro materiales seleccionados en la primera fase de la tesis (MOW, GW, BF y BS) fueron utilizados para enmendar cinco suelos contaminados de características contrastantes en cuanto a pH, ANC, carbono orgánico disuelto (DOC) y contenido total y extraíble de los metales. Tanto los suelos como las mezclas suelo+enmienda fueron sometidos a ensayos de lixiviación con el fin de determinar las concentraciones extraíbles de metal en un amplio intervalo de pH. En paralelo, las mezclas suelo+enmienda también fueron caracterizadas en cuanto a pH, ANC y DOC, con el fin de poder explicar los cambios en la lixiviación de los metales pesados como resultado de la adición de las enmiendas. Las reducciones más importantes de metal extraíble se observaron para los materiales MOW y GW en el suelo con menor pH y ANC inicial. Estos materiales consiguieron aumentar el pH y ANC de los suelos y, como consecuencia, redujeron la concentración extraíble de todos los metales, mientras que el posible rol adicional del aumento de la capacidad de sorción fue menor y sólo fue observado en algún caso. No se observó un aumento en la lixiviación de metales pesados asociado a la formación de complejos con la materia orgánica soluble debido al bajo contenido de DOC en las mezclas.

Un aspecto final que se consideró en la presente tesis doctoral fue evaluar la estabilidad de las enmiendas una vez adicionadas a los suelos contaminados y examinar si tanto el tiempo como los procesos de envejecimiento (*aging*) que

podieran experimentar a nivel de campo fueran capaces de comprometer su eficacia. Con este objetivo, se realizaron experimentos de laboratorio destinados a acelerar el envejecimiento de mezclas suelo+enmienda e investigar si éste afectaba a la lixiviación de los metales pesados. Los experimentos se realizaron también sobre los suelos y las enmiendas para poder explicar cómo se veían afectadas algunas de sus propiedades y explicar mejor lo observado en las mezclas. Se prepararon mezclas suelo+enmienda para tres suelos contaminados y tres enmiendas, dos ya utilizadas en el estudio anterior (BF y BS) y un nuevo compost generado a partir de residuos orgánicos municipales (MOW2). Las muestras se sometieron a ciclos de secado y mojado sucesivos para acelerar el envejecimiento e imitar el efecto de los factores ambientales a nivel de campo. Las propiedades fisicoquímicas relevantes de las muestras, tales como pH, ANC y DOC, fueron determinadas a diferentes tiempos de envejecimiento, así como la capacidad de sorción de las enmiendas. Se observó que el proceso de envejecimiento simulado con los ciclos de secado-mojado no comportó cambios significativos en ninguna de las propiedades clave de la interacción suelo/enmienda-metal, ya que los valores de pH, DOC, ANC (y capacidad de sorción para las enmiendas) se mantuvieron razonablemente constantes tras el proceso de envejecimiento. Estos resultados fueron coherentes con los datos de lixiviación, que mostraron que el mayor efecto en la inmovilización de metales se produjo inmediatamente después de la adición de las enmiendas. Al igual que lo observado en el objetivo anterior, algunas enmiendas consiguieron aumentar el pH y la ANC de algunos de los suelos contaminados, con el efecto positivo de disminuir la lixiviación de los metales, además del efecto beneficioso adicional del aumento de la capacidad de sorción, como fue el caso de MOW2 especialmente para Cd. En cambio, el proceso de envejecimiento comportó un efecto menor, lo que permitió concluir que el aumento en la inmovilización de metales pesados asociados con la adición de las enmiendas estudiadas fue persistente en el tiempo.

## Objetivos

La contaminación de suelos por metales pesados es un problema global que conviene mitigar debido a las consecuencias ambientales que conlleva. En este sentido, surge la necesidad de diseñar estrategias que permitan disminuir el impacto negativo de este tipo de contaminación. Una de las alternativas que existen para atender esta problemática es la estabilización química de los contaminantes del suelo mediante la adición de materiales. Esta técnica permite aumentar la inmovilización de los metales en el suelo. Por ello, el objetivo general que se ha planteado en la presente tesis doctoral ha sido ***evaluar si la adición de materiales de origen orgánico puede considerarse adecuada para la remediación de suelos contaminados con metales pesados***, teniendo en cuenta que este tipo de materiales son residuos que se generan en elevadas cantidades y que la materia orgánica posee la capacidad de formar complejos estables con los metales pesados. Por tanto, su uso en la remediación de suelos puede ser una estrategia viable para reducir el riesgo asociado a este tipo de contaminación, permitiendo, a su vez, la reutilización de este tipo de materiales como alternativa a su eliminación en vertederos.

La consecución del objetivo general se ha planteado a partir de los siguientes objetivos específicos:

Caracterización de materiales de origen orgánico (composts, residuos industriales y biochars), en cuanto a propiedades fisicoquímicas y capacidad de sorción y selección de los más adecuados para ser utilizados como enmiendas en la remediación de suelos contaminados con metales pesados.

Estudio de la viabilidad del modelo de NICA-Donnan para describir la sorción de metales pesados (Cd, Cu Pb y Zn) en distintas matrices orgánicas, con contenidos variables de sustancias húmicas.

Evaluación de los cambios en la lixiviación de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn en suelos contaminados a los que se han adicionado las enmiendas orgánicas seleccionadas.

Evaluación del efecto del envejecimiento (*aging*) sobre la disponibilidad de metales pesados en los suelos enmendados.







**Capítulo 1.**  
**Introducción**



## **1. Introducción**

La contaminación ambiental, producto de las actividades humanas, es uno de los problemas químicos más importantes del mundo moderno. El desarrollo tecnológico de las últimas décadas ha permitido una mejora en los niveles de vida de la población, pero a su vez ha comportado un aumento en el ritmo de explotación de los recursos naturales que es insostenible en el mediano plazo. Más allá del problema de la disponibilidad de los recursos naturales, los residuos generados por las actividades humanas degradan progresivamente todos los compartimentos del ecosistema (aire, agua y suelo).

Este trabajo se ha enfocado específicamente en la contaminación provocada por metales pesados, principalmente en el compartimento terrestre. Debido a la lentitud de los procesos biogeoquímicos que determinan la composición y propiedades del suelo, se puede considerar el suelo como un recurso no renovable a corto plazo. Por esta razón, es imprescindible minimizar los efectos de los contaminantes en los suelos y llevar a cabo estrategias de recuperación (remediación) de los sitios contaminados. Considerando que los episodios de contaminación pueden involucrar grandes extensiones de terreno, la eliminación de los contaminantes es una tarea muchas veces inabordable desde el punto de vista técnico y económico. En la actualidad, entre las estrategias de remediación más destacadas se encuentra la adición de materiales, la cual busca disminuir la movilidad de los metales pesados o disminuir su concentración, evitando de esta manera su incorporación en la cadena trófica y en cursos de aguas superficiales y subterráneas.

### **1.1. Metales pesados en el suelo**

Los metales pesados se encuentran de forma natural en la corteza terrestre, ya sea formando parte del material parental o repartidos en la superficie a causa de diversos procesos geoquímicos. El contenido natural de metales presentes en el suelo es denominado fondo geoquímico y varía en función de las zonas geográficas (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2011).

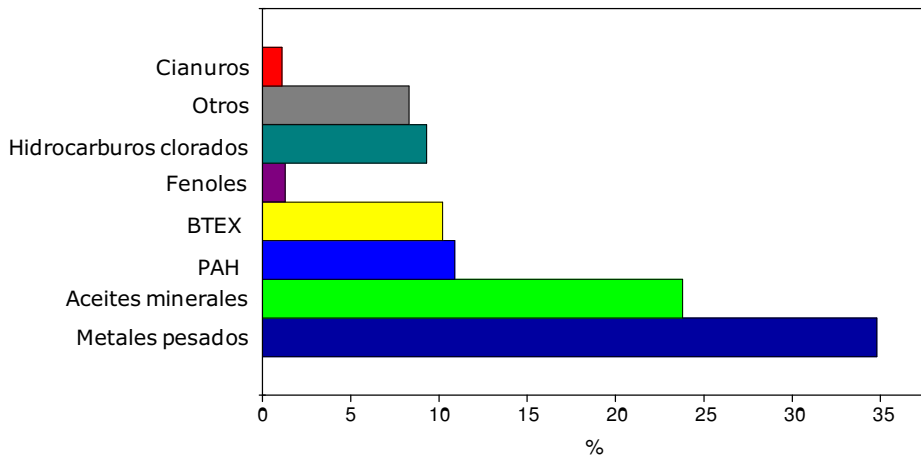
Los metales pesados son definidos como elementos con densidad superior a  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . Dentro de este grupo se encuentran el Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V y Zn, que suelen estar presentes en concentraciones inferiores a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Entre los metales pesados, existen elementos que cumplen funciones biológicas como el Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni Zn denominados esenciales, y metales no esenciales como el Cd, Hg y Pb (Kabata-Pendias, 2011). El As, a pesar de no ser un metal pesado sino un metaloide, a menudo se encuentra asociado a la contaminación por este tipo de elementos. Los metales pesados son persistentes en el tiempo y tienden a acumularse. Cuando se encuentran en una concentración elevada pueden provocar daños al ecosistema y a los organismos vivos al incorporarse a la cadena trófica (Spain y Alm, 2003).

### **1.1.1. Presencia antropogénica de metales pesados en el medio ambiente**

Un suelo contaminado es *“aquel cuyas características han sido alteradas por la presencia de componentes químicos de carácter peligroso de origen humano, en concentraciones que comporten un riesgo inaceptable para la salud humana o el medioambiente”* (BOE, 2005). En España, los niveles genéricos de referencia (NGR) son definidos como *“la concentración de una sustancia contaminante en el suelo que no conlleva un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas”*, calculada de acuerdo con los criterios establecidos en el Real Decreto 9/2005 (BOE, 2005). La concentración natural de metales pesados en el suelo (fondo geoquímico) difiere significativamente de un lugar a otro, por lo que el valor de los NGR para metales pesados está condicionado por la presencia natural de los metales en el suelo y su establecimiento depende de la Comunidad Autónoma. Usualmente, la superación de las concentraciones de metales pesados establecidas en los NGR está asociada con actividades humanas.

Como se ilustra en la **Figura 1.1**, los metales pesados son la principal fuente de contaminación de suelos en Europa (Panagos et al., 2013), por encima de

otros contaminantes como aceites minerales, compuestos aromáticos policíclicos e hidrocarburos.



**Figura 1.1.** Distribución de los contaminantes de suelos en Europa (Panagos et al., 2013). BTEX: benceno, tolueno, etilbenceno y xileno; PAH: hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Entre las fuentes contaminantes de metales pesados más importantes se encuentran las prácticas agronómicas, actividades industriales, mineras y los accidentes ambientales (Khan et al., 2008; Kabata-Pendias, 2011):

**Prácticas agronómicas.** El uso indiscriminado de fertilizantes y pesticidas en las actividades agrícolas puede contaminar el suelo debido a la incorporación de metales pesados presentes en estos productos. Generalmente, elementos como Cd, Mn, V, Zn y As se encuentran en bajas concentraciones en fertilizantes fosfatados, ya que forman parte de la materia prima empleada para su producción (Osman, 2014). Los pesticidas de uso agrícola son compuestos utilizados comúnmente para evitar el daño asociado a diversas plagas en cultivos y su uso ha aumentado a lo largo de los años. La influencia de este tipo de productos es significativa en la contaminación de suelos de cultivo, incorporando tanto metales pesados como contaminantes orgánicos. Un ejemplo de contaminación por metales pesados asociada a prácticas agronómicas es el aumento de la concentración de Cu en suelos de viñas, producido por el uso continuado de  $\text{CuSO}_4$  como pesticida (Chaignon et al., 2003). También existen algunos

fungicidas que contienen Cu y Sn, que pueden dar lugar a un aumento de la concentración de estos elementos en los suelos de cultivo (Osman, 2014).

**Actividades industriales.** El desarrollo de actividades ligadas a la metalurgia, producción de papel, baterías y productos químicos ha comportado un incremento en las fuentes de contaminación por metales pesados debido a la composición de los residuos sólidos y líquidos que se generan (Tarcan et al., 2010; Kabata-Pendias, 2011). Este tipo de actividades contribuyen a la generación de material particulado, el cual puede ser transportado a través de grandes extensiones de terreno. Las emisiones generadas por automóviles, la corrosión de estructuras metálicas y también algunos compuestos orgánicos volátiles que son liberados a la atmósfera pueden ser incorporados al suelo mediante deposiciones húmedas y secas (Osman, 2014).

**Actividades mineras.** Los grandes volúmenes de residuos sólidos y líquidos que genera la minería convierten a esta actividad en uno de los sectores productivos más relevantes respecto a la contaminación de suelos, ya que la concentración de metales pesados en este tipo de residuos es muy elevada (Alloway, 2013a; Osman, 2014). Cuando los desechos de estas actividades productivas no son gestionados adecuadamente, los elementos contaminantes pueden ser dispersados por el viento o a través del agua en las cercanías del lugar de almacenamiento (Razo et al., 2004).

**Emisiones accidentales con impacto ambiental.** Las catástrofes ambientales producidas tanto por el sector industrial como por las actividades minero-metalúrgicas liberan grandes volúmenes de contaminantes sólidos y líquidos en un tiempo acotado. Su extensión e impacto ambiental dependen de las características específicas del vertido y del entorno contaminado. Dos accidentes de gran importancia en cuanto a la cantidad de metales pesados introducidos al medio ambiente son el vertido tóxico de Aznalcóllar ocurrido en Sevilla, España (1998) y el accidente de la mina Ajka en Hungría (2010), siendo episodios de

contaminación contrastantes en cuanto al tipo de contaminación provocada en el suelo.

El accidente de Aznalcóllar se produjo por la ruptura de uno de los muros de contención de una balsa minera. Este accidente generó el vertido de grandes cantidades de aguas ácidas y lodo pirítico sobre una amplia extensión de terrenos incluyendo el Parque Nacional de Doñana (Grimalt et al., 1999). El caso del vertido accidental de la mina Ajka se produjo debido a la ruptura de un dique de contención, tras la cual se liberaron cerca de 1 millón de metros cúbicos de lodo tóxico, fuertemente alcalino, que contenía grandes cantidades de aluminio y metales pesados, originado por las condiciones de extracción del aluminio (Mayes et al., 2011).

### **1.1.2. Características generales de los metales pesados estudiados**

La toxicidad y la movilidad de los diferentes metales pesados dependerán de sus características físicas, de la forma química en la que se encuentren en el medio y de las características fisicoquímicas del medio receptor. Las propiedades generales de los metales pesados estudiados en este trabajo se describen a continuación.

#### **1.1.2.1. Cadmio**

El cadmio se encuentra en el medio ambiente principalmente como óxido de cadmio ( $\text{CdO}$ ) y en minerales como greenockita ( $\text{CdS}$ ) y octavita ( $\text{CdCO}_3$ ). Su abundancia en la corteza terrestre es relativamente baja, en el intervalo  $0,1-1 \text{ mg kg}^{-1}$  (Smolders y Mertens, 2013).

La industria minera de obtención de Pb y Zn es la principal fuente de contaminación de Cd, ya que es un subproducto generado en el proceso extractivo. Este metal también es introducido en el medio ambiente como producto de actividades industriales en la fabricación de fertilizantes, pigmentos, materiales de construcción, la producción de baterías y la quema de combustibles fósiles (Pan et al., 2010).

El Cd es un metal no esencial y en concentraciones elevadas puede afectar a los seres vivos debido a su alta toxicidad. Se acumula principalmente en el hígado y los riñones, provoca daños al sistema respiratorio e interviene en los mecanismos de regulación del calcio en el organismo (Satarug et al., 2010; Smolders y Mertens, 2013). También se ha determinado que es un disruptor endocrino y provoca daños severos en los huesos (Darbre, 2006; Pan et al., 2010).

### **1.1.2.2. Cobre**

Se encuentra en la corteza terrestre en concentraciones que varían entre 25 y 75 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2011), principalmente como óxido de cobre (CuO) y en minerales como la covelita (CuS), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), malaquita (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) y bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>).

El cobre es un metal dúctil, maleable y buen conductor, por lo que tiene un amplio espectro de aplicaciones, como la fabricación de tubos, motores, producción de monedas y en la industria de pigmentos, entre otras.

El cobre es un micronutriente esencial para muchas funciones metabólicas de los seres vivos. Por ejemplo, cumple un rol estructural y funcional en las enzimas oxidativas de las plantas. Es importante en el metabolismo de carbohidratos, en la lignificación de las paredes celulares y regula el metabolismo de proteínas, entre otras funciones (Oorts, 2013). En los humanos, el cobre está relacionado con el funcionamiento del sistema inmune y nervioso, contribuye al metabolismo del hierro y es un constituyente de metaloenzimas. Por otra parte, en concentraciones elevadas puede causar efectos nocivos para la salud humana, como irritación de la nariz, la boca y los ojos, vómitos, diarrea, calambres estomacales, alteraciones renales y daño hepático debido a su acumulación en los riñones e hígado (Kabata-Pendias, 2011; Oorts, 2013).



### **1.1.2.3. Níquel**

Es un metal que en suelos no contaminados tiene un fondo geoquímico promedio de  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias, 2011). Este elemento generalmente se puede encontrar en la naturaleza en su estado elemental o formando parte de minerales con sulfuros (NiS) y en menor proporción asociado a carbonatos, fosfatos y silicatos.

El Ni es un metal duro, conductor de calor y electricidad, por lo cual es muy utilizado en aleaciones para la industria acerera. También se emplea como catalizador en la hidrogenación de aceites vegetales (Gonnelli y Renella, 2013).

El Ni es constituyente de la hidrogenasa, enzima que participa en la fijación de nitrógeno por bacterias. Además, forma parte del sitio activo de la enzima ureasa, la cual es esencial para algunas especies de plantas (Ma y Hooda, 2010). Concentraciones elevadas de Ni pueden generar reacciones alérgicas en la piel, bronquitis crónica y alteraciones a en los pulmones.

### **1.1.2.4. Plomo**

El plomo es un metal pesado que está presente de forma natural en el medio ambiente. En suelos no contaminados se encuentra en concentraciones inferiores a  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  (Steinnes, 2013). Su forma química más común es el sulfuro de plomo (PbS), aunque también es posible encontrarlo en forma de carbonatos y sulfatos. El plomo es considerado uno de los mayores contaminantes ambientales debido a su utilización en diversas industrias, como por ejemplo, en la fabricación de baterías, pesticidas, pinturas y en la industria de plásticos como estabilizadores.

El plomo es un metal no esencial que causa serios daños a los seres vivos. En humanos, puede provocar anemia, daño en los riñones, al cerebro, al sistema digestivo y retardo del crecimiento en niños (Zevenhoven y Kilpinen, 2001).

### **1.1.2.5. Zinc**

El zinc es un metal que se encuentra en la corteza terrestre en una concentración entre 10 y 100 mg kg<sup>-1</sup> (Mertens y Smolders, 2013). En el suelo está presente en estado bivalente formando parte de sulfuros (esfalerita y wurzita) y también como óxido (zincita). El zinc es utilizado en aleaciones metálicas como protector contra la corrosión del acero y como catalizador. Además, es empleado en la fabricación de pigmentos, plásticos y pesticidas (Chaney, 2010).

Este elemento forma parte de diversas metaloenzimas en las plantas, que juegan un papel fundamental en el metabolismo de proteínas y carbohidratos. Además, el zinc está asociado con el mantenimiento de biomembranas. En humanos, es esencial para la síntesis de ADN y proteínas, participa en la división celular y en funciones neurológicas e inmunes (Alloway, 2013b). Si bien este metal no es tóxico, una exposición continua a elevadas concentraciones de zinc puede provocar problemas estomacales, alteraciones de la función inmune, daños al páncreas, problemas al metabolismo de las proteínas y daño fetal en mujeres embarazadas.

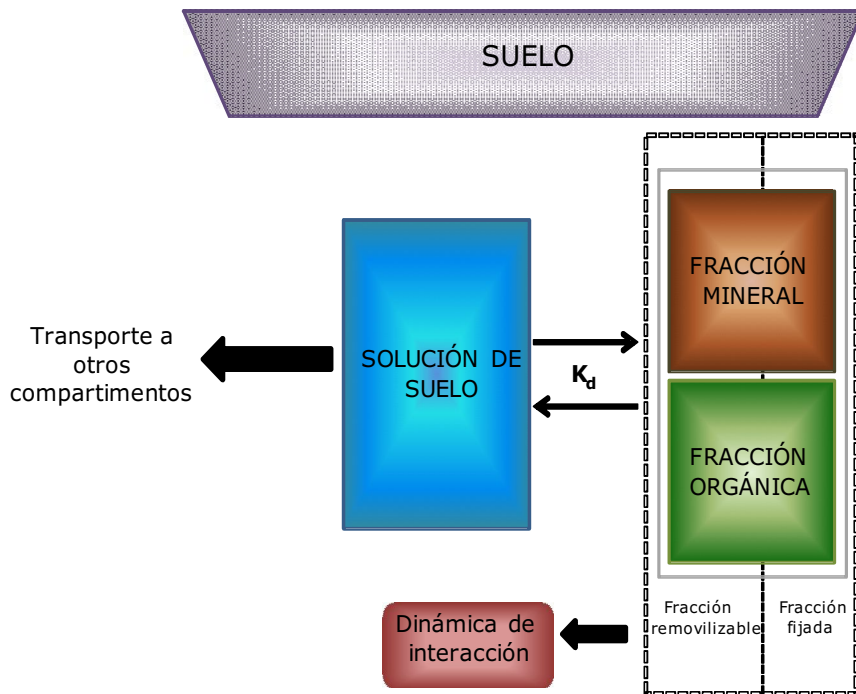
## **1.2. Interacción de los metales pesados con suelos**

Es importante conocer la interacción de los metales pesados incorporados al suelo, producto de actividades antropogénicas, ya que suelen exhibir una mayor movilidad que los metales que forman parte del material parental. El suelo es un sistema heterogéneo, complejo y dinámico, constituido por tres fases: sólida, líquida y gaseosa. En el contexto de este trabajo, la contribución de la fase gaseosa del suelo es considerada de poca importancia, ya que los metales estudiados no son volátiles. De este modo, la interacción de los metales pesados que se examinará en el presente trabajo estará influenciada principalmente por las fases sólida y líquida de los suelos.

En la **Figura 1.2** se muestran, de manera esquemática, los procesos involucrados en la incorporación de los metales pesados en el suelo. Los

metales pueden encontrarse como iones disueltos en la fase líquida del suelo o pueden hallarse incorporados en la fase sólida, tanto en la fracción orgánica como en la fracción mineral, participando en equilibrios dinámicos de distribución controlados por fenómenos de sorción y desorción.

Si el metal se encuentra en la solución de suelo, estará disponible para ser transportado a cursos de agua (superficial o subterránea) o para ser absorbido por las plantas. Por otra parte, si el metal está incorporado en la fase sólida, puede estar sorbido de manera irreversible (fracción fijada) o reversible y participar, en este caso, en posteriores procesos de distribución entre la solución de suelo y la fase sólida.



**Figura 1.2.** Diagrama de interacción de los contaminantes con las fases del suelo.

Además, los cambios con el tiempo (dinámica) en la interacción es un factor importante a considerar en el impacto de estos contaminantes en el medio. El comportamiento activo de la fase sólida puede dar lugar a modificaciones dependientes del tiempo en los mecanismos que controlan dicha interacción, lo cual influirá en la distribución de los metales entre las fases del suelo. Con el

paso del tiempo, los procesos de sorción pueden evolucionar hacia una situación de mayor o menor riesgo ambiental, dependiendo del aumento o disminución de la disponibilidad de metales pesados en el suelo con respecto a la situación inicial (Macdonald, 2000). Los factores que influyen en la dinámica de interacción están asociados principalmente a las condiciones climáticas como la temperatura y los cambios en el régimen hídrico. Estos cambios pueden generar la descomposición de la materia orgánica del suelo y afectar la estructura de la fase mineral (Porta et al., 2003).

### 1.2.1. Sorción

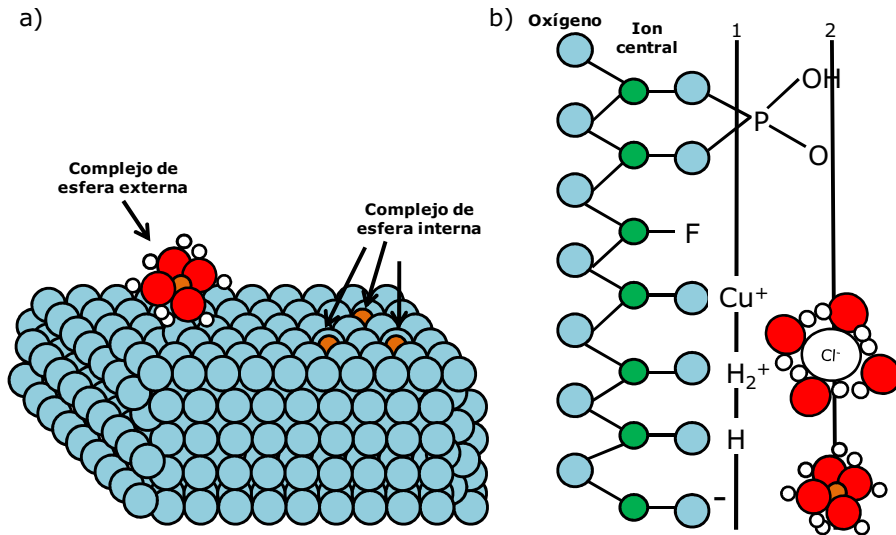
Es un proceso fisicoquímico que describe la incorporación de un contaminante en la fase sólida del suelo. La sorción tiene lugar a través de diversos mecanismos como el intercambio iónico, la coprecipitación y la adsorción.

**Intercambio iónico.** Es la sustitución de un ión intercambiable de la fase sólida del suelo por otro ión presente en la solución. En los suelos existen dos tipos de carga: la carga permanente y la carga variable. La carga permanente se genera por sustituciones isomórficas en minerales, en las cuales un catión constituyente del mineral es reemplazado por otro catión de tamaño similar pero de menor carga, generando una carga neta negativa sobre la superficie. La carga variable o dependiente del pH se genera debido a la protonación y desprotonación de grupos funcionales de la materia orgánica, óxidos metálicos y constituyentes minerales del suelo (Essington, 2005). En el caso de algunos hidróxidos y óxidos de Fe, Mn, Al y Si, los grupos funcionales presentes en la superficie pueden desarrollar una carga tanto positiva como negativa producto de la sorción de protones o grupos hidroxilo (McBride, 1994). La carga presente en la superficie de la fase sólida se ve compensada por iones de intercambio ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc). Estos iones de intercambio presentan una interacción débil (del tipo electrostático) con la superficie que, además, es reversible y está controlada por difusión (Sparks, 2003). Así, la capacidad de intercambio iónico de un suelo se define como la habilidad de un suelo para intercambiar aniones o cationes. En el caso de cationes nos referimos a la

capacidad de intercambio catiónico (*cation exchange capacity*, CEC), la cual se expresa en miliequivalentes o centimoles de carga por peso de suelo, habitualmente  $\text{meq } 100 \text{ g}^{-1}$  de suelo o  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ .

**Coprecipitación.** Es un proceso en el que un elemento precipita a pesar de no encontrarse en una concentración de saturación, debido a la incorporación de dicho elemento en la estructura de un compuesto que precipita (Sposito, 2008).

**Adsorción.** Este mecanismo comporta la acumulación de un analito en sitios específicos de la superficie sólida de suelo (Sparks, 2003). La adsorción física se asocia a interacciones de tipo electrostático o Van der Waals, mientras que la adsorción química está relacionada con la formación de enlaces químicos como es el caso de puentes de hidrógeno o complejación superficial (Stumm y Morgan, 1981). Dependiendo de las características químicas de la especie iónica sorbida y de la superficie, es posible distinguir tres tipos de reacciones de complejación: formación de complejos de esfera interna o de esfera externa (**Figura 1.3 a**) y reacciones de intercambio de ligandos. La unión electrostática de un ión hidratado con la superficie sólida (par iónico) se denomina complejo de esfera externa, mientras que cuando la unión es con un ión no solvatado por un enlace químico (por ejemplo, covalente), se forma un complejo de esfera interna mucho más estable que el de esfera externa (Sposito, 2008). Por otro lado, tal como se ilustra en la **Figura 1.3 b**, en el caso de aniones, el grupo hidroxilo de la superficie puede ser sustituido por un ligando presente en la solución (por ejemplo,  $\text{F}^-$  o  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) dando lugar a un intercambio de ligandos (McBride, 1994). En la **Figura 1.3 b** se esquematizan los dos niveles de complejación superficial: esfera interna (1) y esfera externa (2).



**Figura 1.3.** Esquema de formación de complejos superficiales sobre una superficie mineral (adaptado de Sposito 2008).

El grado de sorción de un metal pesado en el suelo depende tanto de la composición de las fases sólida y líquida como de las propiedades fisicoquímicas de los metales, del pH y otras condiciones en las que tenga lugar la sorción (Sauvé et al., 2000). La cuantificación de este proceso puede realizarse mediante la determinación del coeficiente de distribución sólido-líquido ( $K_d$ , L kg<sup>-1</sup>), que se define como la relación de concentración del metal pesado entre la fase sólida ( $C_{sorb}$ , meq kg<sup>-1</sup>) y la fase líquida ( $C_{eq}$ , meq L<sup>-1</sup>):

$$K_d = \frac{C_{sorb}}{C_{eq}} \quad (1)$$

Los valores de  $K_d$  informan del desplazamiento del equilibrio entre la solución de suelo y la fase sólida. Valores de  $K_d$  elevados están asociados a una elevada capacidad de sorción de la fase sólida. De este modo, el metal tendrá menor predisposición a desplazarse hacia la solución de suelo.

## **1.2.2. Influencia de la composición de las fases del suelo y del pH en la interacción con metales pesados**

La interacción de un metal con el suelo está condicionada fuertemente por las propiedades tanto de la fase sólida como de la solución de suelo y el pH.

### **1.2.2.1. Efecto de la composición de la fase sólida del suelo**

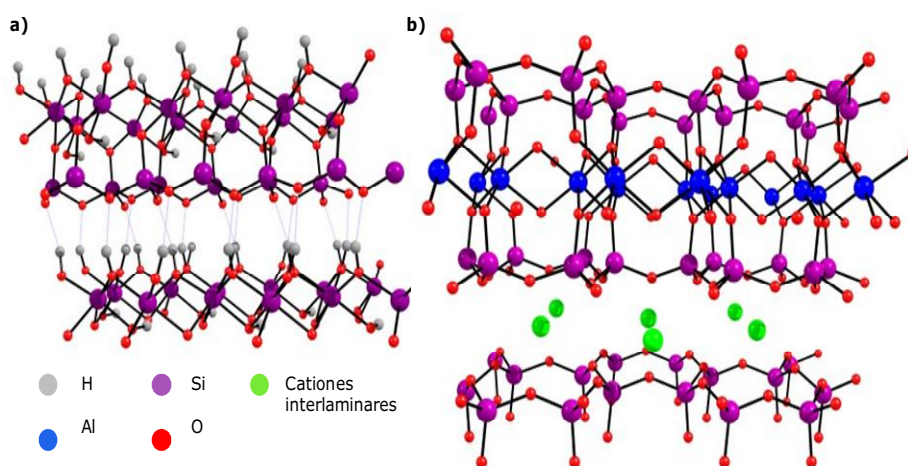
La fase sólida representa alrededor del 50% del volumen del suelo. Esta fase está constituida por una fracción mineral y una fracción orgánica. Las características fisicoquímicas de ambas fracciones son de gran importancia en la movilidad y disponibilidad de los metales pesados en el suelo.

#### ***Fracción mineral***

La fracción mineral está constituida principalmente por minerales primarios inalterados que no han sufrido cambio desde su formación (cuarzo, feldespato, etc.) y secundarios (sales, aluminosilicatos, óxidos e hidróxidos, etc.) que provienen de la meteorización física o química de los anteriores y posterior recombinación. La fracción mineral puede presentar distintas texturas dependiendo de su contenido en arcilla (<2  $\mu\text{m}$ ), limo (2-50  $\mu\text{m}$ ) y arena (50  $\mu\text{m}$ -2 mm) (Porta et al., 2003). La fracción más fina del suelo posee partículas de elevada área superficial como los minerales arcillosos y óxidos metálicos. A continuación se describen los componentes más importantes de la fracción mineral y su interacción con los metales pesados.

**Aluminosilicatos.** Los aluminosilicatos presentan estructuras tetraédricas, en las cuales el silicio ocupa la posición central y los oxígenos los vértices, combinadas con estructuras octaédricas, compuestas por seis átomos de oxígeno o grupos hidroxilos ubicados en los vértices, donde el sitio central está ocupado por Al. Esta estructura básica se denomina 1:1 ó T-O como se observa en la **Figura 1.4 a**. Esta estructura básica también puede encontrarse combinada con otra capa tetraédrica dando lugar a conformaciones 2:1 ó T-O-T como se muestra en la **Figura 1.4 b** (Porta et al., 2003). Este tipo de minerales presentan una carga neta permanente en

su superficie debido a procesos de sustitución isomórfica, donde el silicio puede ser reemplazado por aluminio en las capas tetraédricas y el aluminio de las capas octaédricas puede ser sustituido por cationes metálicos divalentes, como el magnesio o el hierro. Los cationes que compensan la carga pueden ser fácilmente intercambiados y liberados a la solución de suelo. De este modo, el grado de sustitución isomórfica de las arcillas es un factor determinante en la capacidad de intercambio catiónico (CEC) del suelo, tomando valores bajos en el caso de la caolinita ( $1-15 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) o más elevados en el caso de la vermiculita ( $100 \text{ a } 200 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). Por lo tanto, los aluminosilicatos juegan un papel muy relevante en la sorción de metales a través de intercambio iónico, interacciones electrostáticas y reacciones de complejación superficial con los grupos silanol presentes en la superficie de los aluminosilicatos (Porta et al., 2003; Sparks, 2003). Como se mencionó anteriormente, estos minerales también presentan una carga variable (Alain, 2005), por lo que sus propiedades de sorción dependen marcadamente del pH. Por ejemplo, se ha observado que los metales pesados pueden aumentar su interacción con los grupos silanol desprotonados presentes en la estructura de aluminosilicatos a pH alcalinos (Sparks, 2003).



**Figura 1.4.** Estructura de filossilicatos a) T-O y b) T-O-T.



**Óxidos metálicos.** Los óxidos e hidróxidos de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  son minerales que suelen estar presentes en el suelo y se producen como resultado de procesos de alteración de otros minerales. Los óxidos metálicos se pueden encontrar en diferentes constituciones estructurales y grados de cristalinidad. Este tipo de minerales presentan una elevada área superficial específica y reactividad (Sparks, 2003), consecuencia de sustituciones isomórficas en su estructura o por oxidación superficial. Los óxidos e hidróxidos metálicos son capaces de enlazar metales pesados por coordinación con oxígenos cargados negativamente presentes en su superficie y de incorporar cationes dentro de su estructura mediante sustitución isomórfica, disminuyendo notablemente la concentración de estos cationes en la solución de suelo (Martínez y McBride, 1998). Es importante mencionar que la capacidad de sorción de los óxidos metálicos depende tanto del pH como de las condiciones redox del suelo. A pH superiores a 6, la sorción de metales sobre los óxidos metálicos aumenta.

**Carbonatos.** Se encuentran en la naturaleza principalmente en forma de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Estos minerales tienen un rol importante en la regulación de la acidez del suelo frente a cambios fuertes de pH producidos por agentes contaminantes (McBride, 1994). Los metales pesados presentes en el suelo pueden ser sorbidos por los carbonatos debido a reacciones de coprecipitación, en las cuales los metales son incorporados en la estructura del carbonato (Kabata-Pendias, 2011).

### ***Fracción orgánica***

La materia orgánica o humus del suelo es un constituyente importante del suelo debido a que es responsable de muchos de sus procesos biológicos y fisicoquímicos. Esta fracción se forma a partir de la descomposición de restos de animales y plantas, a través de procesos bioquímicos causados por la acción de microorganismos, con la consecuente generación de sustancias orgánicas lábiles que posteriormente son polimerizadas.

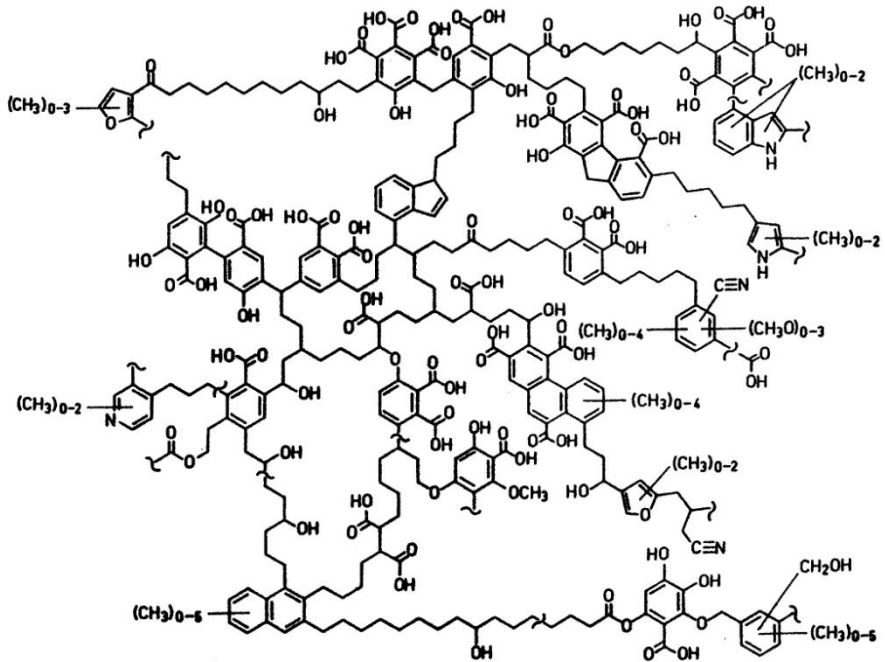
El humus se divide en dos grandes grupos. Por un lado, las sustancias no húmicas, pertenecientes a familias de compuestos de estructura conocida, que

comprenden compuestos sencillos, como hidratos de carbono y aminoácidos y materiales de elevado peso molecular como proteínas y polisacáridos. Por otro lado, las sustancias húmicas (*humic substances*, HS), son grupos altamente heterogéneos de macromoléculas polielectrolíticas fundamentalmente ácidas, las cuales no tienen estructuras moleculares definidas y son responsables de muchas de las propiedades y reactividad de la fracción orgánica del suelo (Porta et al., 2003; Sparks, 2003).

Las HS se dividen en tres grupos, definidos operacionalmente en función de su peso molecular y propiedades de solubilidad (Stevenson, 1994). Las huminas son sustancias insolubles en todo el intervalo de pH y su masa molecular está comprendida entre  $2 \times 10^5$  y  $10^6$  Da. Los ácidos húmicos (HA) son solubles en medio alcalino e insolubles en medio ácido y su peso molecular se encuentra aproximadamente entre  $10^4$  y  $2 \times 10^5$  Da. Finalmente, los ácidos fúlvicos (FA) son sustancias solubles en medio ácido y básico y su peso molecular es menor que  $10^4$  Da. Los FA presentan un menor contenido de C y un mayor contenido de O que los AH, por lo que son más polares y solubles en agua.

Las HS están constituidas por unidades aromáticas unidas entre sí por oxígeno o nitrógeno. Estas estructuras poseen diversas funcionalidades orgánicas como grupos carboxilo, fenol, enol, alcohol, cetona y quinona (Sparks, 2003) como se muestra en la **Figura 1.5**. La estructura y composición de la materia orgánica del suelo influye de manera determinante en las propiedades fisicoquímicas del suelo, como el pH y la CEC, y en propiedades estructurales como la capacidad de retención de agua y de aireación.

Las HS pueden retener cationes metálicos mediante diferentes mecanismos como la complejación de esfera interna, precipitación e intercambio catiónico (Stevenson, 1994). Son el principal contribuyente a la CEC de los suelos ya que poseen una elevada carga negativa variable dependiente del pH, con valores de CEC entre 100 y 300  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . La carga variable de las sustancias húmicas es producto de la protonación o desprotonación de los grupos funcionales presentes en su estructura, lo cual les confiere la capacidad de inmovilizar los metales pesados, incluso en suelos que presentan una baja concentración de SH (Sparks, 2003).



**Figura 1.5.** Estructura de ácidos húmicos, propuesta por Schulten y Schnitzer (1993).

Stevenson y Ardakani (1972) estudiaron la afinidad de los ácidos fúlvicos respecto a diferentes metales en función del pH y concluyeron que la constante de estabilidad de los ácidos fúlvicos con los metales aumenta al incrementar el valor del pH. Entre los metales estudiados, Cu, Pb y Fe mostraron elevadas constantes de estabilidad asociada a una gran afinidad para formar complejos orgánicos. Estudios realizados sobre los ácidos orgánicos presentes en el suelo han demostrado que el Cu forma complejos estables con los grupos -NH<sub>2</sub>, -SH y en menor medida con los grupos -OH (Oorts, 2013)

### **1.2.2.2. Efecto de la composición de la fase líquida o solución de suelo**

La solución de suelo corresponde a la solución acuosa presente en la red de poros que se encuentran distribuidos en el suelo. La composición de la solución de suelo está condicionada por la textura del suelo, el contenido de materia orgánica y las características de la fase mineral. Los cationes más comunes presentes en la solución de suelo son calcio, magnesio, potasio y sodio, que se encuentran como iones libres o complejados con ligandos orgánicos o inorgánicos (Sparks, 2003). Los ligandos inorgánicos más comunes en la solución de suelo son cloruros, fosfatos y carbonatos. Los ligandos orgánicos suelen ser moléculas pequeñas como aminoácidos o coloides procedentes de la materia orgánica del suelo. La fase líquida del suelo contiene además gases disueltos, como oxígeno y dióxido de carbono (McLean y Bledsoe, 1992).

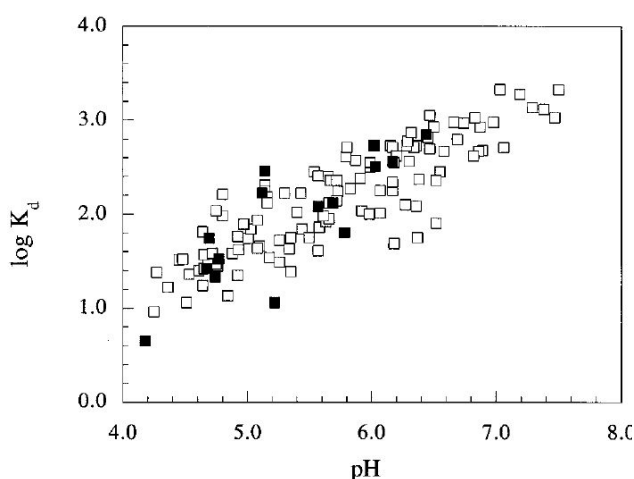
La solución de suelo actúa como transportador de especies químicas hacia los distintos compartimentos del ecosistema, facilitando su absorción por las plantas (Essington, 2005). El pH y potencial redox de la solución de suelo influyen de forma importante en la composición de la fase sólida, ya que determinan la solubilidad de diversos minerales y sustancias orgánicas, afectando la capacidad de sorción del suelo. Por ejemplo, se ha observado que a valores elevados de pH de la solución de suelo, los iones carbonato en solución pueden participar en reacciones de complejación de cationes, afectando la sorción de estos últimos en la fase sólida (Dijkstra et al., 2006).

La composición química de la solución de suelo también puede influir de manera importante en la movilidad de los metales pesados en el suelo, ya que los iones presentes en la fase líquida pueden competir con los iones metálicos por los sitios de sorción de la fase sólida, afectando la retención de metales. Otro componente importante de la solución de suelo es el carbono orgánico disuelto (*dissolved organic carbon*, DOC), proveniente de la disolución de la materia orgánica, ya que puede participar en reacciones de complejación en solución, disminuyendo la capacidad de retención de metales por la fase sólida del suelo. Este tipo de interacciones es de especial importancia en el caso de Cu y Pb, ya que estos elementos presentan una gran afinidad por los grupos

funcionales asociados a la materia orgánica (Hoffmann y Renger, 1998; Qin et al., 2004). Un ejemplo de la importancia de las interacciones entre Cu y materia orgánica disuelta sobre la solubilidad de Cu fue presentado por Sauvé et al. (1997). En este estudio se evaluaron las propiedades del suelo que controlan el fraccionamiento de Cu en diferentes tipos de suelos y la influencia del pH y la composición de la solución de suelo en la concentración de Cu libre. Los autores observaron que la mayoría del Cu disuelto se encontraba enlazado a ligandos orgánicos.

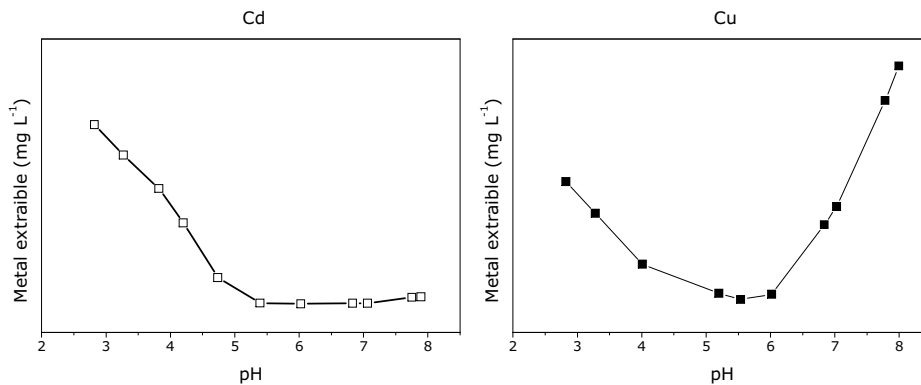
### 1.2.2.3. Efecto del pH

El pH es un parámetro que afecta el comportamiento de los metales en el suelo y sus propiedades (Tack, 2010; Young, 2013). La carga negativa presente en la superficie de la fase sólida del suelo determinará el número de sitios de sorción disponibles para la interacción con especies catiónicas. De este modo, entornos ácidos están relacionados con una menor sorción debido a la protonación de los grupos funcionales de la fase sólida, lo que contribuye a la disminución del coeficiente  $K_d$  (Elliott y Huang, 1981). Por otra parte, los entornos alcalinos favorecerán la sorción de metales debido a la desprotonación de los grupos funcionales y al aumento de la carga negativa en la fase sólida, dando lugar a  $K_d$  más elevadas. La **Figura 1.6** ilustra el efecto del pH sobre el coeficiente  $K_d$  para Cd para diferentes suelos de uso agrícola.



**Figura 1.6.** Influencia del pH sobre  $K_d$  (Cd) en suelos agrícolas (obtenido de Lee et al., 1996)

El pH influye también de manera indirecta sobre la movilidad de los metales pesados en suelos. En la **Figura 1.7** se ilustra la dependencia de la movilidad respecto al pH para Cd y Cu. Las condiciones fuertemente ácidas están asociadas a un aumento de la concentración de metales pesados en solución, debido a la competencia entre los protones y los metales en solución por sitios de sorción de la fase sólida. Adicionalmente, las condiciones ácidas favorecen la solubilización de las fases del suelo como los óxidos e hidróxidos de Fe y Al, que a su vez generarán reacciones de competición con los metales por los sitios de sorción. Todo ello contribuye al aumento de la concentración de metales en forma de cationes libres en la solución (Dijkstra et al., 2004; Tack, 2010).



**Figura 1.7.** Influencia del pH sobre la movilidad de metales en suelo (adaptada de Brümmer y Herms, 1983)

Ambientes neutros o levemente alcalinos se asocian a una menor solubilidad de los metales pesados debido a la formación de complejos de esfera interna e hidróxidos metálicos relativamente insolubles con los constituyentes del suelo, como se observa para el Cd en la **Figura 1.7** (McBride, 1994; Sparks, 2003). Finalmente, ambientes alcalinos pueden promover la formación de complejos hidroxilados o de bicarbonato solubles, o disolver aniones complejantes formando complejos en solución (ácidos húmicos y fúlvicos), con el consecuente aumento en la lixiviación de metales desde la fase sólida (Alloway, 2013b; van der Sloot et al., 1996), tal y como se observa para el caso del Cu en la **Figura 1.7**.

### **1.3. Experimentos de laboratorio para estudiar la interacción del metal en matrices de interés ambiental**

Conocer la disponibilidad de los metales pesados en muestras ambientales es una información necesaria para una mejor evaluación del riesgo que comporta un determinado episodio de contaminación. Debido al elevado coste de la realización de experimentos a nivel de campo y la gran variabilidad de los resultados obtenidos, se han desarrollado diversas aproximaciones experimentales a escala de laboratorio para estudiar las interacciones del metal con el suelo o con otras matrices de interés ambiental.

#### **1.3.1. Experimentos de sorción: determinación del coeficiente $K_d$**

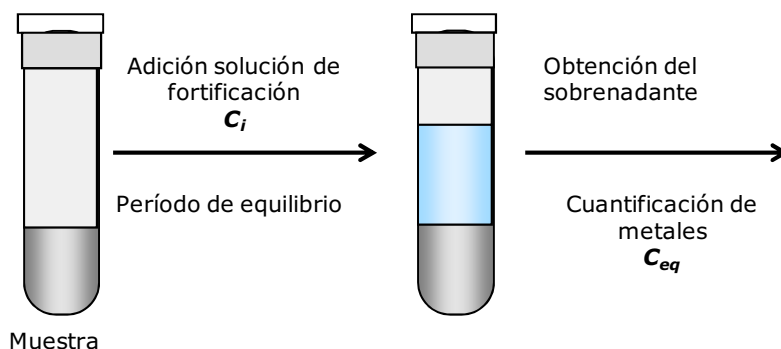
Los experimentos de sorción a escala de laboratorio permiten estimar la distribución de un metal entre la fase sólida y la solución de suelo mediante la cuantificación del coeficiente de distribución sólido-líquido ( $K_d$ ) en condiciones experimentales controladas. Estos estudios permiten obtener una información valiosa acerca de la capacidad de retención del suelo u otra matriz ambiental y cómo ésta se modifica variando los valores de propiedades clave, lo que permite elucidar los principales mecanismos responsables de la sorción.

La determinación del coeficiente  $K_d$  se puede realizar a través de varias aproximaciones experimentales. Ejemplos más significativos son los experimentos en columna para muestras compactadas y en *batch* para muestras dispersas (EPA, 1999; OECD, 2000; ASTM, 2001).

Los ensayos de sorción en columna han sido diseñados para estudiar procesos de difusión y sorción de los contaminantes a través de una columna de suelo en la que se ha mantenido, o se ha simulado, la estructura original del suelo, y en la que la relación sólido-líquido suele mantenerse por debajo de las condiciones de saturación del suelo. Así, esta aproximación permite evaluar la interacción de los metales en condiciones similares a las condiciones de campo. En esencia, los ensayos de sorción en columna consisten habitualmente en adicionar una solución con el metal de interés a través de

una columna de suelo compactado y determinar la concentración de metal en la solución que eluye a través de la columna. Dependiendo del experimento, estos métodos pueden presentar inconvenientes como un prolongado tiempo de duración de experimento y dificultades en el control de la velocidad de flujo de la solución a través del suelo.

Tal como muestra la **Figura 1.8**, en los ensayos de sorción en *batch*, una cantidad determinada de muestra, por ejemplo suelo, se pone en contacto con una solución del metal de interés en una concentración conocida ( $C_i$ ) durante un tiempo establecido. La relación líquido-sólido debe permitir que la muestra esté dispersa y suele ser superior a  $10 \text{ mL g}^{-1}$ . Después de un tiempo de agitación establecido, la solución es separada con el fin de cuantificar la concentración de analito que en el equilibrio ( $C_{eq}$ ). A partir de esta información puede derivarse la concentración sorbida en la fase sólida ( $C_{sorb}$ ).



**Figura 1.8.** Esquema de experimentos de sorción en *batch*.

El uso de la metodología de sorción en *batch* debe considerar las condiciones operacionales aplicadas en el laboratorio (por ejemplo, temperatura, pH, tiempo de equilibración, composición de la solución de contacto y relación líquido-sólido), ya que una pequeña variación en dichas condiciones puede comportar cambios importantes en la determinación del coeficiente  $K_d$ . Sin embargo, cuando se mantienen las condiciones del experimento, es una excelente herramienta de comparación del comportamiento del mismo metal en distintas matrices o de distintos metales en una misma matriz. Una desventaja de esta metodología es que las reacciones involucradas en el proceso de sorción no se producen en el entorno químico real del suelo, por



ejemplo, respecto a la relación líquido-sólido, que en este tipo de ensayos a menudo resulta ser muy elevada.

Con todo, la simplicidad de esta aproximación la hace aplicable no solamente a muestras de suelo, sino a otras matrices sólidas de interés ambiental relacionadas con los suelos, como por ejemplo, sedimentos. En los últimos años, esta metodología también ha sido utilizada para la evaluación de la capacidad de sorción de materiales de diferente origen para ser utilizados como enmiendas en suelos contaminados como son la espuma azucarera,  $\text{CaCO}_3$ , arcillas, zeolitas, cenizas, y materiales de origen orgánico como residuos de industrias alimentarias, compost y biochars (Moreno et al., 2001; Hamon et al., 2002; Müllerová et al., 2003; Nwachukwu y Pulford, 2008; Tong et al., 2011; González-Núñez et al., 2012).

### 1.3.2. Isotermas de sorción

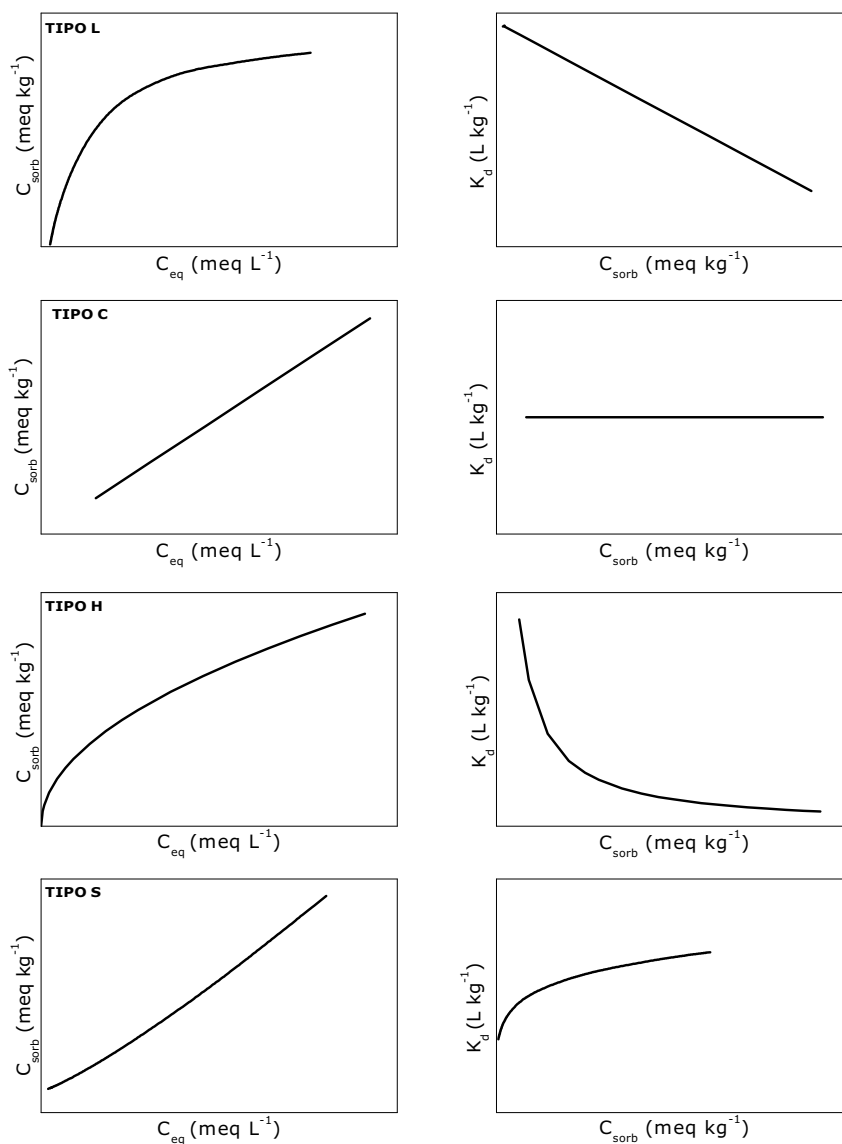
Las isotermas de sorción son consideradas una herramienta útil para examinar la variación de la sorción de un metal en el suelo a medida que aumenta la concentración del metal y, por lo tanto, extraer información sobre los mecanismos de sorción implicados. Para construir una isoterma de sorción es necesario realizar experimentos conducentes a evaluar el efecto de la concentración en el valor del coeficiente  $K_d$  (Sposito, 1980). Con los datos de  $C_{sorb}$  y  $C_{eq}$  obtenidos para diferentes concentraciones iniciales de metal, se construye una isoterma de sorción a través de representaciones gráficas tales como  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  o  $K_d$  vs.  $C_{sorb}$  (**Figura 1.9**). A partir del gráfico  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$ , las isotermas de sorción suelen ser clasificadas en función de la forma de la curva. Tal como muestra la **Figura 1.9**, la clasificación más habitual distingue cuatro tipos de isotermas: L (Langmuir), C (lineal), H (alta afinidad) y S (sigmoideal) (Giles et al., 1974). Existen también isotermas de sorción que no se ajustan a ninguna de estas formas, sino que presentan un comportamiento que puede ser descrito como una combinación de dos tipos de isotermas de sorción.

Las isothermas de sorción de tipo L se caracterizan por un aumento de la sorción al aumentar la concentración inicial, de forma lineal a bajas concentraciones, hasta alcanzar un valor de  $C_{sorb}$  casi constante a elevadas concentraciones. Para estas isothermas, el hecho de que  $K_d$  disminuya de forma constante al aumentar la  $C_{sorb}$  sugiere una progresiva saturación de la superficie de sorción hasta alcanzar un máximo de sorción.

Las isothermas de tipo C indican que la distribución del soluto entre la fase sólida y líquida se mantiene constante para un intervalo amplio de concentraciones, lo que implica valores de  $K_d$  también constantes (Hinz, 2001; Sparks, 2003).

Las isothermas de tipo H, de forma parecida a las de tipo L, muestran un aumento de la  $C_{sorb}$  con una elevada pendiente a bajas concentraciones y menor pendiente a concentraciones elevadas. Sin embargo, si se observa la representación  $K_d$  vs.  $C_{sorb}$  se puede deducir que, a diferencia del tipo L, la disminución de  $K_d$  frente a  $C_{sorb}$  presenta dos zonas, lo que indica heterogeneidad en los sitios de sorción, asociadas comúnmente a la formación de complejos de esfera interna, caracterizados por una gran afinidad entre el soluto y la fase sólida.

Finalmente, en las isothermas de tipo S, la  $C_{sorb}$  es baja a bajas concentraciones y aumenta al incrementar la concentración de analito, lo que se traduce en un aumento de  $K_d$  con la concentración. Este tipo de isothermas puede estar asociada a dos mecanismos muy diferentes: (i) a interacciones cooperativas soluto-soluto (Giles et al., 1974), generalmente observadas en la sorción de compuestos orgánicos, o (ii) a la presencia de reacciones de competición dentro de la solución, donde un ligando en solución compite por el metal a bajas concentraciones. En el segundo caso, a concentraciones más elevadas, el ligando se satura y se produce un aumento en la sorción en la fase sólida. El punto de inflexión de la curva indica la concentración en la cual la sorción del metal sobre la superficie supera a la complejación producida por el ligando en solución (Limousin et al., 2007).



**Figura 1.9.** Clasificación de isothermas de sorción.

Hay que tener en cuenta que esta clasificación de las isothermas basada en la forma de la curva es totalmente cualitativa y no permite derivar de forma directa parámetros que permitan la comparación cuantitativa entre sistemas (Hinz, 2001). Es por esta razón que se han desarrollado distintos modelos matemáticos que permiten describir y parametrizar de forma general las isothermas de sorción de metales en suelos/matriz de interés ambiental.

### 1.3.2.1. Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir fue utilizado originalmente para describir la sorción de gases sobre sólidos, pero en la actualidad se ha utilizado ampliamente en la descripción de la interacción entre metales y superficies de distinta naturaleza, como por ejemplo suelos, sedimentos y enmiendas (Johnson et al., 2002; Sastre et al., 2006; Selim y Zhang, 2012).

El modelo de Langmuir describe satisfactoriamente las isothermas de tipo L. Este modelo considera que la sorción es un proceso reversible y que ocurre en una superficie plana, la cual presenta un número definido de sitios idénticos, en los cuales sólo se puede enlazar un analito. Una vez sorbidos, los analitos no interaccionan entre ellos en la superficie y no presentan movimiento lateral. Debido a que los sitios son idénticos, la energía de sorción es la misma para todos los sitios de sorción y no depende de la saturación de los sitios.

El modelo de Langmuir se describe a través de la siguiente expresión:

$$C_{sorb} = \frac{bK_L C_{eq}}{(1 + K_L C_{eq})} \quad (2)$$

donde  $K_L$  es la constante de Langmuir que se relaciona con la energía de enlace y se puede asociar a una constante de sorción modificada por el pH del medio (Stumm, 1992), y el parámetro  $b$  es la concentración máxima de analito sorbida por la superficie ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) que permite predecir la capacidad máxima de metal sorbido en el suelo.

La complejidad y heterogeneidad de las interacciones en sistemas suelo-agua puede dar lugar a isothermas de sorción que no se ajustan al modelo de Langmuir si una o más de las suposiciones del modelo no se cumplen. Por ejemplo, el número de sitios de sorción puede ser dependiente de la concentración de metal o pueden existir reacciones competitivas o interacciones soluto-soluto que limiten la aplicabilidad de este modelo. A pesar de esto, es un modelo suficientemente robusto para permitir la comparación entre sistemas que presentan isothermas de sorción de tipo L.

### 1.3.2.2. Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich también fue desarrollado inicialmente para describir la sorción de un gas sobre una superficie con sitios de sorción de diferente afinidad. Al igual que el modelo de Langmuir, este modelo ha sido ampliamente utilizado para describir la interacción de metales en diferentes matrices y permite la comparación entre diferentes sistemas (Saeed et al., 2005; Sastre et al., 2006; Krishnani et al., 2008; Chen et al., 2011).

El modelo de Freundlich considera la posibilidad de la existencia de sitios heterogéneos sobre la superficie con una afinidad diferente respecto al analito de interés. Este modelo no considera un número máximo de sitios de sorción, por lo que no permite la determinación de la concentración máxima de analito sorbido sobre la superficie.

El modelo de Freundlich se representa por la siguiente expresión:

$$C_{sorb} = K_f C_{eq}^N \quad (3)$$

donde  $K_f$  es la constante de adsorción de Freundlich, que describe la distribución del analito entre las distintas fases del sistema, y  $N$  es una medida de la heterogeneidad de los sitios de sorción (Sposito, 1980). Un valor de  $N < 1$  indica una elevada afinidad entre soluto y sorbente a bajas concentraciones y representa adecuadamente una isoterma de tipo H, mientras que un valor de  $N > 1$  para metales está asociada a una inhibición de la sorción por reacciones de competición dentro de la solución, asociado a isotermas de tipo S. Si el valor de  $N = 1$ , situación indicativa de sitios de igual afinidad, la ecuación de Freundlich define un modelo lineal de sorción, donde la  $K_f$  es igual al coeficiente  $K_d$  (Selim, 1992).

### **1.3.2.3. Modelo de NICA-Donnan**

A pesar de que los modelos de Langmuir y Freundlich han sido ampliamente aplicados para describir las isothermas de sorción de metales pesados en matrices ambientales como suelos y fases minerales, para el caso específico de matrices altamente orgánicas se han desarrollado modelos alternativos que contemplan la interacción entre las SH y los cationes metálicos. Las HS, entre ellas FA y HA, poseen diferentes grupos funcionales, los cuales tienen la capacidad de formar complejos con metales. Entre estas funcionalidades, los grupos fenol y carboxilo son los que contribuyen en mayor medida a enlazar cationes. Los primeros modelos desarrollados resolvían con éxito la descripción de parámetros dependientes de un solo metal, pero no contemplaban la competición entre cationes por los sitios de sorción o el efecto de la fuerza iónica y del pH (Kinniburgh et al., 1999). Idealmente, las constantes de afinidad deben ser una propiedad intrínseca de las HS y no dependiente de las condiciones experimentales, como eran consideradas en los primeros modelos. Desde los años 90 hasta la fecha se han desarrollado diversos modelos que intentan describir las interacciones HS-metal, los cuales son más complejos que los anteriores y contienen un gran número de parámetros, atendiendo a la complejidad de las HS en cuanto a sitios de enlace, la presencia de interacciones electrostáticas y la estequiometría variable de las reacciones HS-cación (Koopal et al., 1994; Tipping and Hurley, 1992).

#### **Interacciones electrostáticas**

En esta aproximación, las sustancias húmicas son consideradas como partículas penetrables caracterizadas por una carga negativa, la cual provoca una acumulación de especies catiónicas en las cercanías de la HS debido a la atracción de tipo coulombica entre la carga de la HS y los iones de carga positiva. Las interacciones electrostáticas son dependientes de la fuerza iónica y consideran la posibilidad de interacciones de largo alcance, por ejemplo la unión de un catión a un sitio carboxilo puede afectar la interacción asociada a otros sitios de interacción debido al cambio en el potencial electrostático de la superficie.

## Interacciones específicas

Como se mencionó anteriormente, las HS presentan una gran cantidad de grupos funcionales que tienen una alta afinidad por cationes metálicos, por lo que es necesario describir este tipo de interacciones mediante ecuaciones que consideren el número total de sitios disponibles, la afinidad entre la HS y el catión y las reacciones de competición entre los metales por los sitios de sorción. Otro aspecto a considerar es la heterogeneidad intrínseca de las HS, que da lugar a sitios de sorción de diferente afinidad respecto a los cationes, que dependerán del entono químico en que se encuentren los grupos funcionales de las HS. En consecuencia, los modelos de interacción deben incorporar algún grado de heterogeneidad en la afinidad para dar cuenta de la variabilidad en los sitios de sorción (Koopal, et al., 2005).

## Desarrollo del modelo de NICA-Donnan

El modelo de NICA-Donnan considera interacciones específicas entre HS-catión, asociadas a la formación de enlaces químicos entre los grupos funcionales negativos de la HS y los cationes en solución (complejación, intercambio iónico, etc.) y también la interacción electrostática no específica, entre la carga de la HS y las especies cargadas presentes en la solución.

Las interacciones específicas se basan en el modelo de NICA (*Non-Ideal Competitive Adsorption*) y su derivación comienza a partir de la ecuación normalizada de Hill (Van Holde, 1985), que representa una extensión al modelo de Langmuir y se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\theta_{i,L} = \frac{(K_i c_i)^{n_i}}{1 + (K_i c_i)^{n_i}} \quad (4)$$

Donde  $L$  indica que los sitios de enlace sobre la superficie son homogéneos,  $\theta_{i,L}$  es la fracción de sitios de sorción ocupados por la especie  $i$ ,  $K_i$  es la constante de afinidad para cada especie  $i$  enlazada al sitio de sorción y  $c_i$  es la concentración de la especie  $i$  en solución. El parámetro  $n_i$  corresponde a la estequiometría de unión del componente  $i$ . Si  $n_i=1$ , cada sitio de sorción es ocupado por una molécula de  $i$  y la ecuación de Hill se reduce a la expresión

de Langmuir. Si  $n_i > 1$ , la cantidad de  $i$  sorbida es mayor que el número de sitios, lo que refleja sorción cooperativa, mientras que si  $n_i < 1$  refleja coordinación multidentada de la especie  $i$ .

Para calcular la cantidad de ión sorbido ( $Q_{i,L}$ ) es necesario conocer el número total de sitios disponibles ( $Q_{max,L}$ , en mol kg<sup>-1</sup>) sobre la HS, lo cual se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$Q_{i,L} = n_i \theta_{i,L} Q_{max,L} \quad (5)$$

En el caso de sistemas multicomponente, la ecuación de Hill puede ser generalizada de la misma manera que la ecuación de Langmuir, resultando la siguiente expresión (Koopal et al., 2001):

$$\theta_{i,L} = \frac{(K_i c_i)^{n_i}}{\sum_i (K_i c_i)^{n_i}} \frac{\sum_i (K_i c_i)^{n_i}}{1 + \sum_i (K_i c_i)^{n_i}} \quad (6)$$

Considerando la heterogeneidad intrínseca de las HS, el modelo de NICA incorpora un término que representa la distribución continua de sitios de sorción, mediante la ecuación de Sips (Sips, 1948), obteniéndose la siguiente expresión para la fracción de sitios ocupados.

$$\theta_{i,T} = \frac{(K_i c_i)^{n_i}}{\sum_i (K_i c_i)^{n_i}} \frac{(\sum_i (K_i c_i)^{n_i})^p}{1 + (\sum_i (K_i c_i)^{n_i})^p} \quad (7)$$

donde  $p$  indica la heterogeneidad intrínseca de las sustancias húmicas y  $\theta_{i,T}$  representa la fracción de sitios ocupados respecto a la cantidad total de sitios. Para calcular la cantidad total de sitios ( $Q_{max,T}$ , en mol kg<sup>-1</sup>) es necesario definir un ión de referencia. En el caso del modelo de NICA-Donnan se ha elegido el protón para este fin, con lo cual  $Q_{max,T}$  es determinado respecto a los protones ( $Q_{max,H}$ ), que se relaciona con la cantidad de componente  $i$  sorbido ( $Q_i$ ) mediante la siguiente ecuación.

$$Q_i = \theta_i \left( \frac{n_i}{n_H} \right) Q_{max,H} \quad (8)$$



Combinando las ecuaciones (7) y (8) y definiendo dos sitios diferentes de sorción (1 y 2) se deriva la ecuación de NICA.

$$Q_i = \frac{n_{i1}}{n_{H1}} * Q_{max1,H} * \frac{(K_{i1}c_i)^{n_{i1}}}{\sum_i (K_{i1}c_i)^{n_{i1}}} * \frac{[\sum_i (K_{i1}c_i)^{n_{i1}}]^{p_1}}{1 + [\sum_i (K_{i1}c_i)^{n_{i1}}]^{p_1}} + \frac{n_{i2}}{n_{H2}} * Q_{max2,H} * \frac{(K_{i2}c_i)^{n_{i2}}}{\sum_i (K_{i2}c_i)^{n_{i2}}} * \frac{[\sum_i (K_{i2}c_i)^{n_{i2}}]^{p_2}}{1 + [\sum_i (K_{i2}c_i)^{n_{i2}}]^{p_2}} \quad (9)$$

Esta ecuación representa la distribución de afinidades en la sustancia húmica como la suma de dos términos: un sitio de afinidad baja (1), relacionado con los grupos carboxilo y un sitio de afinidad alta (2), asociado con los grupos fenol, donde sus afinidades medianas son representadas por  $K_1$  y  $K_2$ , respectivamente. La amplitud de la distribución de afinidades es determinada por el parámetro de heterogeneidad intrínseca  $p$  ( $0 < p \leq 1$ ), el cual es característico de la sustancia húmica (Kinniburgh, et al., 1996). El parámetro de no idealidad  $n_i$  está relacionado con la estequiometría de la reacción tal como se ha mencionado anteriormente. En el caso de la interacción de HS con los cationes metálicos, el parámetro  $n_i$  es usualmente inferior a 1.

Así como las interacciones específicas son descritas a través del término de NICA, las interacciones electrostáticas requieren un modelo adecuado. De este modo, el modelo de NICA-Donnan describe este tipo de interacciones mediante la ecuación de Donnan.

En esta aproximación, las HS son consideradas como partículas penetrables caracterizadas por una carga neta negativa. El modelo de Donnan asume que la interacción electrostática es descrita por un potencial constante en las inmediaciones de la sustancia húmica (volumen de Donnan,  $V_D$ ), mientras que fuera del volumen de Donnan, el potencial es cero. El valor del potencial electrostático depende de la compensación de cargas en el interior del volumen de Donnan, mediante una condición de electroneutralidad:

$$\frac{q}{V_D} + \sum_i z_i (c_{Di} - c_i) = 0 \quad (10)$$

Donde  $q$  es la carga neta de la sustancia húmica (eq kg<sup>-1</sup>),  $z_i$  es la carga del ion  $i$ ,  $c_{Di}$  y  $c_i$  son las concentraciones del ion  $i$  en el volumen de Donnan y en el seno de la solución, respectivamente y  $V_D$  es el volumen de Donnan (L kg<sup>-1</sup>).

La dependencia del volumen de Donnan respecto a la fuerza iónica ( $I$ ) también debe ser incorporada para representar el comportamiento de la compensación de la carga negativa de las sustancias húmicas respecto a cambios en la concentración de iones en solución.

$$\log V_D = b(1 - \log I) - 1 \quad (11)$$

donde  $b$  es obtenido a través del ajuste de datos experimentales respecto a la carga total en diferentes sustancias húmicas en función de la concentración de protones a diferente fuerza iónica (Benedetti et al., 1996). Dado que el valor de  $b$  es positivo, un aumento en la fuerza iónica está asociado a una disminución del volumen de Donnan.

Las concentraciones de las especies en el volumen de Donnan y en el seno de la solución están relacionadas a través de la siguiente ecuación:

$$c_{Di} = \chi c_i \quad (12)$$

donde  $\chi$  es el factor de Boltzmann relacionado con el potencial de Donnan  $\psi_D$ :

$$\chi = \exp\left(-\frac{e\psi_D}{kT}\right) \quad (13)$$

En esta ecuación  $e$  es la carga del electrón,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura en K. a partir de las ecuaciones (12) y (13) se puede deducir que a mayor potencial de Donnan, mayor es el factor  $\chi$ , por lo tanto, más distintas son las concentraciones entre el volumen de Donnan y el seno de la solución (Koopal, et al., 2005).

Debido a que la ecuación de NICA determina la cantidad de ion sorbido para cada componente, también modifica la carga total en la sustancia húmica y la fuerza iónica, los cuales son parámetros asociados con el término de Donnan.

Por otra parte, las interacciones electrostáticas modificarán las concentraciones en la fase de Donnan, que a su vez participan en la ecuación de NICA. De este modo, ambas expresiones están relacionadas y deben ser resueltas de manera iterativa.

### **Comparación del modelo NICA-Donnan respecto a otros modelos de sorción**

En la actualidad, es posible destacar tres tipos de modelos que han demostrado ser adecuados para el estudio de sistemas HS-catión. El modelo WHAM (*Windermere Humic Aqueous Model*) (Tipping y Hurley, 1992; Tipping, 1998), el modelo SHM (*Stockholm Humic Model*), desarrollado por Gustafsson (2001) y el modelo NICA-Donnan (Benedetti et al., 1995; Kinniburgh et al., 1999). Los tres modelos asumen dos tipos de términos para la descripción de las interacciones específicas y electrostáticas, aunque su formulación difiere en cada caso (**Tabla 1.1**).

Respecto a las interacciones específicas, los modelos son separados en dos grupos: como se mencionó anteriormente, el modelo de NICA asume una distribución continua de afinidades para describir el efecto de la variabilidad en la afinidad entre sitios de sorción asociada a la heterogeneidad intrínseca de las HS. Esta característica de las HS es representada mediante la incorporación del parámetro de heterogeneidad  $p$ , donde  $K_{i1(i2)}$  es la afinidad mediana de dicha distribución respecto al componente  $i$ . Por otra parte, los modelos WHAM y SHM contemplan un número mayor de sitios de sorción, donde cada uno de ellos es caracterizado por una constante de afinidad propia (modelos de distribución discreta de sitios).

**Tabla 1.1.** Principales diferencias entre modelos de interacción HS-catión.

Modelo	Distribución de afinidades	Interacciones electrostáticas
NICA-Donnan	Continua	Modelo de Donnan
WHAM	Discreta	Modelo de Donnan
SHM	Discreta	Modelo de Stern

Tanto el modelo de NICA-Donnan como el modelo WHAM describen las interacciones electrostáticas mediante potenciales derivados del modelo de Donnan. Por otra parte, el modelo SHM describe las interacciones electrostáticas a través del modelo de Stern, el cual supone dos capas de interacción, una capa interna donde tienen lugar las interacciones de tipo específico HS-cación y una capa externa o difusa, donde tiene lugar la interacción electrostática. El potencial generado en la capa difusa depende de la carga de la capa interna, su superficie y de la capacitancia de la doble capa. En comparación con el modelo de la capa de Stern, el modelo de Donnan es más simple ya que asume un potencial constante en las cercanías de la HS.

Debido a su amplia aplicación sobre sustancias húmicas e incluso suelos (Cancès et al., 2003; Gustafsson y Kleja, 2005; Plaza et al., 2005; Xiong et al., 2013), el modelo de NICA-Donnan ha permitido describir satisfactoriamente la interacción HS-metales en un conjunto de sistemas diversos, aunque siempre caracterizados por un alto contenido de HS. La disponibilidad de parámetros tabulados para los metales de interés en este trabajo hace que este modelo sea interesante para profundizar en el estudio de las interacciones entre HS y metales pesados para los sistemas tratados en esta investigación.

### **1.3.3. Experimentos de laboratorio para cuantificar los procesos de desorción**

Los experimentos de sorción no son suficientes para describir la interacción de los metales en suelos y otras matrices ambientales. Tanto si las muestras proceden de experimentos de sorción controlados, como si se trata de muestras en las que los metales se han incorporado por episodios de contaminación, es necesario realizar experimentos de desorción con el objetivo de determinar la fracción del metal reversiblemente sorbida o estimar la fracción removilizable en las muestras contaminadas.

#### **1.3.3.1. Extracciones simples y secuenciales**

La cuantificación de la fracción reversiblemente sorbida en la fase sólida de muestras ambientales, principalmente suelos y sedimentos, se realiza habitualmente a través de la aplicación de extracciones simples o secuenciales, ya sean en muestra compacta (experimentos en columna) o en muestras dispersas (experimentos en *batch*) (Jackson et al., 1984; ASTM, 2014). Los diferentes métodos de extracción intentan simular las reacciones químicas que pueden producirse en el medio ambiente y que tienen influencia directa sobre la movilidad de los metales pesados (Sahuquillo et al., 2002). Es importante tener en cuenta que la información que se obtiene de los procedimientos de extracción es operacional, ya que depende tanto de las condiciones experimentales como del tipo y concentración del agente extractante, tiempo de interacción y relación líquido-sólido, entre otras variables significativas.

En las extracciones simples se utiliza un único agente extractante para solubilizar los elementos asociados a una fracción de interés. Comúnmente, las condiciones de extracción permiten determinar las fracciones de metal fácilmente solubilizable, intercambiable o removilizable por una leve modificación de algunas de las propiedades de las muestras ambientales, tales como el pH. En algún caso, dichos procedimientos han sido incluidos en legislaciones sobre la definición y gestión de suelos contaminados (DIN, 1995; Quevauviller, 1998).

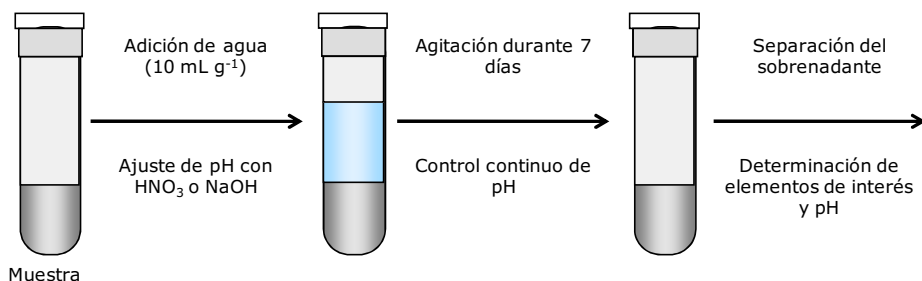
Existe un gran número de procedimientos de extracciones simples para suelos y sedimentos, que se agrupan en función de la naturaleza del extractante utilizado, como por ejemplo agentes complejantes como DTPA ( $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ) y EDTA ( $0,01-0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), empleados para determinar la fracción intercambiable y que puede asociarse a la fracción de metal disponible para las plantas por absorción radicular (Hooda, 2010). También se utilizan disoluciones salinas no tamponadas, como  $\text{CaCl}_2$  ( $0,01-0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $0,1-1 \text{ mol L}^{-1}$ ) o  $\text{NaNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), las cuales permiten estimar la disponibilidad de los elementos traza por solubilización o intercambio (Pickering, 1986; Pueyo et al., 2004; Feng et al., 2005), o extractantes ácidos, tales como  $\text{HCl}$  ( $0,1-1 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $\text{HNO}_3$  ( $0,43-2 \text{ mol L}^{-1}$ ) o  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), que remobilizan metales pesados previa solubilización de componentes de la matriz debido a la disminución de pH (Novozamsky et al., 1993; Giancoli Barreto et al., 2004).

Las extracciones secuenciales se utilizan para estimar la asociación de elementos traza a diferentes fracciones que componen la fase sólida. Inicialmente, las extracciones secuenciales fueron desarrolladas para estudiar la distribución de metales en sedimentos (Tessier et al., 1979), y posteriormente fueron aplicadas para estudios en suelos, en los cuales se modificaron las condiciones experimentales y extractantes (López-Sánchez et al., 2002). Esta aproximación experimental se basa en el uso sucesivo de agentes extractantes con una capacidad solubilizadora creciente, basadas en cambios de pH o del potencial redox. Existen numerosos esquemas de extracción secuencial descritos en la literatura (Salomons y Förstner, 1980; Förstner, 1985), que se diferencian principalmente en el número de fracciones consideradas en el suelo, en el tipo de extractante utilizado y, por último, en las condiciones en las que se lleva a cabo el procedimiento. En este sentido, un grupo de expertos del *Community Bureau of Reference* (BCR), desarrolló y armonizó un protocolo de extracción secuencial en tres pasos (metal intercambiable y extraíble en medio ácido; metal extraíble en un medio reductor; y metal remobilizable en un medio oxidante) (Ure et al., 1993).

### 1.3.3.2. Extracción a pH controlado

Debido al rol fundamental del pH en la movilidad de los metales pesados, se han desarrollado diferentes procedimientos de extracción basados en esta variable. Una de las metodologías utilizadas en la actualidad son las extracciones a pH controlado, las cuales fueron desarrolladas inicialmente para investigar la movilidad de los metales pesados en materiales de construcción (Cappuyns y Swennen, 2008) y posteriormente aplicados a suelos y diferentes matrices. Considerando el gran número de ensayos de lixiviación existentes en la actualidad (Kosson et al., 2002), estos han sido armonizados bajo los protocolos propuestos por el Comité Europeo de Normalización (CEN). Entre los test propuestos, destacan las extracciones simples realizadas simultáneamente a varios valores de pH (extracciones de  $\text{pH}_{\text{stat}}$ ) para determinar la fracción de metal removilizable en un intervalo de pH de interés (Van der Sloot et al., 1996; CEN/TS, 2006).

El test de  $\text{pH}_{\text{stat}}$  consiste en generar una suspensión de cierta cantidad de muestra establecida en agua en una relación líquido-sólido de  $10 \text{ mL g}^{-1}$ . La suspensión se ajusta a un pH determinado mediante la adición de ácido o base y se agita durante un tiempo establecido, como se muestra en la **Figura 1.10**. Los tiempos de agitación para este tipo de ensayos ha sido establecidos en función del tamaño de partícula, por ejemplo, para muestras con un tamaño de partícula menor a 2 mm se han propuesto 7 días (Kosson et al., 2002). Durante el test de lixiviación, el pH debe ser controlado para que se mantenga constante mediante la adición de ácido o base de concentración moderada. Pasado el tiempo de agitación, la suspensión es separada y en el extracto se determinan los elementos de interés.



**Figura 1.10.** Extracción a pH controlado.

#### 1.4. Gestión de suelos contaminados

La evaluación y gestión de suelos susceptibles de estar contaminados es un proceso complejo que incluye la determinación de las concentraciones de los contaminantes, la evaluación de los riesgos asociados y, si así lo requieren los resultados de estas etapas previas, el diseño de estrategias de actuación. Antes del diseño de cualquier protocolo para el tratamiento de suelos contaminados, es necesario establecer parámetros que permitan cuantificar el riesgo asociado a la contaminación de un emplazamiento.

La evaluación de riesgo de un suelo potencialmente contaminado se lleva a cabo mediante la comparación de los contaminantes con los niveles de referencia (NR) de la legislación correspondiente. Los niveles de referencia corresponden a la concentración de una sustancia contaminante en el suelo que no comporta un riesgo superior al máximo aceptable para la salud humana o los ecosistemas. Los NR se establecen principalmente en función del fondo geoquímico y, en algunos casos, en función de las características del suelo, uso del suelo, del tipo de contaminantes y las vías de exposición. De este modo, los niveles de contaminantes establecidos en los NR en diferentes legislaciones diferirán debido a las características propias de los suelos de cada territorio.

A modo de ejemplo, la **Tabla 1.2** presenta los niveles de referencia establecidos para metales pesados en suelos agrícolas, correspondientes a diferentes países y dos comunidades autónomas españolas, ya que como se ha comentado anteriormente (sección 1.1.1), en España la legislación actual delega en cada Comunidad Autónoma el establecimiento de los NR. En la tabla se evidencian importantes diferencias entre los NR propuestos por diferentes países, lo cual se debe principalmente al distinto fondo geoquímico que muestran los diferentes metales en cada país o región. Como se observa en la **Tabla 1.2**, los NR establecidos en Andalucía y Cataluña tienen diferentes valores. En el caso de la legislación Andaluza, se observa un intervalo de valores, ya que los niveles para suelos de uso agrícola están establecidos dependiendo del pH de suelo. En el caso de Holanda, los NR han sido establecidos en función del contenido de arcillas y materia orgánica.



**Tabla 1.2.** NR para metales pesados en suelos agrícolas según diferentes legislaciones.

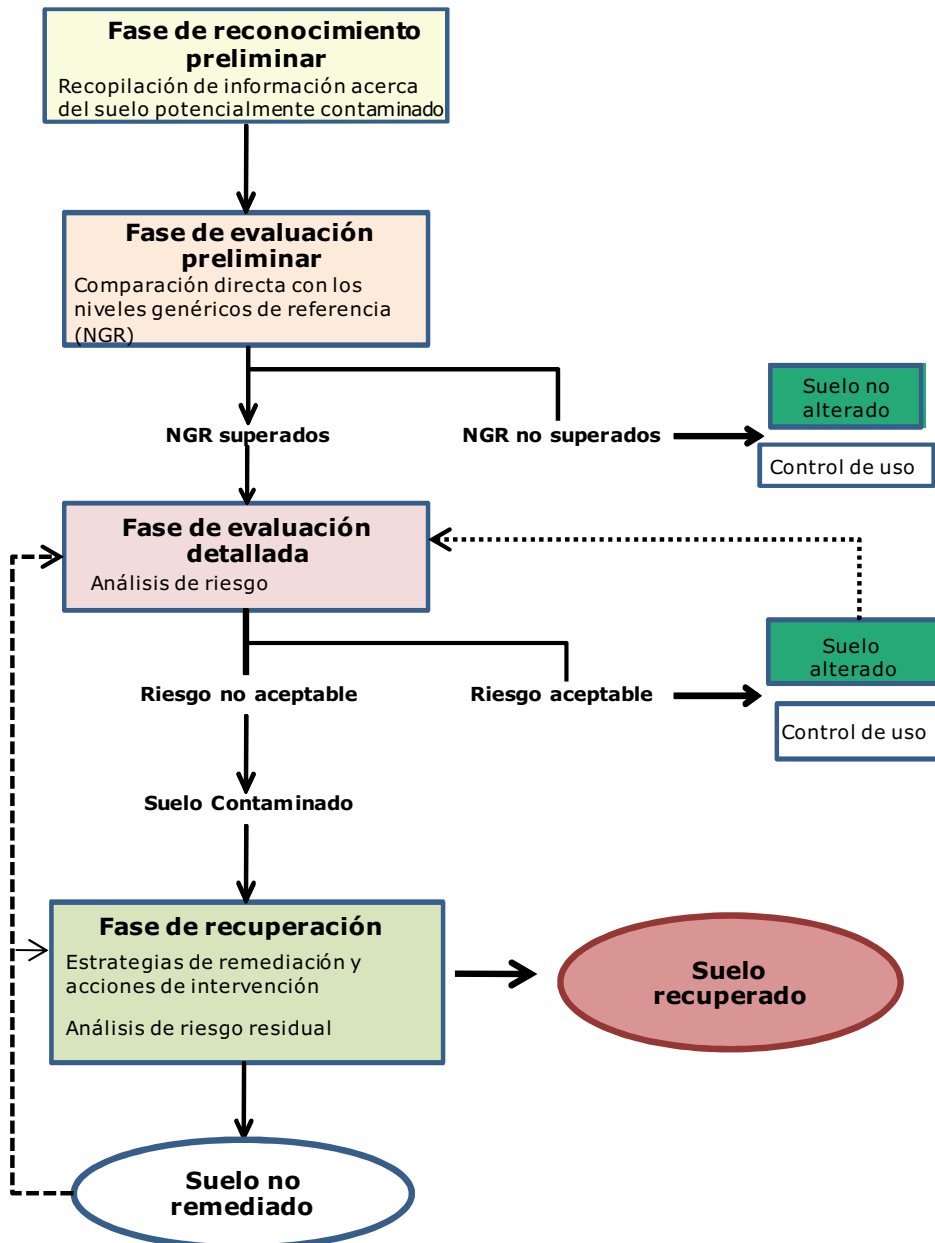
	<b>Metal</b>				
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
<b>Andalucía<sup>1</sup></b>	2-3	50-100	40-50	100-200	200-300
<b>Australia<sup>2</sup></b>	3	100	60	600	200
<b>Cataluña<sup>3</sup></b>	2,5	90	45	60	170
<b>Alemania<sup>4</sup></b>	2	50	100	500	300
<b>Reino Unido<sup>4</sup></b>	1	50	30	50	150
<b>Holanda<sup>5</sup></b>	0,8	36	35	85	140
<b>Canadá<sup>6</sup></b>	1,4	63	50	70	200

(<sup>1</sup>Junta de Andalucía, 1999; <sup>2</sup>NEPC, 1999; <sup>3</sup>ARC, 2014; <sup>4</sup>Galán y Romero, 2008; <sup>5</sup>Brus et al., 2009; <sup>6</sup>CCME, 2014)

La comparación entre los niveles de concentración de contaminantes en el suelo y los niveles de referencia, sin duda proporciona información importante acerca de la problemática ambiental, pero los NR se basan en la determinación del contenido total del metal, sin considerar que los metales pueden encontrarse fijados a los componentes del suelo y resultar de esta manera poco disponibles. En este sentido, hay países como Alemania que consideran el contenido de metal extraíble para establecer los criterios de intervención (DIN, 1995).

#### **1.4.1. Protocolos de actuación para declarar un suelo contaminado**

No existe un modelo único para la declaración de un suelo contaminado, ya que cada región o nación utiliza su propia estrategia. A modo de ejemplo se presenta el proceso de gestión de suelos contaminados de la Comunidad Autónoma de Catalunya. Éste se puede dividir en cuatro fases, que se resumen en el esquema adaptado de la Agència de Residus de Catalunya (ARC, 2014), presentado en la **Figura 1.11**.



**Figura 1.11.** Diagrama de la gestión de un suelo potencialmente contaminado (adaptado de ARC, 2014).

En la primera etapa, llamada **Fase de reconocimiento preliminar**, se recopila información que permita valorar la posibilidad de que se haya producido un episodio de contaminación significativo en el suelo. Se distinguen los emplazamientos relacionados con el desarrollo de actividades

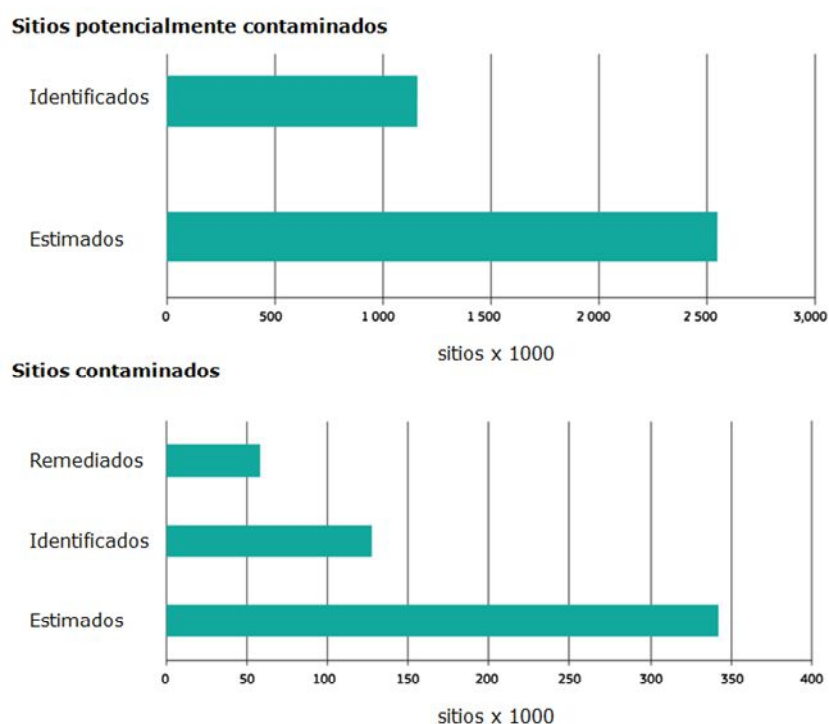
potencialmente contaminantes y los que registran denuncias de vertidos, accidentes en que estén involucradas sustancias peligrosas o se haya producido un cambio en el uso del emplazamiento. Si existen indicios de contaminación se debe pasar a la siguiente etapa.

En la segunda etapa, denominada **Fase de evaluación preliminar**, se debe reunir información que permita determinar si se ha producido una contaminación del suelo, considerando las actividades que se desarrollan en dicho emplazamiento y realizar un análisis que permita comparar los niveles de contaminación en el suelo con los niveles genéricos de referencia (NGR) para los contaminantes en estudio. Una adecuada comparación con estos niveles es crucial para asegurar una correcta calificación de los suelos. Si se superan los NGR se establece que el suelo está alterado para ese uso concreto. Si cambian las condiciones de uso sería necesario volver a comparar con los NGR y recalificar el suelo.

Si la concentración de los contaminantes supera los NGR, se debe proceder a la **Fase de evaluación detallada**. En esta etapa es necesario caracterizar con precisión el foco de contaminación, determinar el alcance de la contaminación y evaluar si el riesgo que comporta la incorporación del contaminante en el suelo es aceptable (en este caso se consideraría que el suelo no está contaminado) o inaceptable (el suelo se consideraría contaminado). Finalmente, si el riesgo que implica la incorporación de un contaminante en el suelo es inaceptable, se inicia la **Fase de recuperación**, en la cual se deben desarrollar actuaciones de remediación en el emplazamiento con el objetivo de eliminar total o parcialmente la presencia de contaminantes, o al menos disminuir su movilidad. Al final de esta etapa se evalúa el riesgo residual para decidir si la estrategia utilizada para la recuperación del suelo ha sido adecuada. Si este riesgo es aceptable el suelo será considerado como recuperado y, por el contrario, si el riesgo es inaceptable habrá que volver a replantear las etapas anteriores.

## 1.5. Remediación de suelos

Se estima que existen alrededor de 2,5 millones de emplazamientos potencialmente contaminados en Europa (Van Liedekerke et al., 2014), los cuales necesitan ser evaluados a fin de determinar si los niveles de contaminantes implican un riesgo inaceptable que requiera posteriormente llevar a cabo estrategias de remediación. Debido a la gran cantidad de suelos contaminados a nivel mundial, el desarrollo de técnicas de remediación de suelos es un campo científico muy activo (Kumpiene, 2010; Bolan et al., 2014; Paz-Ferreiro et al., 2014). De los estudios realizados a nivel europeo, se han identificado 1.170.000 sitios potencialmente contaminados, lo que se traduce en aproximadamente el 45% del total estimado inicialmente, como se muestra en la **Figura 1.12**.



**Figura 1.12.** Identificación de sitios potencialmente contaminados y contaminados (adaptado de Van Liedekerke et al., 2014).

De los sitios que se estiman contaminados, alrededor del 35% han sido identificados como tales y un 15% ya han sido recuperados mediante

diferentes técnicas de remediación. El primer objetivo de este tipo de estrategias es la eliminación del contaminante y, si ello no es posible, la reducción de su concentración en la solución de suelo, disminuyendo de esta manera el riesgo asociado a episodios de contaminación.

### **1.5.1. Estrategias de remediación**

Las estrategias de remediación se pueden clasificar en función del lugar en el cual se realiza el tratamiento: técnicas *ex situ* e *in situ*. Las técnicas *ex situ* implican la extracción del suelo contaminado. A continuación, el tratamiento del material puede realizarse en el mismo sitio por medio de equipos instalados en la zona (*on site*) o en otro lugar, en instalaciones autorizadas para la recuperación de suelos contaminados (*off site*). Las técnicas *in situ* se aplican directamente sobre la zona contaminada y no requieren de la excavación del lugar afectado, lo que se traduce en un menor costo, especialmente en el tratamiento de grandes extensiones de terreno. Sin embargo, la remediación *in situ* puede requerir de un mayor tiempo de tratamiento y presenta dificultades a la hora de evaluar el progreso de la intervención, requiriendo de monitorización de las concentraciones de contaminantes en algunos casos.

Las estrategias de remediación pueden agruparse también según el tipo de tratamiento que se aplica sobre el suelo contaminado:

**Tratamientos térmicos.** Este tipo de tratamiento utiliza calor para volatilizar, descomponer o incinerar los contaminantes, mejorando la extracción de éstos del suelo. Es un tratamiento que se puede realizar *in situ*, mediante la inyección de vapor en el suelo, o *ex situ*, donde el material es calentado. El tiempo que se requiere para la eliminación de los contaminantes depende del tipo y concentración del contaminante, la extensión y profundidad de la zona contaminada y el tipo de suelo. Es muy efectiva para contaminantes volátiles y la principal desventaja de este tipo de tecnologías en comparación con otras es su elevado costo de aplicación (Volke y Velasco, 2002).

**Tratamientos biológicos.** Utilizan las actividades metabólicas de ciertos organismos (microorganismos, hongos, plantas) para eliminar, degradar, transformar o acumular compuestos contaminantes del suelo. Algunas especies de plantas son a menudo utilizadas en la remediación de suelos debido a su capacidad de descomponer y concentrar contaminantes. Los tratamientos biológicos tienen como principales ventajas el bajo costo de su aplicación, que son respetuosos con el medio ambiente y generalmente no necesitan un tratamiento posterior. Por otra parte, esta metodología requiere mayores tiempos de tratamiento y una caracterización previa del suelo, ya que éste debe favorecer el crecimiento de plantas o microorganismos (Volke y Velasco, 2002). Entre estas técnicas, la más empleada en la remediación de suelos es la fitorremediación.

**Tratamientos físico-químicos.** Este tipo de técnicas de remediación modifican las propiedades químicas y físicas de los agentes contaminantes y de los suelos o matrices ambientales que los contienen con el fin de eliminarlos, transformarlos en compuestos menos tóxicos, o estabilizarlos en el suelo. La principal desventaja de esta técnica de remediación es que los residuos generados en algunos de estos tratamientos en los que el suelo es tratado *ex situ*, deben ser tratados o depositados en vertederos, lo que se traduce en un aumento del costo (Volke y Velasco, 2002). Como ejemplo de tratamientos fisicoquímicos, se encuentra el lavado de suelos y la estabilización.

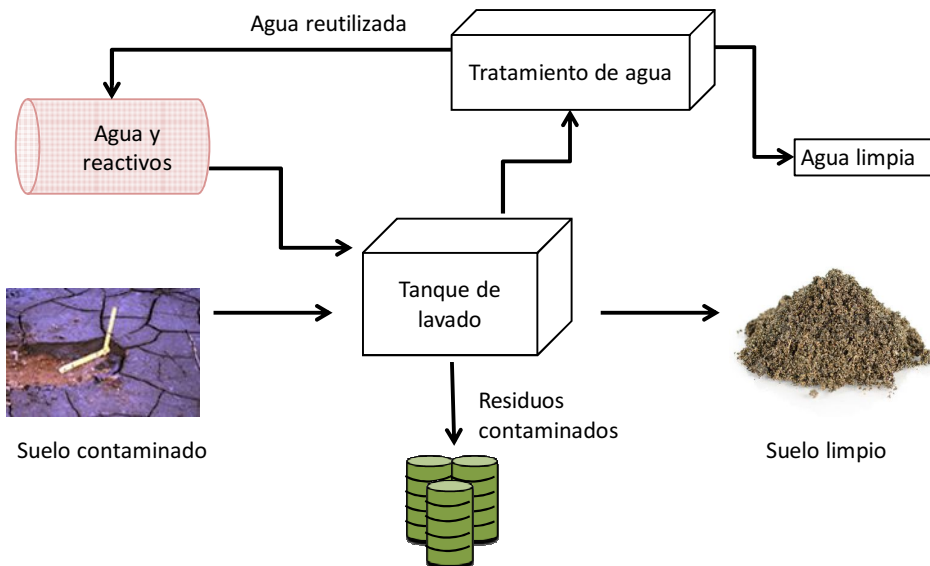
### **1.5.2. Técnicas de remediación**

La elección adecuada de una técnica de remediación es clave para garantizar la eficiencia del proceso de remediación. En este sentido la elección de la estrategia más adecuada dependerá en gran medida del costo que genere la aplicación de la técnica, la localización y tamaño de la zona afectada por el episodio de contaminación y del tipo de contaminación presente en el suelo. Existen muchas técnicas de remediación descritas en la literatura (Khan et al., 2004). A continuación se describen las estrategias de remediación más utilizadas en la actualidad para metales pesados (Mulligan et al., 2001).

### 1.5.2.1. Lavado de suelo

El lavado de suelos es una técnica *ex situ* que consiste en utilizar soluciones acuosas para eliminar los agentes contaminantes. Generalmente se utiliza agua, combinada en algunos casos con algún agente extractante como EDTA, ácidos orgánicos como  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o ácidos inorgánicos como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{HCl}$ . En este tratamiento, es necesario que el suelo sea excavado y trasladado para su tratamiento en tanques de lavado.

En la **Figura 1.13**, se muestra un esquema del procedimiento de lavado de suelos. En primer lugar, es necesario extraer el suelo para tratarlo, posteriormente debe ser tamizado para retirar las partículas de gran tamaño y añadir las soluciones de lavado. La suspensión resultante es centrifugada para separar el limo y las arcillas de la fracción más gruesa. La solución de lavado debe ser trasladada a una planta de tratamiento de agua para la eliminación del contaminante. Las partículas de gran tamaño se pueden tratar mediante otras técnicas de remediación como la incineración o ser depositadas en vertederos.



**Figura 1.13.** Diagrama de lavado de suelos adaptado de Meuser (2013).

Finalmente, todas las fracciones deben ser analizadas para determinar si el agente contaminante se ha eliminado o ha visto disminuida su concentración convenientemente. Los residuos en los cuales no se puede eliminar el agente contaminante son trasladados para ser depositados en vertederos (Meuser, 2013). Entre las limitaciones del lavado de suelos, es importante considerar que las soluciones utilizadas pueden alterar las propiedades del suelo y el aumento del costo debido al traslado a vertedero de los residuos generados.

### **1.5.2.2. Técnicas electroquímicas**

Las técnicas electroquímicas se basan en la aplicación de una corriente eléctrica continua a través de electrodos incorporados en el suelo (*in situ*), lo que provoca una migración de diferentes compuestos presentes en la solución de suelo hacia los electrodos, en los cuales son concentrados y posteriormente extraídos (Van Cauwenberghe, 1997; Paillat et al., 2000). Los procesos de migración se deben a mecanismos de electromigración (movimiento de especies cargadas hacia el electrodo de signo contrario, a través de un electrolito transportador), electroósmosis (transporte de especies cargadas y no cargadas mediante el flujo neto de agua inducido por el campo eléctrico) y difusión (transporte de compuestos debido al gradiente de concentración). Su principal limitación es el contenido de humedad del emplazamiento contaminado (sólo funciona con una humedad superior al 10%), los valores extremos de pH, la variación de la conductividad eléctrica y el elevado costo energético (Volke y Velasco, 2002).

### **1.5.2.3. Fitorremediación**

La biorremediación es una estrategia de remediación de bajo costo, bastante efectiva y sostenible para disminuir los efectos de los contaminantes en suelos. Entre las técnicas de biorremediación, la fitorremediación es una de las estrategias más utilizadas y su principal ventaja es que se lleva a cabo con una mínima alteración del medio ambiente (Khan et al., 2004; Ruttens et al., 2006).



La fitorremediación es una técnica *in situ* ampliamente empleada en el tratamiento de suelos contaminados. Se basa en la utilización de plantas para eliminar, reducir, transformar, degradar o volatilizar los contaminantes a través de procesos biológicos (Kelley et al., 2000). Los mecanismos implicados en la remediación de suelos mediante fitorremediación incluyen fitovolatilización, fitoestabilización, fitodegradación y fitoextracción (Ghosh y Singh, 2005). A continuación se describen los mecanismos de fitoremediación más importantes en la remediación de suelos contaminados con metales pesados.

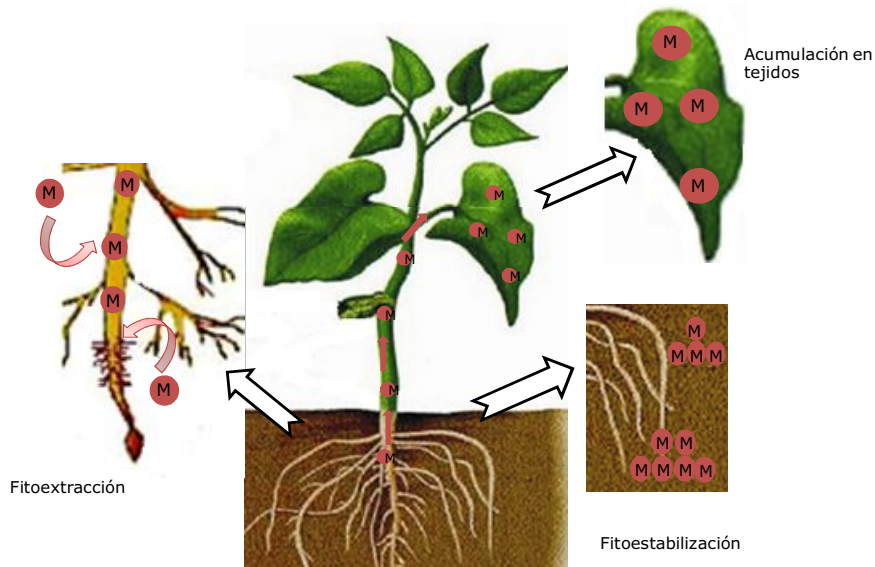
### **Fitoestabilización**

La fitoestabilización involucra la utilización de plantas que minimizan la movilidad de los metales pesados. Estas plantas son capaces de modificar las propiedades edáficas y microbiológicas de los suelos, con lo cual los metales pueden ser acumulados en la raíz, concentrados en la rizosfera o asociarse con complejos metálicos de baja movilidad, como se observa en la **Figura 1.14**. Entre las plantas más utilizadas en esta técnica se encuentran el vetiver (*Vetiveria zizanioides*), *Thysanolaena maxima* y el neneo (*Mullinum spinosum*) (Garbisu et al., 2007; Meeinkuirt et al., 2013).

### **Fitoextracción**

La fitoextracción se basa en la utilización de plantas para absorber y acumular los contaminantes en sus tejidos. Esta técnica es empleada para extraer contaminantes que no pueden ser degradados. En el caso de su aplicación a suelos contaminados por metales, se utilizan plantas hiperacumuladoras, capaces de generar una elevada biomasa en un período de tiempo corto (Padmavathiamma y Li, 2007). Entre las plantas utilizadas comúnmente para descontaminar suelos se encuentran el vetiver (*Vetiveria zizanioides*), mijo (*Pennisetum glaucum*), mostaza india (*Brassica juncea*) y girasol (*Helianthus annuus*) (Elekes, 2014). La fitoextracción también puede ser mejorada mediante la utilización de agentes quelantes como el EDTA, los cuales aumentan la movilidad de los metales en el suelo y permiten que estén disponibles para la captación por las plantas (Chen et al., 2004).

Posteriormente al tratamiento de fitoremediación, las plantas son cortadas e incineradas para luego depositar sus cenizas en vertederos, lo cual puede aumentar el costo de su aplicación.



**Figura 1.14.** Fitorremediación de suelos (adaptado de Kabata-Pendias, 2011).

Si bien la fitorremediación es útil para tratar grandes superficies de terreno, esta técnica presenta algunas desventajas, como la limitación en la profundidad de la superficie a tratar, que depende del tamaño de las raíces de las plantas empleadas (EPA, 2006).

#### **1.5.2.4. Estabilización por adición de materiales**

Esta técnica de remediación consiste en mezclar el suelo contaminado con materiales (enmiendas) para disminuir la solubilidad o movilidad del contaminante (Kumpiene, 2010). Adriano et al. (2004) han propuesto un nuevo término para este tipo de técnica de remediación: "remediación natural asistida", bajo este nombre los autores incluyen la adición de materiales de bajo costo que son capaces de acelerar la inmovilización de metales en suelos a través de procesos de adsorción, precipitación, reacciones redox y complejación, disminuyendo de esta manera la disponibilidad y movilidad de los contaminantes. La elección de las enmiendas que son adicionadas en la estabilización de suelos debe considerar algunas propiedades como, por

ejemplo, la capacidad de aumentar la sorción del contaminante mediante la complejación o coprecipitación de éstos en la mezcla suelo+material resultante, y así disminuir su movilidad (Mulligan et al., 2001; Kumpiene, 2010). Las propiedades de los suelos contaminados y la presencia de contaminación multi-metálica en el emplazamiento pueden dificultar la elección de las enmiendas a ser utilizadas en la remediación de suelos. Es por esta razón que muchas veces se recomienda la utilización de más de un tipo de material para mejorar el proceso de remediación (Kumpiene et al., 2008). Otro factor importante a considerar es la afinidad que presentan los metales por determinadas partículas del suelo, lo cual conlleva a realizar estudios de determinación de la afinidad de los contaminantes sobre las diferentes fracciones del suelo (Kumpiene et al., 2008).

La elección del tipo y dosis de material a utilizar en la remediación de suelos es clave en su eficiencia. Esta elección se basará en la naturaleza de la contaminación, el efecto que puede causar en el suelo la composición química del material elegido, su coste, disponibilidad y facilidad de aplicación al suelo (Gadepalle et al., 2007; Mench et al., 2007). En general, las dosis utilizadas de estos materiales en diversos estudios no superan el 10 % (Carter et al., 2009; Xu et al., 2012; Beesley et al., 2014).

Debido al importante incremento de la generación de residuos producidos por el creciente desarrollo industrial y a la necesidad de racionalizar su almacenamiento en vertederos y disminuir su impacto ambiental, la utilización de estos residuos en la remediación de suelos contaminados es un tema de creciente interés tanto económico como científico. En este sentido, diferentes tipos de materiales se han utilizado para inmovilizar metales pesados en suelos contaminados, como por ejemplo, materiales fosfatados, arcillas, carbonatos, óxidos, residuos orgánicos y subproductos industriales (Kumpiene et al., 2008; Farrell y Jones, 2010; Soler-Rovira et al., 2010; González-Núñez et al., 2012; Tang et al., 2014).

En relación a lo descrito anteriormente, se ha observado que la adición de materiales fosfatados como enmiendas disminuye la movilidad del Pb a través de mecanismos de precipitación. Otras enmiendas basadas en óxidos de Fe,

carbonatos y arcillas promueven la inmovilización de Cu mediante la formación de hidróxidos de Cu o precipitándolo como carbonato, además de influir en los procesos de intercambio catiónico y la formación de complejos en la superficie de óxidos de Fe y Mn (Kumpiene et al., 2008). Otros materiales empleados, como los lodos generados en la industria azucarera (mayoritariamente  $\text{CaCO}_3$ ), que poseen un pH fuertemente alcalino y elevada capacidad tamponadora han sido utilizados en la remediación de metales pesados en suelos. La inmovilización producto del uso de esta enmienda radica en el aumento del pH de la mezcla resultante (Alvarenga et al., 2008). Estudios relacionados con materiales de origen orgánico se describen en la sección 1.5.3.4.

### **1.5.3. Uso de materiales orgánicos como enmiendas para inmovilizar metales pesados en suelos**

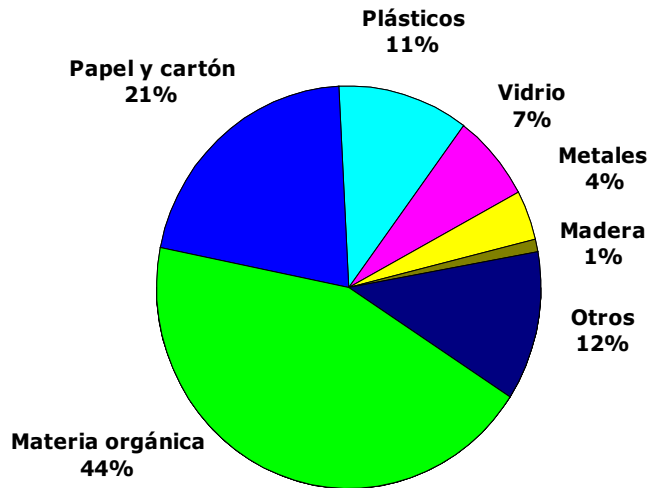
En la actualidad, se busca la revalorización de residuos industriales y urbanos, especialmente los de marcado carácter orgánico, a través de su inclusión en ciclos de valorización tal como su uso como fertilizantes en suelos agrícolas o como enmiendas en suelos contaminados. La presente tesis pretende contribuir a evaluar la potencialidad de esta última estrategia.

#### **1.5.3.1. Residuos orgánicos**

Hasta el año 2010, los residuos orgánicos son definidos como *“todos aquellos residuos que, en condiciones de vertido, pueden descomponerse de forma aerobia o anaerobia, tales como residuos de alimentos y de jardín, el papel y el cartón”* (BOE, 2002). En el marco de la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, este concepto fue redefinido como biorresiduos, los cuales son *“residuos biodegradables de jardines y parques, residuos alimenticios y de cocina procedentes de hogares, restaurantes, servicios de restauración colectiva y establecimientos de venta al por menor; así como, residuos comparables procedentes de plantas de procesado de alimentos”* (BOE, 2011). El sector primario genera grandes volúmenes de residuos que son caracterizados por su elevado contenido de celulosa, carbono y nitrógeno (Bernal y Gondar, 2007), tales como los desechos agrícolas y

ganaderos, los restos de poda y de cosechas y el estiércol. El sector secundario produce también una gran cantidad de residuos orgánicos, en especial la agroindustria (vitivinícola, cervecera, azucarera, producción de aceite de oliva, etc.) y la industria textil (Bernal y Gondar, 2007). Finalmente, el sector terciario genera de forma significativa residuos urbanos y lodos provenientes de la depuración de aguas residuales, además de restos de material vegetal provenientes del mantenimiento del paisaje urbano (Perez Murcia y Moreno Caselles, 2007).

En España, la mitad de los componentes del total de residuos urbanos generados corresponde a materia orgánica, como se muestra en la **Figura 1.15**. Considerando la composición de los residuos urbanos generados tanto en España como en la Comunidad Europea, las legislaciones han evolucionado hacia la mejora de la gestión de este tipo de residuos, estableciendo sistemas de recolección selectiva y reciclaje, y limitando su disposición en vertederos (CEC, 1975; CEC, 1991; BOE, 1998). Más allá de las estrategias de gestión de residuos y reciclaje, los residuos orgánicos pueden ser reutilizados con fines diversos, siendo la aplicación a suelos agrícolas uno de los usos más frecuentes. La incorporación al suelo de la materia orgánica proveniente de estos residuos mejora las propiedades físicas de los suelos agrícolas debido a la formación y mantenimiento de los agregados del suelo, a causa de la generación de complejos húmico-arcillosos, con lo cual aumenta la estabilidad estructural de los suelos y su capacidad de retención de agua (Kemper y Rosenau, 1986; Leroy et al., 2008). Además, mejora propiedades químicas como la CEC, gracias a los grupos funcionales de la materia orgánica, su capacidad tamponadora (Costa et al., 1991), y propiedades biológicas, conducentes a un aumento de la fertilidad al activarse el metabolismo microbiano (Bulluck et al., 2002).



**Figura 1.15.** Proporción de componentes de residuos sólidos urbanos según el Plan nacional de Residuos Urbanos (PNRU) 2000-2006.

### 1.5.3.2. Compost

A pesar de todos los aspectos positivos que conlleva la incorporación de residuos orgánicos en los suelos, hay que considerar las desventajas que produce la utilización de un material no estabilizado. El aumento de la actividad de microorganismos genera productos fitotóxicos, como el amoníaco y ácidos orgánicos, y la introducción de agentes patógenos y compuestos orgánicos dañinos, lo cual comporta un riesgo de contaminación de los cursos de agua (Goss et al., 2013). El compostaje de los residuos orgánicos puede reducir el volumen de material generado así como también disminuir significativamente las desventajas antes mencionadas, además de optimizar la calidad del material obtenido, conservando su contenido de nutrientes.

El compostaje es un proceso biooxidativo controlado de un sustrato orgánico heterogéneo sólido, mediante el cual se obtiene un material orgánico estabilizado (compost) a partir de materia orgánica en descomposición. El compostaje se inicia con una fase mesófila, en la cual los microorganismos presentes en los residuos se multiplican y degradan azúcares, lípidos, proteínas, etc. En esta fase la temperatura del sustrato aumenta hasta 30-40°C. La segunda fase del proceso de compostaje comprende una etapa

termogénica, en la cual la temperatura aumenta alcanzando los 70°C, que permite maximizar el proceso de higienización, evitando de esta manera la proliferación y diseminación de patógenos en el compostaje. Cuando la temperatura del material ha disminuido por debajo de los 50°C, comienza la fase final del compostaje o etapa de maduración. Durante la maduración se produce un aumento de la biomasa microbiana (bacterias y hongos) y lombrices y de esta etapa resulta una materia orgánica estabilizada y con elevado contenido de minerales (Zucconi y De Bertoldi, 1987).

Durante el proceso de compostaje de los residuos orgánicos se producen grandes cambios fisicoquímicos en la materia orgánica de partida (Senesi, 1989):

Descenso en la proporción C/N, debido al consumo de carbono producto de la actividad microbiana.

Estabilización del pH. En la primera fase del compostaje el pH del material disminuye debido a la liberación de ácidos orgánicos y su degradación producto del metabolismo microbiano y producción de CO<sub>2</sub>. Posteriormente, el pH aumenta a consecuencia de la liberación de amoníaco producida por la degradación de las aminas procedentes de las proteínas presentes en la materia orgánica.

Aumento de la CEC, debido a la generación de materiales con un alto grado de polimerización, como ácidos húmicos y fúlvicos.

Además de los cambios anteriormente mencionados, se produce una disminución en el peso y volumen del material original, lo cual es beneficioso desde el punto de vista de la gestión de residuos (Climent et al., 1996).

Los materiales compostados tienen gran valor agronómico por su contenido en nutrientes y materia orgánica. Las características del compost lo sitúan como un material versátil que puede utilizarse como acondicionador del suelo o fertilizante para la agricultura (Perez Murcia y Moreno Caselles, 2007).

### **1.5.3.3. Biochars**

El biochar es un material sólido que es producido por pirólisis de biomasa (madera, estiércol, restos de poda, forraje, cáscaras, etc.) a temperaturas relativamente bajas ( $300^{\circ}\text{C} \leq t \leq 700^{\circ}\text{C}$ ) y en condiciones de ausencia total o concentración reducida de oxígeno (Lehmann y Joseph, 2009). La adición del producto obtenido en el proceso de pirólisis al suelo mejora las funciones de éstos y contribuye de manera importante a reducir las emisiones de biomasa que de otro modo se degradarían naturalmente a gases de efecto invernadero (Lehmann et al., 2006; Lehmann y Joseph, 2009). El biochar, además tiene el valor añadido de poder almacenar carbono de forma apreciable y, debido a su estructura altamente porosa, puede contribuir a la mejora de la calidad del suelo mediante el aumento de la retención de agua y nutrientes. Así, el uso de biochar se puede considerar una estrategia sencilla y prometedora para combatir el cambio climático.

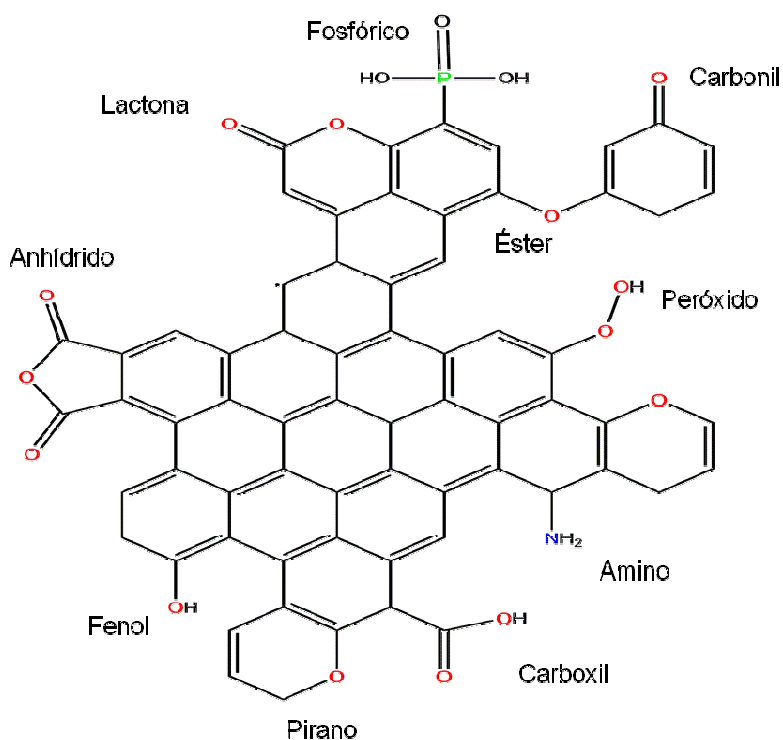
Las características fisicoquímicas de los biochars dependen no sólo de las características de los sustratos de partida sino también de las condiciones de pirólisis. Este proceso tiene una duración variable en función de la temperatura utilizada (Mohan et al., 2006). La pirólisis rápida es utilizada para producir biocombustible a partir de biomasa, mientras que la pirólisis lenta e intermedia favorece la producción de biochar. En estos dos procesos, el tiempo de residencia de la biomasa en el reactor puede ser de horas a días (Mohan et al., 2006).

Durante la pirólisis de la biomasa, la materia orgánica experimenta descomposición térmica, liberando gases y compuestos volátiles. Además, se producen cambios significativos en su estructura, que se vuelve fuertemente aromática, pudiendo adoptar estructuras planas de tipo grafito (Schmidt y Noack, 2000). Debido a su estructura recalcitrante, los biochar son muy resistentes a procesos de oxidación química y térmica y fotooxidación (Skjemstad et al., 1996). Los biochar producidos a temperaturas elevadas ( $500^{\circ}\text{C} < t < 700^{\circ}\text{C}$ ) contienen alrededor de 90% de carbono en su composición, un bajo contenido de hidrogeno y oxígeno y presentan superficies específicas superiores a  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Chun et al., 2004; Chen et al., 2008; Keiluweit et al.,



2010). La disminución del porcentaje de hidrógeno y oxígeno con la temperatura de pirólisis genera una disminución en las proporciones H/C y O/C, lo cual es utilizado como indicativo del elevado grado de aromaticidad de estos materiales (Chen et al., 2008). Por el contrario, los biochar producidos a temperaturas entre 300°C y 400°C contienen un menor porcentaje de carbono y un mayor contenido de hidrogeno y oxígeno.

Los procesos de ruptura y formación de enlaces que ocurren durante el proceso de producción de biochar generan diferentes grupos funcionales en la superficies de estos materiales, como por ejemplo, grupos carboxilo, carbonilo, fenol, amino éster, etc., como se ilustra en la **Figura 1.16**. Estas funcionalidades explican la capacidad de los biochar para interactuar con distintos compuestos orgánicos e inorgánicos y sus propiedades ácido-base (Uchimiya et al., 2011). En función del pH del medio, la superficie de un biochar ostentará una carga de positiva o negativa, lo que induce cambios en su hidrofobicidad y polaridad.



**Figura 1.16.** Representación de las funcionalidades orgánicas presentes en biochar.

El biochar ha sido ampliamente utilizado en la agricultura, ya que su incorporación en el suelo favorece el aumento del pH y de la disponibilidad de nutrientes para las plantas, aumenta la CEC del suelo y promueve procesos que mejoran la estructura del suelo y su capacidad de almacenamiento de agua (Glaser et al., 2000; Fowles, 2007; Basso et al., 2013).

A pesar de todos los beneficios que puede producir la incorporación de biochar en un suelo, es importante tener en cuenta que los biochars pueden contener sustancias contaminantes como metales traza y compuestos orgánicos tóxicos. La presencia de estas especies depende fuertemente de los materiales de partida (Lehmann et al., 2006; Maraseni, 2010). Varios investigadores han determinado la presencia de metales pesados como Cd, Cr, Cu, Mn, Pb y Zn en biochars, aunque en bajas concentraciones lixiviables (Hossain et al., 2011). Por lo tanto, éste es un aspecto a evaluar antes de plantear su utilización para la remediación de suelos contaminados.

#### **1.5.3.4. Aplicaciones ambientales de residuos orgánicos, composts y biochars**

Las propiedades fisicoquímicas que presentan los residuos orgánicos, composts y biochars hacen que sean materiales a considerar no sólo para su adición a suelos agrícolas sino también como enmiendas en estrategias de remediación de aguas y suelos. La utilización de estos materiales en la remediación de suelos contaminados tienen como objetivo el aumento de la inmovilización de metales pesados a través de procesos de reacciones de adsorción, intercambio catiónico, precipitación o modificando las propiedades de los suelos como el pH y la capacidad tamponadora, con lo cual se disminuye el contenido de metal de la solución de suelo (Clark et al., 2007; Gondar y Bernal, 2009). En esta sección se revisan los principales trabajos sobre el uso potencial de enmiendas de origen orgánico en la remediación de suelos contaminados.

Entre los estudios realizados para evaluar la efectividad de estos materiales para disminuir las concentraciones de metales en solución acuosa se encuentra el realizado por Fiol et al. (2006), en el cual se evaluó la capacidad de un residuo sólido generado por la industria de aceite de oliva para reducir la

concentración de Cd, Cu, Ni y Pb en solución acuosa a través de experimentos de sorción en *batch*. Los resultados mostraron que los porcentajes de sorción para este material superaron el 85% para todos los metales estudiados a valores de pH de la solución de contacto entre 4 y 7. Los autores atribuyeron la capacidad de sorción a mecanismos de complejación e intercambio iónico para Cd, Cu y Zn, mientras que para Ni el mecanismo implicado en la reducción de la concentración de metal en la solución acuosa se asoció principalmente al intercambio iónico.

Minamisawa et al. (2004) evaluaron la capacidad de sorción de Cd y Pb en materiales como quitosano, residuos vegetales (café, diferentes tipos de té y aloe), carbón activado y zeolitas. Los resultados evidenciaron elevadas capacidades de sorción para todos los materiales entre pH 4 y 6,7, en especial para los residuos de café y té, que mostraron porcentajes de sorción sobre el 90% en soluciones acuosas contaminadas con Cd y Pb. Otros estudios, como el realizado por Cao y Harris (2010), demuestran la eficacia de un biochar producido con estiércol para sorber Pb de una solución acuosa, disminuyendo la concentración de Pb desde la solución acuosa en un 93%, el efecto de la enmienda se relacionó con la presencia de fósforo en la estructura del biochar. También se ha evaluado el uso de compost generado en el cultivo de champiñón como biosorbente de metales pesados (Pb, Cd y Cr), mostrando una elevada capacidad de sorción en soluciones acuosas entre pH 4,8 y 7. Los autores atribuyeron la capacidad de sorción de esta enmienda a la capacidad de complejación y a su electronegatividad (Chen et al., 2005).

La adición de materiales de origen orgánico a suelos ha demostrado el potencial de estos materiales para disminuir la disponibilidad de los metales pesados en suelos. En el estudio llevado a cabo por Chen et al. (2010) se determinó la influencia de diferentes dosis (0% hasta un 13%) de compost generado a partir de estiércol sobre un suelo contaminado con Cd. Los resultados obtenidos en este estudio mostraron que la aplicación del compost transformó el Cd soluble a Cd orgánicamente enlazado entre un 50% y 70%, con la consecuente disminución de Cd absorbido por plantas. La disminución de Cd soluble fue asociada al aumento del pH generado tras adición de la enmienda y a la complejación de Cd por la materia orgánica.

Nwachukwu y Pulford (2009) evaluaron la biodisponibilidad de Cu, Pb y Zn en un suelo contaminado tras la adición de diferentes dosis (0%, 1%, 10% y 20%) de compost, turba, residuos de coco y corteza de madera. Los experimentos se llevaron a cabo mediante la incubación de las mezclas (durante 10 semanas) y la determinación de la biodisponibilidad se evaluó mediante extracción con EDTA. Los autores observaron que las concentraciones de metal extraíble con EDTA fueron reducidas significativamente, especialmente cuando las dosis de enmienda fueron elevadas (10% y 20%), hasta el 60% de Pb para el suelo enmendado con residuos de coco y el 67% para el suelo con corteza de madera, atribuido principalmente al aumento del pH de la mezcla tras la adición de las enmiendas. Por otra parte, observaron que la adición de turba aumentó la concentración de Cu y Zn extraíble, lo cual fue atribuido al bajo pH resultante de la mezcla con esta enmienda.

Clemente et al. (2007) evaluaron el efecto de dos enmiendas orgánicas, estiércol y alperujo sobre la disponibilidad de metales en un suelo calcáreo contaminado con Cu, Pb y Zn mediante estudios a escala de campo. Los autores encontraron que el estiércol no modificó las concentraciones de metal extraíble con DTPA, mientras que el alperujo incrementó la solubilidad de los metales debido a la reducción de los óxidos de Mn asociada a la degradación de compuestos fenólicos.

Beesley et al. (2010) investigaron el efecto de un biochar y un compost (con dosis de 14% y 11% respectivamente) sobre la disponibilidad de Cd, Zn y Cu en un suelo. Los resultados obtenidos fueron diferentes entre los metales estudiados, mostrando una reducción en las concentraciones de Cd y Zn en la solución de suelo tras la incorporación de ambas enmiendas orgánicas, siendo significativamente importante la reducción observada tras la adición de biochar (10 veces la concentración de Cd inicial en el suelo), lo cual fue atribuido por los autores al aumento del pH en la mezcla suelo-enmienda. En el caso del Cu, observaron un incremento de más de 30 veces en las concentraciones en solución de suelo después de la adición de ambos materiales, este aumento fue atribuido a la removilización del Cu debido al incremento del carbono orgánico disuelto.

A partir de los estudios anteriores, es posible concluir que los materiales compostados y biochars pueden tener un efecto positivo en la inmovilización de metales pesados, aunque la magnitud del efecto es altamente dependiente del material, metal y suelo enmendado, ya que como se ha visto, los procesos que tienen lugar tras la adición de las enmiendas orgánicas pueden ser muy diferentes. Por otra parte, las enmiendas también podrían aumentar la movilización de metales pesados en el suelo debido al incremento en la concentración de carbono orgánico disuelto, favoreciendo de esta manera la formación de complejos solubles con los metales pesados (Clemente et al., 2007; Khokhotva y Waara, 2010; Beesley et al., 2014).

Considerando las diferentes observaciones entre los resultados que se recogen en la bibliografía y en los parámetros de caracterización de suelos y materiales, es necesario realizar una caracterización exhaustiva de las enmiendas de origen orgánico candidatas a ser utilizadas en la remediación tanto de suelos como de agua, para evaluar la influencia de sus propiedades y los diferentes mecanismos de interacción involucrados en la sorción. Además es de gran importancia evaluar el efecto a largo plazo en el caso de su adición a suelos contaminados, debido a que efectos ambientales y la degradación propia de las enmiendas pueden modificar la disponibilidad de los metales pesados en el suelo.

## 1.6. Referencias

- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. 2<sup>nd</sup> ed. Springer, New York, NY, USA.
- Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J., Bolan, N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup, en: Geoderma. pp. 121–142.
- Alain, M., 2005. Clays. Springer, Berlin, Germany.
- Alloway, B.J., 2013a. Sources of Heavy metals and metalloids in soils, en: Alloway, B.J. (Ed.), Heavy metals in soils. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 11–50.
- Alloway, B.J., 2013b. Heavy metals and metalloids as micronutrients for plants and animals, en: Alloway, B.J. (Ed.), Heavy metals in soils. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 195–210.
- Alvarenga, P., Gonçalves, A.P., Fernandes, R.M., de Varennes, A., Vallini, G., Duarte, E., Cunha-Queda, A.C., 2008. Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using perennial ryegrass. *Sci. Total Environ.* 406, 43–56.
- ARC, 2014. Agència de residus de Catalunya, [http://residus.gencat.cat/es/ambits\\_dactuacio/sols\\_contaminats/nivells\\_generics\\_de\\_referencia\\_ngr/](http://residus.gencat.cat/es/ambits_dactuacio/sols_contaminats/nivells_generics_de_referencia_ngr/)
- ASTM, 2001. ASTM Method D4319-93. Standard test method for distribution ratios by the short-term batch method.
- ASTM, 2014. ASTM D4874 - 95. Standard test method for leaching solid material in a column apparatus.

- Basso, A.S., Miguez, F.E., Laird, D.A., Horton, R., Westgate, M., 2013. Assessing potential of biochar for increasing water-holding capacity of sandy soils. *GCB Bioenergy* 5, 132–143.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 158, 2282–2287.
- Beesley, L., Inneh, O.S., Norton, G.J., Moreno-Jimenez, E., Pardo, T., Clemente, R., Dawson, J., 2014. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. *Environ. Pollut.* 186, 195–202.
- Benedetti, M.F., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1995. Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* 29, 446–457.
- Benedetti, M.F., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1996. Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1805–1813.
- Bernal, M.P., Gondar, M., 2007. Producción y gestión de los residuos orgánicos: situación actual a nivel mundial, comunitario y estatal, en: Moreno Casco, J., Moral Herrero, R. (Eds.), *Compostaje*. Mundi-Prensa, Madrid, pp. 9–42.
- BOE, 1998. Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. España.
- BOE, 2002. Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. España.
- BOE, 2005. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los

criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. España.

BOE, 2011. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. España.

Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B., Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils-to mobilize or to immobilize? *J. Hazard. Mater.* 266, 141–166.

Brümmer, G., Herms, U., 1983. Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils, en: Ulrich, B., J. Pankrath (Eds.), *Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*. Dordrecht, Netherlands, pp. 233–243.

Brus, D.J., Lamé, F.P.J., Nieuwenhuis, R.H., 2009. National baseline survey of soil quality in The Netherlands. *Environ. Pollut.* 157, 2043–2052.

Bulluck, L.R., Brosius, M., Evanylo, G.K., Ristaino, J.B., 2002. Organic and synthetic fertility amendments influence soil microbial, physical and chemical properties on organic and conventional farms. *Appl. Soil Ecol.* 19, 147–160.

Cancès, B., Ponthieu, M., Castrec-Rouelle, M., Aubry, E., Benedetti, M., 2003. Metal ions speciation in a soil and its solution: experimental data and model results. *Geoderma* 113, 341–355.

Cao, X., Harris, W., 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.* 101, 5222–5228.

Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The application of pH(stat) leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *J. Hazard. Mater.* 158, 185–195.



- Carter, C.M., Van der Sloot, H. A., Cooling, D., 2009. pH-dependent extraction of soil and soil amendments to understand the factors controlling element mobility. *Eur. J. Soil Sci.* 60, 622–637.
- CCME, 2014. Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian environmental guidelines and summary tables, <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html?chems=20,71,124,139,229&chapters=4>
- CEC, 1975. Commission of the European Communities, Council Directive 75/442/EEC of 15 July 1975 on waste. *Off. J. Eur. Communities*, EU Commission, Brussels.
- CEC, 1991. Commission of the European Communities, Council Directive 91/156/EEC of 18 March 1991 amending Directive 75/442/EEC on waste. *Off. J. Eur. Communities*, EU Commission, Brussels, Belgium.
- CEN/TS, 2006. CEN/TS 14997. Characterization of waste. Leaching behaviour test. Influence of pH on leaching with continuous pH-control. European Committee of Standardization, Brussels, Belgium.
- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., Hinsinger, P., 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environ. Pollut.* 123, 229–238.
- Chaney, R.L., 2010. Cadmium and Zinc, en: Hooda, P.S. (Ed.), *Trace elements in soils*. John Wiley and Sons, Chichester, U.K., pp. 409–440.
- Chen, Y., Li, X., Shen, Z., 2004. Leaching and uptake of heavy metals by ten different species of plants during an EDTA-assisted phytoextraction process. *Chemosphere* 57, 187–196.
- Chen, G., Zeng, G., Tu, X., Huang, G., Chen, Y., 2005. A novel biosorbent: characterization of the spent mushroom compost and its application for removal of heavy metals. *J. Env. Sci* 17, 756–760.

- Chen, B., Zhou, D., Zhu, L., 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5137–5143.
- Chen, H.S., Huang, Q.Y., Liu, L.N., Cai, P., Liang, W., Li, M., 2010. Poultry manure compost alleviates the phytotoxicity of soil cadmium: Influence on growth of pakchoi (*Brassica chinensis* L.). *Pedosphere* 20, 63–70.
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M.B., Hay, A.G., 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 102, 8877–8784.
- Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C.T., Xing, B., 2004. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4649–4655.
- Clark, G.J., Dodgshun, N., Sale, P.W.G., Tang, C., 2007. Changes in chemical and biological properties of a sodic clay subsoil with addition of organic amendments. *Soil Biol. Biochem.* 39, 2806–2817.
- Clemente, R., Paredes, C., Bernal, M.P., 2007. A field experiment investigating the effects of olive husk and cow manure on heavy metal availability in a contaminated calcareous soil from Murcia (Spain). *Agr. Ecosyst. Env.* 118, 319–326.
- Climent, M.D., Abad, M., Aragón, P., 1996. El compost de residuos sólidos urbanos (RSU). Sus características y aprovechamiento en agricultura. Ediciones y Promociones LAV S.L., Valencia, España.
- Costa, F., García, C., Hernández, T., Polo, A., 1991. Residuos orgánicos urbanos. Manejo y utilización., CSIC-CEBAS. Murcia, España.

- Darbre, P.D., 2006. Metalloestrogens: an emerging class of inorganic xenoestrogens with potential to add to the oestrogenic burden of the human breast. *J. Appl. Toxicol.* 26, 191–197.
- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J., 2004. Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4390–4395.
- Dijkstra, J.J., Van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., 2006. The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Appl. Geochemistry* 21, 335–351.
- DIN, 1995. DIN 19730. Soil quality extraction of trace elements with ammonium nitrate solution. Berlin, Germany.
- Elekes, C.C., 2014. Assessment of Historical Heavy Metal Pollution of Land in the Proximity of Industrial Area of Targoviste, Romania, en: Hernandez Soriano, M.C. (Ed.), *Environmental risk assessment of soil contamination*. InTech, pp. 309–335.
- Elliott, H.A., Huang, C.P., 1981. Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates. *Water Res.* 15, 849–855.
- EPA, 1999. EPA Method 402-R-99-004A. Understanding variation in partition coefficient,  $K_d$ , values. Washington D.C. USA.
- EPA, 2006. EPA Method 542/F-06/013, In situ treatments technologies for contaminated soils. Washington D.C. USA.
- Essington, M.E., 2005. *Soil and Water Chemistry. An integrative approach*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Farrell, M., Jones, D.L., 2010. Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 175, 575–582.

- Feng, M.-H., Shan, X.-Q., Zhang, S.-Z., Wen, B., 2005. Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere* 59, 939–949.
- Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J., 2006. Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. *Sep. Purif. Technol.* 50, 132–140.
- Förstner, U., 1985. Chemical forms and reactivities of metal in sediments, in: Leschber, R., Davis, E.D., Hermite, P.L. (Eds.), *Chemical methods for assessing bioavailable metals in sludges and soil*. Elsevier, London, UK, pp. 1–31.
- Fowles, M., 2007. Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy. *Biomass and Bioenergy* 31, 426–432.
- Gadepalle, V., Ouki, S., Van Herwijnen, R., Hutchings, T., 2007. Immobilization of heavy metals in soil using natural and waste materials for vegetation establishment on contaminated sites. *Soil Sediment Contam.* 16, 233-251.
- Galán, E., Romero, A., 2008. Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía.* 10, 48–60.
- Garbisu, C., Becerril, J.M., Epelde, L., Alkorta, I., 2007. Bioindicadores de la calidad del suelo: herramienta metodológica para la evaluación de la eficacia de un proceso fitorremediador. *Ecosistemas* 16, 44–49.
- Ghosh, M., Singh, S.P., 2005. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of it's by products. *Asian J. Energy Environ.* 6, 214–231.
- Giancoli Barreto, S.R., Nozaki, J., De Oliveira, E., Do Nascimento Filho, V.F., Aragão, P.H., Scarminio, I.S., Barreto, W.J., 2004. Comparison of metal

- analysis in sediments using EDXRF and ICP-OES with the HCl and Tessier extraction methods. *Talanta* 64, 345–354.
- 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.
- Glaser, B., Balashov, E., Haumaier, L., Guggenberger, G., Zech, W., 2000. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Org. Geochem.* 31, 669–678.
- Gondar, D., Bernal, M.P., 2009. Copper binding by olive mill solid waste and its organic matter fractions. *Geoderma* 149, 272–279.
- Gonnelli, C., Renella, G., 2013. Chromium and Nickel, en: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*. Springer, Dordrecht, Netherlands.
- González-Núñez, R., Alba, M.D., Orta, M.M., Vidal, M., Rigol, A., 2012. Remediation of metal-contaminated soils with the addition of materials - part II: leaching tests to evaluate the efficiency of materials in the remediation of contaminated soils. *Chemosphere* 87, 829–837.
- Goss, M.J., Tubeileh, A., Goorahoo, D., 2013. A review of the use of organic amendments and the risk to human health. *Adv. Agron.* 120, 275–379.
- Grimalt, J.O., Ferrer, M., Macpherson, E., 1999. The mine tailing accident in Aznalcollar. *Sci. Total Environ.* 242, 3–11.
- Gustafsson, J.P., 2001. Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the stockholm humic model. *J. Colloid Interface Sci.* 244, 102–112.
- Gustafsson, J.P., Kleja, D.B., 2005. Modeling salt-dependent proton binding by organic soils with the NICA-Donnan and Stockholm Humic models. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5372–5377.

- Hamon, R.E., McLaughlin, M.J., Cozens, G., 2002. Mechanisms of attenuation of metal availability in situ remediation treatments. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3991–3996.
- Hinz, C., 2001. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 99, 225–243.
- Hoffmann, C., Renger, M., 1998. Influence of DOM-quality, DOM-quantity and water regime on the transport of selected heavy metals. *Phys. Chem. Earth* 23, 205–209.
- Hooda, P.S., 2010. Assessing bioavailability of soil trace elements, en: Hooda, P.S. (Ed.), *Trace elements in soils*. John Wiley and Sons, Chichester, U.K., pp. 229–266.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A., Nelson, P.F., 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *J. Environ. Manage.* 92, 223–228.
- Jackson, D.R., Garrett, B.C., Bishop, T.A., 1984. Comparison of batch and column methods for assessing leachability of hazardous waste. *Environ. Sci. Technol.* 18, 668–673.
- Johnson, P.D., Watson, M. A, Brown, J., Jefcoat, I. A, 2002. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (II) from wastewater. *Waste Manag.* 22, 471–480.
- Junta de Andalucía, 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. España.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace elements in soils and plants*, 4<sup>th</sup> ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.

- Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1247–1253.
- Kelley, C., Gaither, K.K., Baca-Spry, A., Cruickshank, B.J., 2000. Incorporation of phytoremediation strategies into the introductory chemistry laboratory. *Chem. Educ.* 5, 140–143.
- Kemper, W.D., Rosenau, R.C., 1986. Aggregate stability and size distribution, en: Klute, A. (Ed.), *Method of Soil Analysis. Part I.* ASA and SSSA, Madison, WI. USA.
- Khan, F.I., Husain, T., Hejazi, R., 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *J. Environ. Manage.* 71, 95–122.
- Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y.M., Huang, Y.Z., Zhu, Y.G., 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environ. Pollut.* 152, 686–692.
- Khokhotva, O., Waara, S., 2010. The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-treated pine bark. *J. Hazard. Mater.* 173, 689–696.
- Kinniburgh, D.G., Milne, C.J., Benedetti, M.F., Pinheiro, J.P., Filius, J., Koopal, L.K., Van Riemsdijk, W.H., 1996. Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1687–1698.
- Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F., Avena, M.J., 1999. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 151, 147–166.

- Koopal, L.K., van Riemsdijk, W.H., de Wit, J.C.M., Benedetti, M.F., 1994. Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 166, 51–60.
- Koopal, L.K., van Riemsdijk, W.H., Kinniburgh, D.G., 2001. Humic matter and contaminants. General aspects and modeling metal ion binding. *Pure Appl. Chem.* 73, 2005–2016.
- Koopal, L.K., Saito, T., Pinheiro, J.P., Riemsdijk, W.H. Van, 2005. Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA–Donnan model. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 265, 40–54.
- Kosson, D.S., Van der Sloot, H. A., Sanchez, F., Garrabrants, A.C., 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environ. Eng. Sci.* 19, 159–204.
- Krishnani, K.K., Meng, X., Christodoulatos, C., Boddu, V.M., 2008. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J. Hazard. Mater.* 153, 1222–1234.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments a review. *Waste Manag.* 28, 215–225.
- Kumpiene, J., 2010. Trace element immobilization in soil using amendments, in: Hooda, P.S. (Ed.), *Trace elements in soils*. John Wiley & Sons, Chichester, U.K., pp. 353–380.
- Lee, S.Z., Allen, H.E., Huang, C.P., Sparks, D.L., Sanders, P.F., Peijnenburg, W.J.G.M., 1996. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3418–3424.
- Lehmann, J., Gaunt, J., Rondon, M., 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems a review. *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang.* 11, 395–419.
- Lehmann, J., Joseph, S., 2009. Biochar for Environmental Management: An Introduction, in: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for*



- environmental management: Science and Technology. Earthscan Ltd, London, pp. 1–12.
- Leroy, B.L.M., Herath, H.M.S.K., Sleutel, S., De Neve, S., Gabriels, D., Reheul, D., Moens, M., 2008. The quality of exogenous organic matter: short-term effects on soil physical properties and soil organic matter fractions. *Soil Use Manag.* 24, 139–147.
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochemistry* 22, 249–275.
- López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rauret, G., Lachica, M., Barahona, E., Gomez, A., Ure, A.M., Muntau, H., Quevauviller, P., 2002. Extraction procedures for soil analysis, en: Quevauviller, P. (Ed.), *Methodologies for soil and sediments fractionation studies*. Royal Society of Chemistry, pp. 28–65.
- Ma, Y., Hooda, P.S., 2010. Chromium, Nickel and Cobalt, en: Hooda, P.S. (Ed.), *Trace elements in soils*. John Wiley and Sons, Chichester, U.K., pp. 461–480.
- Macdonald, J.A., 2000. Peer reviewed: evaluating natural attenuation for groundwater cleanup. *Environ. Sci. Technol.* 34, 346A–53A.
- Maraseni, T.N., 2010. Biochar: maximising the benefits. *Int. J. Environ. Stud.* 67, 319–327.
- Martínez, C.E., McBride, M.B., 1998. Solubility of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* 32, 743–748.
- Mayes, W.M., Jarvis, A.P., Burke, I.T., Walton, M., Feigl, V., Klebercz, O., Gruiz, K., 2011. Dispersal and attenuation of trace contaminants downstream of the Ajka bauxite residue (red mud) depository failure, Hungary. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5147–5155.

- McBride, M.B., 1994. Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York. USA.
- McLean, J.E., Bledsoe, B.E., 1992. Ground water issue: Behavior of metals in soils. USEPA Ground Water Issue, EPA 540-S-92-018, Washington D.C. USA.
- Meeinkuirt, W., Kruatrachue, M., Tanhan, P., Chaiyarat, R., Pokethitiyook, P., 2013. Phytostabilization potential of Pb mine tailings by two grass species, *Thysanolaena maxima* and *Vetiveria zizanioides*. *Water Air Soil Pollut.* 224, 1750-1762.
- Mench, M., Vangronsveld, J., Lepp, N., Ruttens, A., Bleeker, P., Geebelen, W., 2007. Use of soil amendments to attenuate trace element exposure: sustainability, side effects, and failures, en: Hamon, R., McLaughlin, M., Lombi, E. (Eds.), *Natural attenuation of trace element availability in soils*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA, pp. 197-228.
- Mertens, J., Smolders, E., 2013. Zinc, en: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 465-496.
- Meuser, H., 2013. *Soil remediation and rehabilitation: treatment of contaminated and disturbed land*. Springer+Business Media, Dordrecht, Netherlands.
- Minamisawa, M., Minamisawa, H., Yoshida, S., Takai, N., 2004. Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials. *J. Agric. Food Chem.* 52, 5606-5611.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of wood / biomass for bio-oil : a critical review. *Energy & Fuels* 20, 848-889.
- Moreno, N., Querol, X., Ayora, C., Pereira, C.F., Janssen-Jurkovicová, M., 2001. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3526-3534.

- Müllerová, H., Kruml, O., Vybíhal, K., Zeman, J., Müller, P., 2003. Adsorption of copper and cadmium from aqueous solution by various types of sediments under static and dynamic conditions. *Bull. Geosci.* 78, 169–178.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.* 60, 193–207.
- NEPC, 1999. National Environment Protection (Assessment of Site Contamination) Measure – Schedule B(1) Guideline on investigation levels for soil and groundwater, [http://www.epa.sa.gov.au/environmental\\_info/site\\_contamination/assessment\\_and\\_remediation/nepm\\_assessment](http://www.epa.sa.gov.au/environmental_info/site_contamination/assessment_and_remediation/nepm_assessment)
- Novozamsky, I., Lexmond, T.M., Houba, V.J.G., 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 47–58.
- Nwachukwu, O.I., Pulford, I.D., 2008. Comparative effectiveness of selected adsorbant materials as potential amendments for the remediation of lead-, copper- and zinc-contaminated soil. *Soil Use Manag.* 24, 199–207.
- Nwachukwu, O.I., Pulford, I.D., 2009. Soil metal immobilization and ryegrass uptake of lead, copper and zinc as affected by application of organic materials as soil amendments in a short-term greenhouse trial. *Soil Use Manag.* 25, 159–167.
- OECD, 2000. OECD Guideline 106. Guideline for the testing of chemicals: Adsorption-desorption using a batch equilibrium method.
- Oorts, K., 2013. Copper, en: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 335–366.

- Osman, K.T., 2014. Soil degradation, conservation and remediation. Springer, Dordrecht, Netherlands.
- Padmavathiamma, P.K., Li, L.Y., 2007. Phytoremediation technology: hyper-accumulation metals in plants. *Water Air Soil Pollut.* 184, 105–126.
- Paillat, T., Moreau, E., Grimaud, P.O., Touchard, G., 2000. Electrokinetic phenomena in porous media applied to soil decontamination. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 7, 693–704.
- Pan, J., Plant, J. a, Voulvoulis, N., Oates, C.J., Ihlenfeld, C., 2010. Cadmium levels in Europe: implications for human health. *Environ. Geochem. Health* 32, 1–12.
- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Yigini, Y., Montanarella, L., 2013. Contaminated sites in Europe: review of the current situation based on data collected through a European network. *J. Environ. Public Health* 2013, 1–11.
- Paz-Ferreiro, J., Lu, H., Fu, S., Méndez, A., Gascó, G., 2014. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. *Solid Earth* 5, 65–75.
- Perez Murcia, M.D., Moreno Caselles, J., 2007. Residuos urbanos, en: Moreno Casco, J., Moral Herrero, R. (Eds.), *Compostaje*. Mundi-Prensa, Madrid, pp. 467–488.
- Pickering, W.F., 1986. Metal ion speciation, soils and sediments (a review). *Ore Geol. Rev.* 1, 83–146.
- Plaza, C., Brunetti, G., Senesi, N., Polo, A., 2005. Proton binding to humic acids from organic amendments and amended soils by the NICA-Donnan model. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6692–6697.

- Porta, J., López-Acebedo, M., Roquero, C., 2003. Edafología para la agricultura y el medio ambiente, 3<sup>ra</sup> ed. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, España.
- Pueyo, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G., 2004. Assessment of CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Anal. Chim. Acta* 504, 217–226.
- Qin, F., Shan, X., Wei, B., 2004. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. *Chemosphere* 57, 253–263.
- Quevauviller, P., 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *TrAC Trends Anal. Chem.* 17, 289–298.
- Razo, I., Carrizalez, L., Castro, J., Díaz-barriga, F., Monroy, M., 2004. Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climatening area in Mexico. *Water. Air. Soil Pollut.* 152, 129–152.
- Ruttens, a, Colpaert, J. V, Mench, M., Boisson, J., Carleer, R., Vangronsveld, J., 2006. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching. *Environ. Pollut.* 144, 533–539.
- Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, M.W., 2005. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J. Hazard. Mater.* 117, 65–73.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., 2002. Comparison of leaching tests for the study of trace metals remobilisation in soils and sediments. *J. Environ. Monit.* 4, 1003–1009.
- Salomons, W., Förstner, U., 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. *Environ. Technol. Lett.* 1, 506–517.

- Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M., 2006. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. *Environ. Pollut.* 140, 322–339.
- Satarug, S., Garrett, S.H., Sens, M.A., Sens, D.A., 2010. Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. *Environ. Health Perspect.* 118, 182–190.
- Sauvé, S., McBride, M.B., Norvell, W.A., Hendershot, W.H., 1997. Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: effects of copper level, pH and organic matter. *Water Air Soil Pollut.* 100, 133–149.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1125–1131.
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochem. Cycles* 14, 777–793.
- Schulten, H., Schnitzer, M., 1993. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* 80, 29–30.
- Selim, H.M., 1992. Modeling the transport and retention of inorganics in soils. *Adv. Agron.* 47, 331–384.
- Selim, H.M., Zhang, H., 2012. Modeling approaches of competitive sorption and transport of trace metals and metalloids in soils: a review. *J. Environ. Qual.* 42, 640–653.
- Senesi, N., 1989. Composted materials as organic fertilizers. *Sci. Total Environ.* 81-82, 521–542.
- Sips, R., 1948. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys* 16, 490–495.

- Skjemstad, J., Clarke, P., Taylor, J., Oades, J., McClure, S., 1996. The chemistry and nature of protected carbon in soil. *Aust. J. Soil Res.* 34, 251–271.
- Smolders, E., Mertens, J., 2013. Cadmium, en: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 283–312.
- Soler-Rovira, P., Madejón, E., Madejón, P., Plaza, C., 2010. In situ remediation of metal-contaminated soils with organic amendments: role of humic acids in copper bioavailability. *Chemosphere* 79, 844–849.
- Spain, A., Alm, E., 2003. Implications of microbial heavy metal tolerance in the environment. *Reviews in Undergraduate Res.* 2, 1–6.
- Sparks, D., 2003. *Environmental soil chemistry*, 2nd ed. Academic Press, San Diego, USA.
- Sposito, G., 1980. Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 652–654.
- Sposito, G., 2008. *The chemistry of soils*, 2<sup>nd</sup> ed. Oxford University Press, New York, USA.
- Steinnes, E., 2013. Lead, en: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 395–410.
- Stevenson, F.J., Ardakani, M.S., 1972. Organic matter reaction involving micronutrients in soils, en: Mortvedt, J.J., Giodano, P.M., Lindsay, L.W. (Eds.), *Micronutrients in agriculture*. Soil Science Society of America, Madison, pp. 79–114.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley and Sons, New York, USA.

- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. 3<sup>rd</sup> ed. Wiley. New York, USA.
- Stumm, W., 1992. Chemistry of the solid-water interphase: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. Wiley, New York, USA.
- Tack, F.M.G., 2010. Trace elements: general soil chemistry, principles and processes, in: Hooda, P. (Ed.), Trace elements in soils. John Wiley & Sons, Chichester, U.K., pp. 9–37.
- Tang, X., Li, X., Liu, X., Hashmi, M.Z., Xu, J., Brookes, P.C., 2014. Effects of inorganic and organic amendments on the uptake of lead and trace elements by *Brassica chinensis* grown in an acidic red soil. *Chemosphere* 119C, 177–183.
- Tarcan, G., Akıncı, G., Danişman, M.A., 2010. Assessment of the pollution from tannery effluents upon waters and soils in and around Kula Vicinity, Turkey. *Water Air Soil Pollut.* 213, 199–210.
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851.
- Tipping, E., Hurley, M., 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3627–3641.
- Tipping, E., 1998. Humic ion-binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochemistry* 4, 3–47.
- Tong, X.J., Li, J.Y., Yuan, J.H., Xu, R.K., 2011. Adsorption of Cu (II) by biochars generated from three crop straws. *Chem. Eng. J.* 172, 828–834.



- Uchimiya, M., Klasson, K.T., Wartelle, L.H., Lima, I.M., 2011. Influence of soil properties on heavy metal sequestration by biochar amendment: 1. Copper sorption isotherms and the release of cations. *Chemosphere* 82, 1431–1437.
- Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135–151.
- Van Cauwenberghe, L., 1997. *Electrokinetics. Technol. Eval. reports TO-97-03. GWRTAC. USA.*
- Van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., Hjelmar, O., 1996. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Sci. Total Environ.* 178, 111–126.
- Van Holde, K.E., 1985. *Physical Biochemistry. Prentice Hall, New Jersey, USA.*
- Van Liedekerke, M., Prokop, G., Rabl-Berger, S., Kibblewhite, M., Louwagie, G., 2014. *Progress in the management of Contaminated Sites in Europe. Luxemburg.*
- Volke, T., Velasco, J, A., 2002. *Tecnologías de remediación para suelos contaminados. Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT), México D.F.*
- Xiong, J., Koopal, L.K., Tan, W., Fang, L., Wang, M., Zhao, W., Liu, F., Zhang, J., Weng, L., 2013. Lead binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and XAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11634–42.

- Xu, T., Lou, L., Luo, L., Cao, R., Duan, D., Chen, Y., 2012. Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. *Sci. Total Environ.* 414, 727–731.
- Young, S.D., 2013. Chemistry of heavy metals and metalloids in soils, en: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy metals in soils*. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 51–96.
- Zevenhoven, R., Kilpinen, P., 2001. Trace elements, alkali metals, en: *Control of pollutants in flue Gases and fuel Gases*. Helsinki University of Technology, Espoo.
- Zucconi, F., De Bertoldi, M., 1987. Compost specifications for the production and characterization of compost from municipal solid waste. en: De Bertoldi, M., Ferranti, M.P., L'Hermite, P., Zucconi, F. (Eds.), *Compost: production, quality and use*. Elsevier, London, UK, pp. 30–50.

## **Capítulo 2.**

# **Viabilidad del uso de residuos orgánicos y biochars como enmiendas para la remediación de suelos contaminados con metales pesados**



## **2.1. Introduction**

Soil pollution by heavy metals is a worldwide problem due to their high toxicity, long-term persistence and their subsequent incorporation into the trophic chain, which can produce harmful environmental and health effects. Several remediation techniques have been investigated to reduce the environmental impact of metal-contaminated soils, such as phytoremediation, soil washing, stabilisation, solidification, electroremediation and excavation (Mulligan et al., 2001; Kumpiene et al., 2008). Among these techniques, remediation strategies that provide in situ immobilisation of contaminants due to the addition of materials to the contaminated soils exhibit great potential and can be applied to extended areas. In addition to diluting the concentration of the pollutant, these materials can reduce the mobility of heavy metals due to various mechanisms, such as adsorption, precipitation or complexation, decreasing the (bio)availability of pollutants in soils. Agricultural, urban and industrial waste products can be used in soil remediation because these materials are typically inexpensive and available in large quantities (Lombi et al., 2002; Kumpiene et al., 2008). In addition to their positive effect on soil remediation, the use of such amendments also represents a satisfactory alternative for the beneficial reuse of wastes.

Organic materials of different origins, such as composts from municipal and food industry wastes and animal manures may be useful for remediation of soils contaminated with heavy metals (Clemente et al., 2007; Nwachukwu and Pulford, 2008). Biochars have also been studied as sorbents for inorganic and organic contaminants in water (Mohan et al., 2014) and some authors have been reported their use as amendments for soil remediation (Cao and Harris, 2010; Ahmad et al., 2014). The potential beneficial effect of these materials is not yet clear. Organic materials can decrease the availability of heavy metals by increasing the soil pH and the specific interaction of metals, because the reactive groups in the organic matter may complex and sorb the heavy metals present in the soil (Lee et al., 2004; Karlsson et al. 2007). Biochars may possess large surface areas, high porosities, alkaline pH and the ability to sorb dissolved organic matter (DOM) (Pietikäinen et al., 2000). However, some research results indicate that organic materials can also enhance metal

mobility in soils due to a potential decrease in the soil pH, increase in the DOM in the resulting mixtures and the related increase in metal-DOM soluble complexes (Clemente et al., 2007; Khokhotva and Waara, 2010). Therefore, the addition of organic materials to contaminated soils causes either positive or negative effects on metal mobility depending on the characteristics of the material and of the receiving soil (e.g., soil pH, organic matter and clay contents). The use of compost originating from green, catering, paper and municipal solid waste significantly reduced the heavy metal concentration of Cu, Pb and Zn in a soil solution, but this effect was not observed for As (Farrell and Jones, 2010). The effect of other materials (e.g., green waste derived compost, spent mushroom compost, composted sewage sludge, coir compost) on the mobility of Cu, Pb and Zn depends on the amendment and soil combination (Van Herwijnen et al. 2007). Other studies on soil amended with biochar and green waste showed a significant reduction of Cd and Zn in pore water. However, the Cu and As concentrations increased (Beesley et al., 2010). Therefore, it is important to characterise the relevant physicochemical, structural and sorption characteristics of the materials that can play a role in the eventual metal mobility in the amended contaminated soils.

In this Chapter, the suitability of eight materials is evaluated (i.e., green waste, two materials derived from the olive oil industry, domestic compost, two municipal solid waste composts and two biochars) for use as amendments for the remediation of metal contaminated soils. In this context, the pH buffering capacity and metal (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) sorption capacity of the materials, as well as additional structural and physicochemical parameters, were investigated to determine the most suitable materials.

## **2.2. Materials and Methods**

### **2.2.1. Materials**

Six organic and two biochar materials were examined. They were:

- Compost from municipal organic waste (MOW). This compost was derived from collected organic waste, which was processed in wet treatment tanks.

The pulp produced in this process was anaerobically fermented generating slurry that was subjected to composting (Ecoparc, 2013).

- Compost from municipal solid waste (MSW). This material was obtained from general waste containers, which included paper and glass materials that were manually and mechanically separated. This material was subjected to a pre-treatment separation of recyclable materials and pre-fermentation in stabilisers tanks. Finally, this material was composted (Ecoparc, 2013).

- Green waste (GW). This waste originated from vegetable and plant residues obtained from a private garden, and it also contained soil material.

- Compost derived from food leftovers. This material was submitted to a maturation period of six months with humidity control (DOM).

- Two materials generated in the olive oil extraction process. Olive wet husk (OWH), which is also called two-phase olive-mill waste, is a solid generated from a two-phase method for olive extraction oil, and olive pomace (OP) is a solid generated by a three-phase system during olive oil production.

- Two biochars. One biochar material was derived from tree barks (BF), and the other one was derived from vine shoots (BS). Both biochars were produced by pyrolysis at 400 °C for 3 h.

All of the materials were dried at 40°C until a constant weight was achieved, homogenised and stored in polythene bottles.

### **2.2.2. General characterisation**

The moisture content was determined by drying an aliquot of the material at 105°C for 48 h. The loss-on-ignition (LOI) was determined after calcination at 450°C. The electric conductivity and pH were measured in a 1:10 (solid/water) solution.

CEC was determined by extracting with ammonium acetate. 5 g of the material were added to 30 mL of 95% ethanol, and the resulting suspension was stirred for 5 min and centrifuged. Then, the supernatant was discarded. This procedure was repeated three times to remove the soluble salts. Next, 30 mL of 1 mol L<sup>-1</sup> ammonium acetate were added to the remaining solid, and the suspension was stirred for 5 min and centrifuged. Then, the supernatant

was collected in a volumetric flask. The extraction with ammonium acetate was repeated three times, and the supernatants were collected in the same flask. The flask was filled to the reference volume with 1 mol L<sup>-1</sup> ammonium acetate. The exchange cations (Ca, Mg, K, Na) were determined in the supernatant by ICP-OES, and the CEC was calculated as the sum of the exchange cations. The total carbon, total nitrogen and total organic carbon (TOC) were measured by elemental analysis (EA-1108 C.E Instruments, Thermo Fisher Scientific). The TOC was measured after removal of the carbonate content with 2 mol L<sup>-1</sup> HCl. To quantify the dissolved organic carbon content (DOC) under similar conditions to the sorption experiments, 50 mL of a 0.01 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> solution were added to 2 g of the material. The resulting suspension was end-over-end shaken for 10 min, the supernatant was filtered and acidified to pH 2 with HCl, and the DOC was determined using a total organic carbon analyser Shimadzu TOC-50000. The anion concentration was determined in water extracts (ratio 1:25 solid/water) according to the EPA standard method 9056 using anionic chromatography with a conductivity detector and a mobile phase consisting of acetonitrile, glycerin, sodium gluconate and boric acid.

The humic and fulvic acid content (HA and FA, respectively) were determined by an official method (BOE, 1991) based on an extraction at alkaline pH to dissolve the humic and fulvic acids. Then, the total organic carbon was measured in the extract. An aliquot of the extract was acidified to a pH of 1 with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to precipitate the HA. The HA precipitate was separated and dissolved in alkaline media. Finally, the total carbon content associated with the HA was determined in the resulting supernatant. The FA content was calculated as the difference between the total organic carbon in the initial extract and the HA extract.

The total content of metals in the materials was determined by microwave digestion in Milestone Ethos Touch Control. A 0.3 g sample was weighed in a PTFE vessel, and 6 mL of 69% HNO<sub>3</sub>, 2 mL of 40% HF and 2 mL of 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were added in the first step. The temperature was gradually increased to 190°C in 15 min followed by a dwell time of 30 min. In the second step, 16 mL of 5% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> was added to redissolve the fluoride precipitates, and the same



temperature program was applied. After cooling the extracts to room temperature, they were diluted with Milli-Q water to achieve a final volume of 50 mL and stored at 4°C prior to analysis.

The water-soluble metal content was determined after equilibrating 2 g of the material with Milli-Q water (ratio 1:25 solid/water). The suspension was end-over-end shaken for 16 h at room temperature. The samples were centrifuged, and the supernatant was decanted, filtered and stored at 4°C prior to analysis.

Metals were determined in the extracts of the total and water-soluble metal content by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) using a Perkin-Elmer Model OPTIMA 3200RL. The following emission lines were used for each element determined (nm) Cd: 214.440 and 228.802; Cu: 324.752 and 327.393; Pb: 220.353; Zn: 206.200 and 213.857; Ca: 315.887 and 317.933; Mg: 279.077 and 285.213; K: 766.490; Na: 330.237 and Ni: 231.604. The detection limits using this technique were 0.01 mg L<sup>-1</sup> Cd; 0.01 mg L<sup>-1</sup> for Cu; 0.1 mg L<sup>-1</sup> for Ni; 0.2 mg L<sup>-1</sup> for Pb and 0.025 mg L<sup>-1</sup> for Zn. For samples with lower metal concentrations, a Perkin-Elmer ELAN 6000 inductively coupled plasma mass spectrometer was used (ICP-MS). The detection limits of the ICP-MS measurements were 0.02 µg L<sup>-1</sup> for Cd; 0.1 µg L<sup>-1</sup> for Cu; 0.2 µg L<sup>-1</sup> for Ni; 0.05 µg L<sup>-1</sup> for Pb and 0.2 µg L<sup>-1</sup> for Zn.

### **2.2.3. Structural characterisation**

The samples were analysed using a Thermo Scientific fourier transform infrared spectrometer (FTIR). The FTIR spectra were recorded over a wavelength range of 650 to 4000 cm<sup>-1</sup>.

All of the materials except for the green waste were also characterised by <sup>13</sup>C NMR. The <sup>13</sup>C spectra were recorded on a Bruker Avance III WB 600 spectrometer at 150.903 MHz with a spinning frequency of 12 kHz, a 90° pulse of 4.1 µs and an acquisition time of 6 s. The reference at 0 ppm was SiMe<sub>4</sub>. After background subtraction, from the signal of the rotor and probe, the spectra were deconvoluted using the DMFIT software handling infinite spinning

speed (Massiot et al., 2002). A Gaussian-Lorentzian model was used for all of the peaks, and the fitted parameters included the amplitude, position, line width and Gaussian-Lorentzian ratios. The chemical shifts were assigned as follows: alkyl-C from 0 to 65 ppm; O-alkyl-C from 65 to 110 ppm; aromatic-C from 110 to 140 ppm; phenolic-C from 140 to 160 ppm; carboxylic-C from 160 to 190 ppm and carbonyl-C from 190 to 220 ppm.

#### **2.2.4. pH titration test**

The buffering capacity of the materials was determined by a pH titration test (CEN/TS, 2006). First, the initial pH of each sample was measured in a 1:100 sample/deionised water ratio. Next, consecutive volumes of 200  $\mu\text{L}$  of 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> or 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH were added, and the suspension was stirred. The resulting pH of the suspension was measured 20 min after each addition of the acid or base. The acid and base additions were repeated until the pH range of 2 to 12 was covered.

This test also allowed for the determination of the acid neutralisation capacity (ANC) of the materials, which is defined as the quantity of acid or base (meq kg<sup>-1</sup>) required to shift the initial pH of the material to a pH of 4. Therefore, for those materials with an initial pH higher than 4, the ANC permits prediction of its buffering capacity with respect to external acidic stresses.

#### **2.2.5. Sorption isotherms**

Batch sorption tests were performed in polypropylene centrifuge tubes. The material samples (2 g) were pre-equilibrated with 50 mL of a 0.01 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> solution for 16 h using end-over-end shaking. After a pre-equilibration time, different volumes of the metal solution (i.e., Pb, Zn, Cd, Ni and Cu) were added in order to work with ten initial concentrations within the 0.05 to 10 meq L<sup>-1</sup> range. Finally, the resulting suspensions were end-over-end shaken for 24 h, as recommended by international procedures and previous

works (OECD, 2000; Sastre et al., 2006). The samples were centrifuged, and the obtained supernatants were filtered through a 0.45  $\mu\text{m}$  filter. Major and trace elements were determined in the solutions using a Perkin Elmer Model OPTIMA 3200RL ICP-OES.

The metal sorbed concentrations were calculated from the quantification of the metal concentration in the initial solution ( $C_i$ ) and after equilibrium ( $C_{eq}$ ) using the following equation:

$$C_{sorb} = \frac{(C_i - C_{eq}) V}{m} \quad (1)$$

where  $C_{sorb}$  is the sorbed amount of metal ( $\text{meq kg}^{-1}$ ),  $m$  is the mass of material (kg) and  $V$  is the volume of contact solution (L).

The solid-liquid distribution coefficient,  $K_d$  ( $\text{L kg}^{-1}$ ), was calculated for each initial concentration as the ratio between the amount of target metal sorbed onto the material,  $C_{sorb}$  ( $\text{meq kg}^{-1}$ ), and the amount of metal at equilibrium in the aqueous phase,  $C_{eq}$  ( $\text{meq L}^{-1}$ ), according to the following equation:

$$K_d = \frac{C_{sorb}}{C_{eq}} \quad (2)$$

Metal sorption yields (S) for the materials were calculated as follows:

$$S (\%) = \frac{(C_i - C_{eq})}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

### 2.2.6. Data treatment and fitting of sorption isotherms

The experimental sorption isotherms were fitted to various sorption models (i.e., Freundlich and linear equations).

The Freundlich model is represented by the following equation:

$$C_{sorb} = K_f C_{eq}^N \quad (4)$$

where the  $K_f$  and  $N$  parameters are obtained from the  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  fitting. The  $K_f$  parameter describes the partitioning of the solute between the solid phase and the liquid phase, and  $N$  is related to the heterogeneity of sorption sites and is indicative of the non-linearity of the sorption isotherm. Values of  $N < 1$  indicate a high affinity of the soil for the metal at low concentration, whereas values of  $N > 1$ , for metals, might be explained as the sorption being inhibited by a competing reaction within the solution (e.g., complexation with a ligand). If  $N = 1$ , the Freundlich equation approaches a linear model, and  $K_f$  becomes equal to the  $K_d$  value, which remains constant for the whole concentration range.

## **2.3. Results and Discussion**

### **2.3.1. Physicochemical characterisation**

The main parameters obtained for the studied samples are listed in **Table 2.1**. In general, the samples were alkaline except for materials derived from the oil extraction processes (OP and OWH). The LOI and TOC values indicated that the organic matter content of the biochars and materials derived from the oil industry was over 90%, but composts and especially the green material had much lower organic matter content. For all of the samples, the C content was close to the TOC values with the exception of the GW material, which is due to the presence of carbonate phases. The samples showed high CEC values, which was consistent with their high organic matter content. However, the two variables were not correlated, which is most likely due to the different nature of the organic matter in the examined materials.

OWH and OP exhibited the highest DOC values (expressed in percentage, for better comparison with the TOC values) among the materials tested, which is related to their high HA and FA contents (DOC and FA contents were correlated with a regression coefficient of 0.94) and the presence of labile organic compounds, such as polysaccharides or simple peptides in both materials (Zmora-Nahum, 2007), that are able to interact with heavy metals to form soluble chelates.

**Table 2.1.** Main characteristics of the organic and biochar materials.

Parameter		MOW	MSW	GW	DOM	OWH	OP	BF	BS
pH		8.3	8.1	8.4	8.3	4.6	5.7	8.9	10
Moisture (%)		5.7	6.3	3.2	18.4	5.8	5.8	4.5	5.9
CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )		105	102	74	148	84	220	23	53
LOI (%)		56	77	20	65	94	94	95	94
TOC (%)		27	31	8.6	25	49	43	77	67
C (%)		27	31	12	27	51	44	80	71
DOC (%)		0.56	1.86	0.13	0.6	5.3	6	0.075	0.13
HA(g C 100 g <sup>-1</sup> )		2.03	1.56	0.17	1.28	8.35	2.55	0.58	1.16
FA(g C 100 g <sup>-1</sup> )		2.37	4.98	0.93	5.62	16.5	14.8	0.75	1.45
EC (mS cm <sup>-1</sup> )		8.8	11.2	3.9	9.4	4.1	6.7	0.37	1.5
N (%)		1.8	1.7	0.5	3.5	1.5	2	0.5	1.3
C/N ratio		15	18	24	8	34	22	171	53
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )		n.d.	n.d.	175	64	175	94	8	14
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )		n.d.	n.d.	n.d.	65	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )		387	389	93	669	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )		n.d.	n.d.	17	108	104	44	n.d.	n.d.
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )		385	443	30	90	45	50	11	41
Major elements									
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	99270	56870	159100	44770	17000	16020	21530	17970
Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	9110	5370	19180	5230	560	2570	1910	5170
K (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	10530	8140	16390	29390	17930	28970	3380	13980
P (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	9430	690	30260	2910	1470	n.a.	n.a.	n.a.
S (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	6170	325	15320	5100	660	n.a.	n.a.	n.a.
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	9660	12220	13430	5400	115	1860	1640	640
Al (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	18240	17430	27830	11540	50	3195	685	100
Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	240	9	385	190	180	45	27	56
Trace elements									
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	2.9	1.9	2.6	0.9	0.4	0.9	1.2	0.6
	WS	0.6	0.3	0.4	0.5	0.1	0.3	0.2	0.1
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	168	133	22	51	15	27	33	17
	WS	4.2	7.5	1.1	1.7	5.4	4.9	0.1	0.1
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	40	36	17	10	3.3	8	13	1.6
	WS	1.8	4.7	0.7	0.3	0.02	0.2	0.4	0.1
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	89	125	22	33	2.7	4.5	4.2	1.7
	WS	1.6	n.d.	3	0.3	n.d.	3.2	n.d.	0.2
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	523	444	176	332	34	39	73	105
	WS	3	14	1.3	5	20	8	2.1	1

n.a.: not analysed; n.d.: not detected; TC: total content; WS: water soluble.

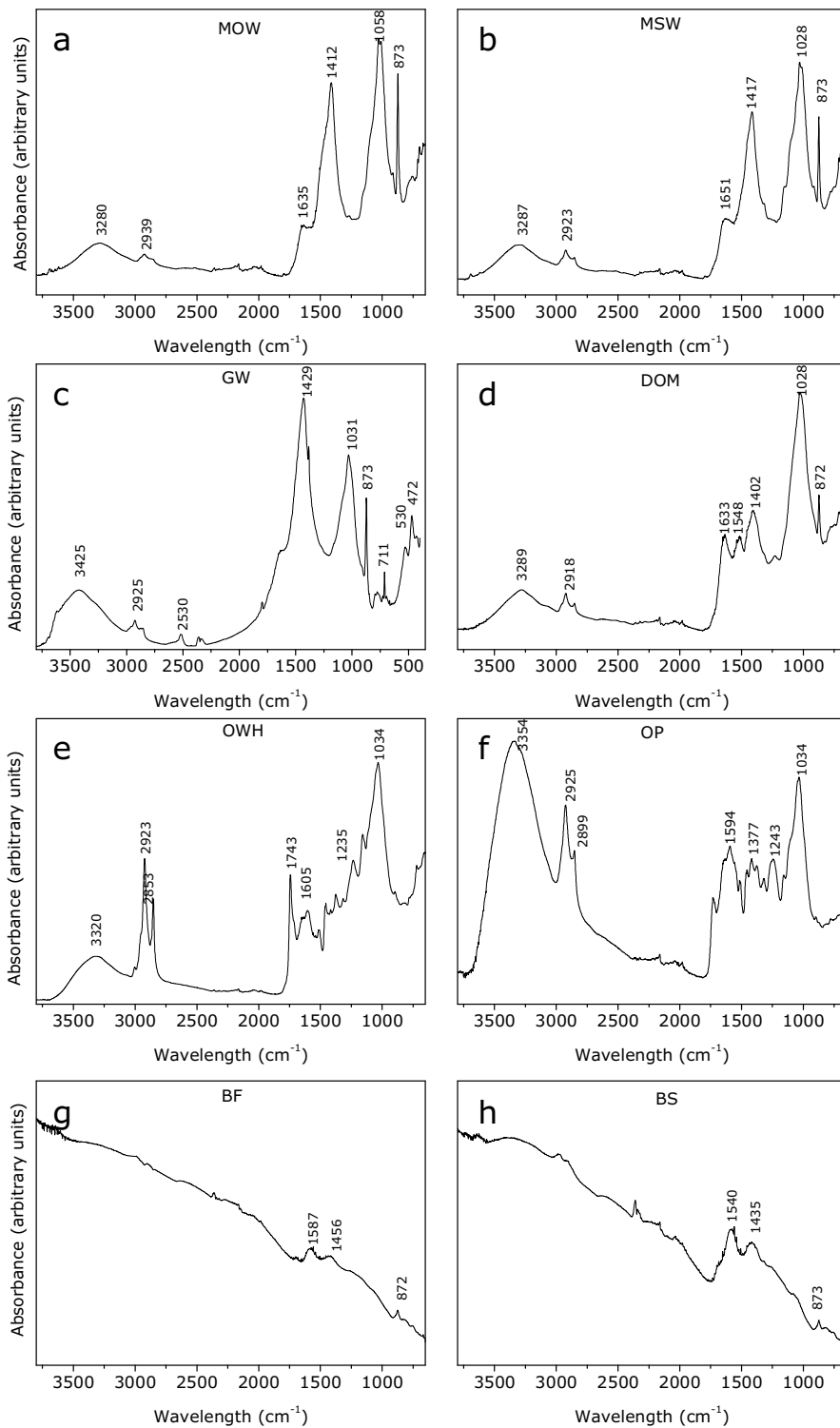
The total content of major elements as well as the total and water soluble content of trace elements in these materials was also analysed. The green waste contained the highest Ca, Mg, Fe, Mn, P, S and Al contents indicating the existence of carbonate as well as Fe/Mn oxides and silicates, which is in agreement with the presence of mineral components. The K content was similar among the tested materials with less than one order of magnitude between the maximum and minimum concentrations found in the materials.

The total content of heavy metals in all of the materials were low and less than the maximum concentration permitted for the addition of organic amendments to agricultural soils (BOE, 2005). However, from the point of view of the water-soluble metal content and according to the European Council Decision 2003/33/CE (European Council, 2003), these metals are classified as non-hazardous waste and not inert. Nevertheless, the low concentration of heavy metals in the water-soluble extracts allowed us to neglect the contribution of indigenous heavy metals in most of our sorption experiments.

### 2.3.2. Structural characterisation

As shown in **Figure 2.1 a-f**, the FT-IR spectra of all of the materials except for the biochars revealed a broad band near  $3400\text{ cm}^{-1}$ , which corresponds to the stretching vibration of hydroxyl groups. The bands at  $2930\text{ cm}^{-1}$  and  $1420\text{ cm}^{-1}$  are due to the presence of  $-\text{CH}_2-$  and  $-\text{CH}_3$  in aliphatic groups, respectively, and the bands near  $1650\text{ cm}^{-1}$  and  $1400\text{ cm}^{-1}$  were assigned to the C=O stretching vibration of amides. The peak near  $1028\text{ cm}^{-1}$  indicated the presence of polysaccharides (Silverstein et al., 1981).

The OWH and OP spectra also contained peaks at  $1235\text{ cm}^{-1}$  and  $1243\text{ cm}^{-1}$  due to C–O stretching vibrations and O–H deformation of COOH, respectively, and small peaks near  $1600\text{ cm}^{-1}$  were assigned to  $\text{COO}^-$  stretching (**Figure 2.1 e-f**). These results are consistent with the presence of HA and FA in the materials. GW exhibited a band at approximately  $2530\text{ cm}^{-1}$ , which is indicative of S-H groups (Illera, 2000) and in agreement with the high S content in GW. The peaks below  $800\text{ cm}^{-1}$  correspond to the presence of mineral material, such as quartz and feldspar.



**Figure 2.1.** FT-IR spectra of the materials.

The FT-IR spectra of the biochars possessed a distinctive pattern compared to the other materials. It should be noted that the band near 1550 cm<sup>-1</sup> was indicative of aromatic C=O ring stretching and the one near 1404 cm<sup>-1</sup> was assigned to -CH<sub>2</sub>- scissoring (Chun et al., 2004).

While the FT-IR analyses permitted a qualitative description of the structure and identification of the main functional groups in the materials, <sup>13</sup>C NMR analyses allowed for quantification of their relative concentrations. The relative areas of the chemical shift regions are shown in **Table 2.2**. Most materials contained carboxyl groups, as shown in the FT-IR spectra, which confirm the ability of these materials to form complexes with heavy metals (Tapia et al., 2010).

**Table 2.2.** Relative areas of the chemical shift regions in the <sup>13</sup>C NMR spectra.

Chemical shift (ppm)	Type of C bond	MOW	MSW	DOM	OWH	OP	BF	BS
0-65	Alkyl (Aliphatic)	40.3	44.8	31.6	46.8	39.4	n.d.	21
65-110	O-alkyl	27.7	22.2	48.2	37.1	32	n.d.	13.7
110-140	Aromatic	9.5	5.6	8.2	3.6	14.6	89.9	51
140-160	Phenolic	3.5	10.1	n.d.	n.d.	1.7	4.9	n.d.
160-190	Carboxyl	10.6	15.6	7.7	2.4	5.2	2	n.d.
190-220	Carbonyl	8.3	1.7	4.3	10.1	7.1	3.2	14.3

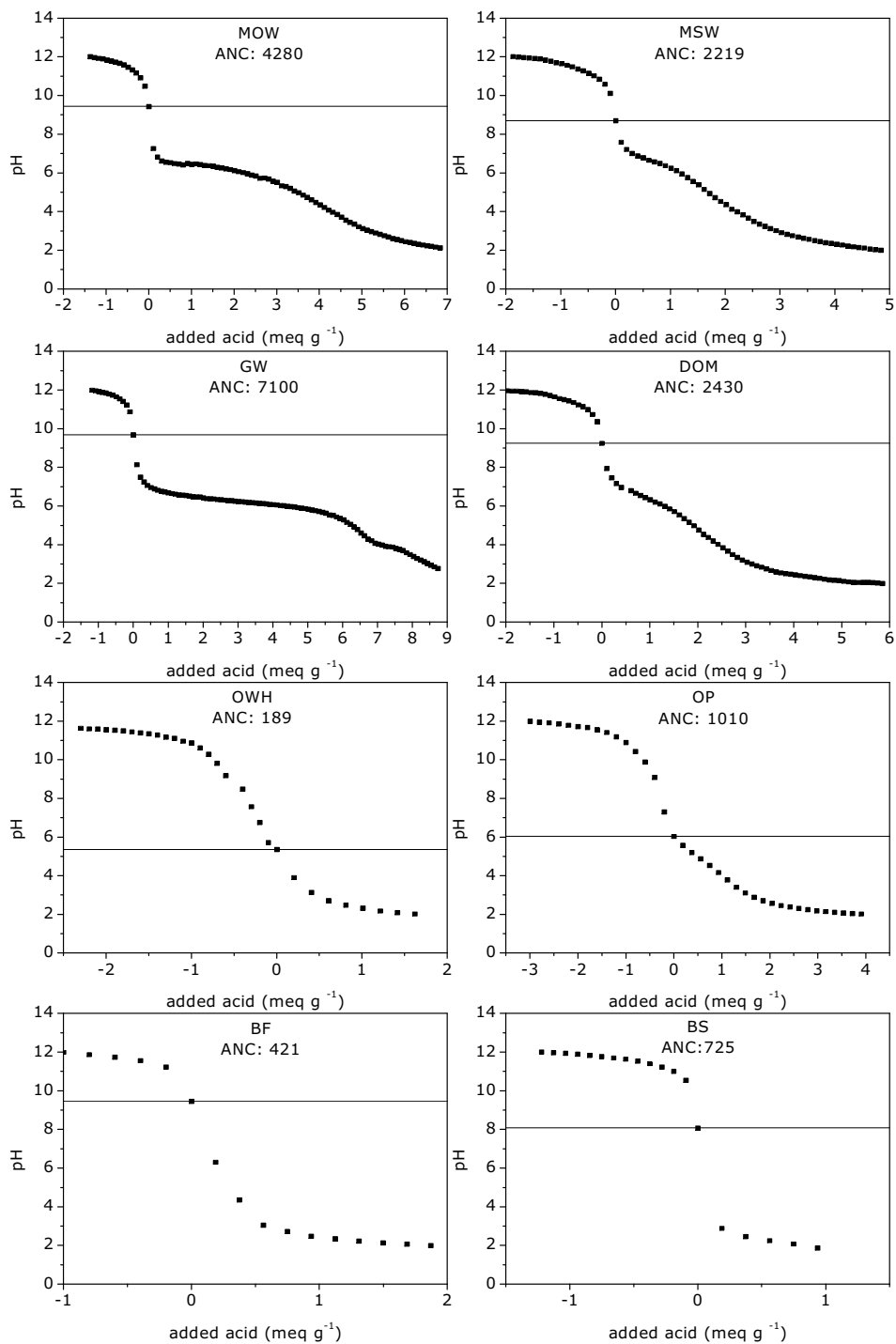
n.d: no detected.

The alkyl aliphatic C-bond had the highest relative contribution in all of materials except for the biochars, which is in agreement with the band of aliphatic groups identified in the FT-IR spectra. For the biochars, the most significant contribution was from the aromatic C bond, which is in agreement with the observed FT-IR bands.

### 2.3.3. Neutralisation capacity

**Figure 2.2** shows the pH titration curves, which represent changes in the pH upon addition of base (negative values) or acid (positive values) for a given sample, as well as the derived ANC values.





**Figure 2.2.** pH titration curves for the materials and related ANC values (meq kg<sup>-1</sup>). Initial pH is indicated by the horizontal line.

The GW, MOW, DOM and MSW materials exhibited the highest ANC values. For GW, its high ANC value (7100 meq kg<sup>-1</sup>) is consistent with the presence of carbonate phases. The MOW, GW, DOM and MSW materials exhibited a decrease of only 2 pH units upon addition of 0.5 meq g<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. However, the subsequent addition of acid resulted in a relatively smaller effect on the pH for these materials. In general, the ANC values for these materials were in the upper range of the ANC values that have been reported in the literature for soils and inorganic materials and lower than the values that have been reported for highly calcareous materials (Cappuyns et al., 2004; Gonzalez-Nuñez et al., 2011).

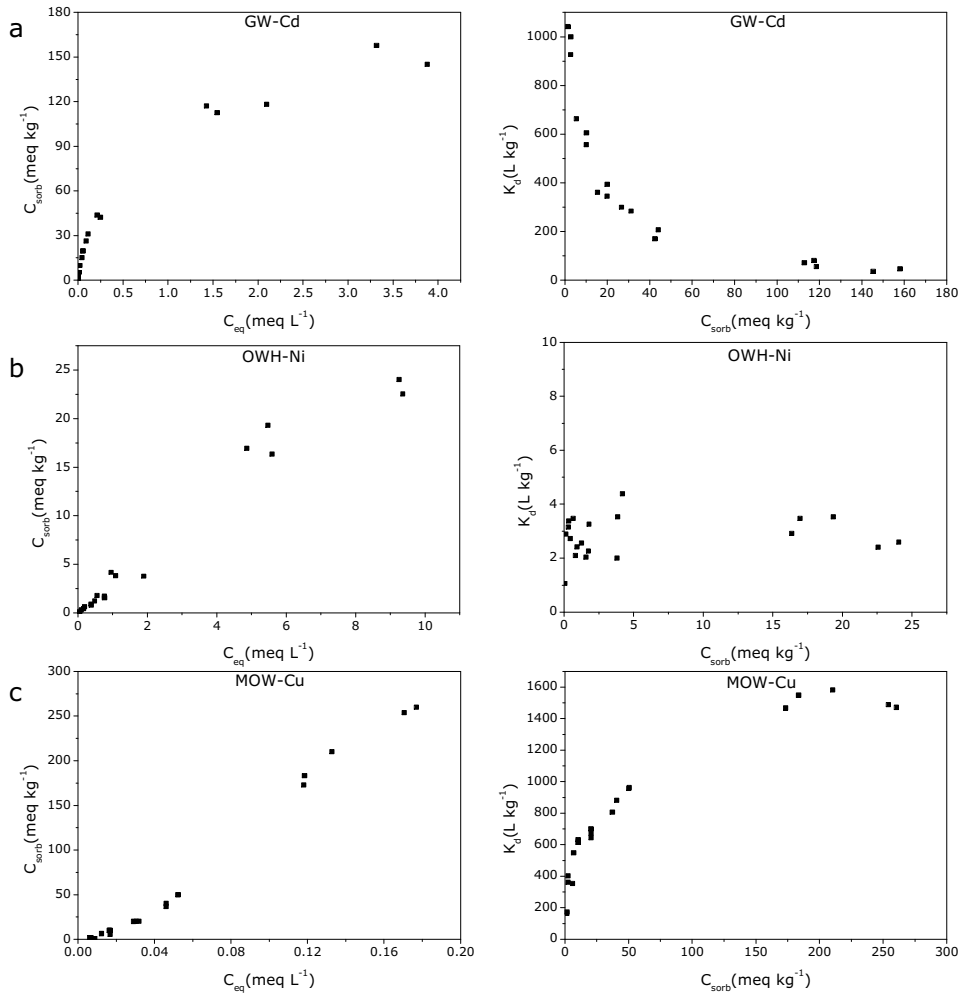
The OWH, OP, BF and BS materials possessed lower ANC values than the other studied materials. The low ANC values for OWH and OP are consistent with their initial acidic pH. BF and BS also possessed low ANC values despite their markedly alkaline initial pH because the single addition of 0.5 meq g<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> provoked a decrease of 6-7 pH units. The low ANC for the biochars could be explained by their very low content in organic acids (they presented the lowest humic and fulvic acids contents, excepting for the GW material) as well as their low content in phenolic and carboxylic functional groups (see **Table 2.2**). These results also indicated that the ultimate ANC value is not correlated to the initial pH of the material, which highlights the importance of this test for the assessment of the buffering capacity of a potential soil remediation material. According to these results, GW and MOW may be the most appropriate materials based on the increase in the pH of a contaminated soil that had an acidic pH value because they exhibited both an alkaline pH and the highest ANC values among the tested materials. However, and as the efficiency of the materials for buffering soil pH may decrease with time in the medium and long-term, it could be required to monitor the pH in the resulting mixtures and consider periodic (re)application of the materials in case the material buffering capacity is depleted.

## 2.3.4. Sorption capacity of the materials

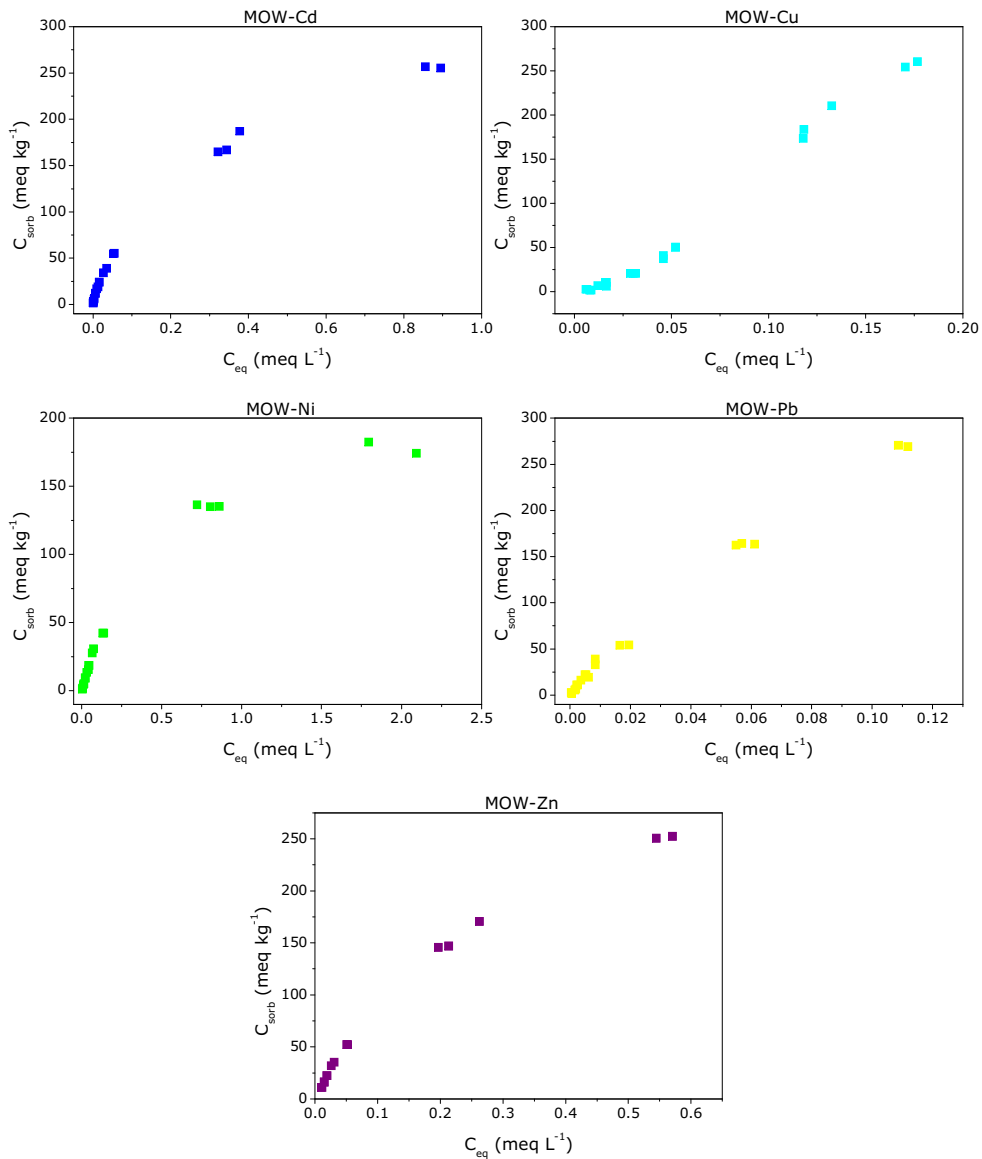
### 2.3.4.1. Description of sorption isotherms

In addition to the acid buffering capacity of the materials, their sorption capacity should also be tested to suggest the appropriate materials for soil remediation. The sorption isotherm pattern varied depending on the metal+material combination. Selected  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  and  $K_d$  vs.  $C_{sorb}$  isotherms are shown in **Figure 2.3**, whereas **Figures 2.4 -2.11** show all of the  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  sorption isotherms.

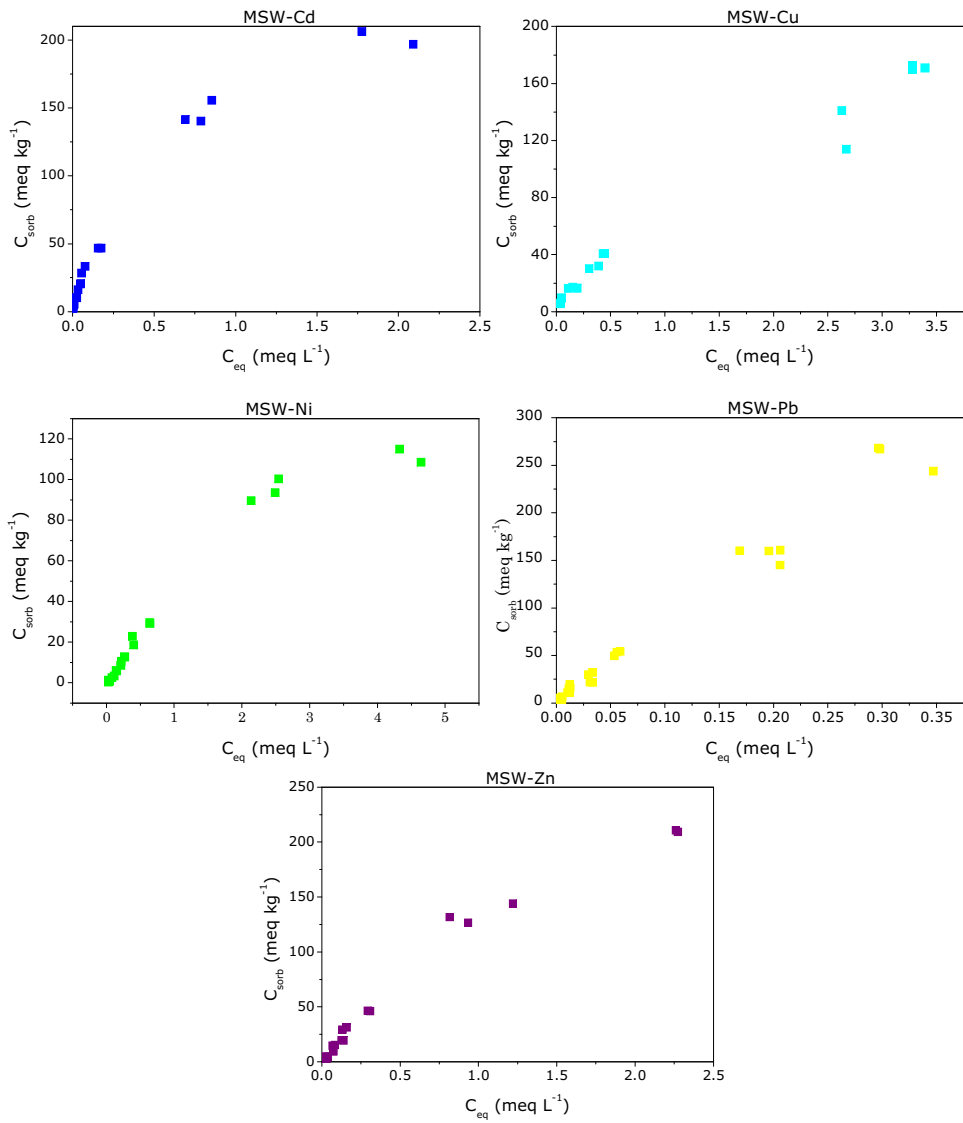
The sorption isotherms can be grouped in three main patterns according to the observed shape (Giles et al., 1974). Most isotherms followed the high affinity pattern, which is characterised by a decrease in the  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  slope (that is  $K_d$ ) as the metal concentration increased (**Figure 2.3 a**), which is due to the material containing sites with different affinity for the metal. Constant partition isotherms, which account for linear sorption in the whole range of tested concentrations (further confirmed by the nearly constant  $K_d$  values against changes in  $C_{sorb}$ ) were only observed for a limited number of metal+material combinations (**Figure 2.3 b**) (i.e., OWH-Zn, OWH-Ni and OP-Zn). Finally, sigmoidal-shaped curves were also observed for a few cases, such as MOW-Cu, DOM-Pb, OWH-Pb and OP-Pb. These isotherms exhibited an increasing  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  slope (that is  $K_d$ ) at increasing metal concentrations (**Figure 2.3 c**).



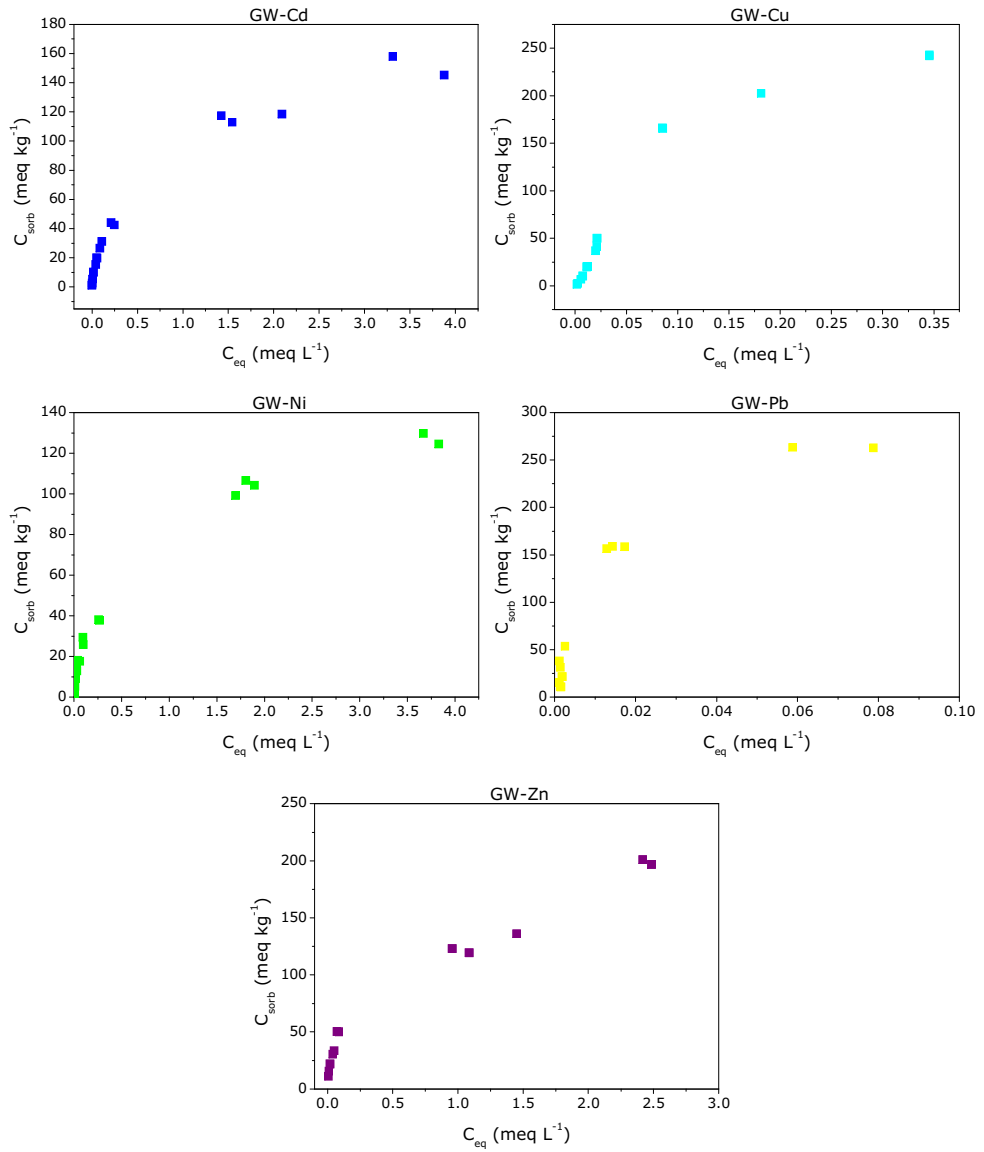
**Figure 2.3.** Examples of the sorption isotherms: **a)** High affinity isotherm, **b)** Constant partition isotherm and **c)** Sigmoidal-shape isotherm.



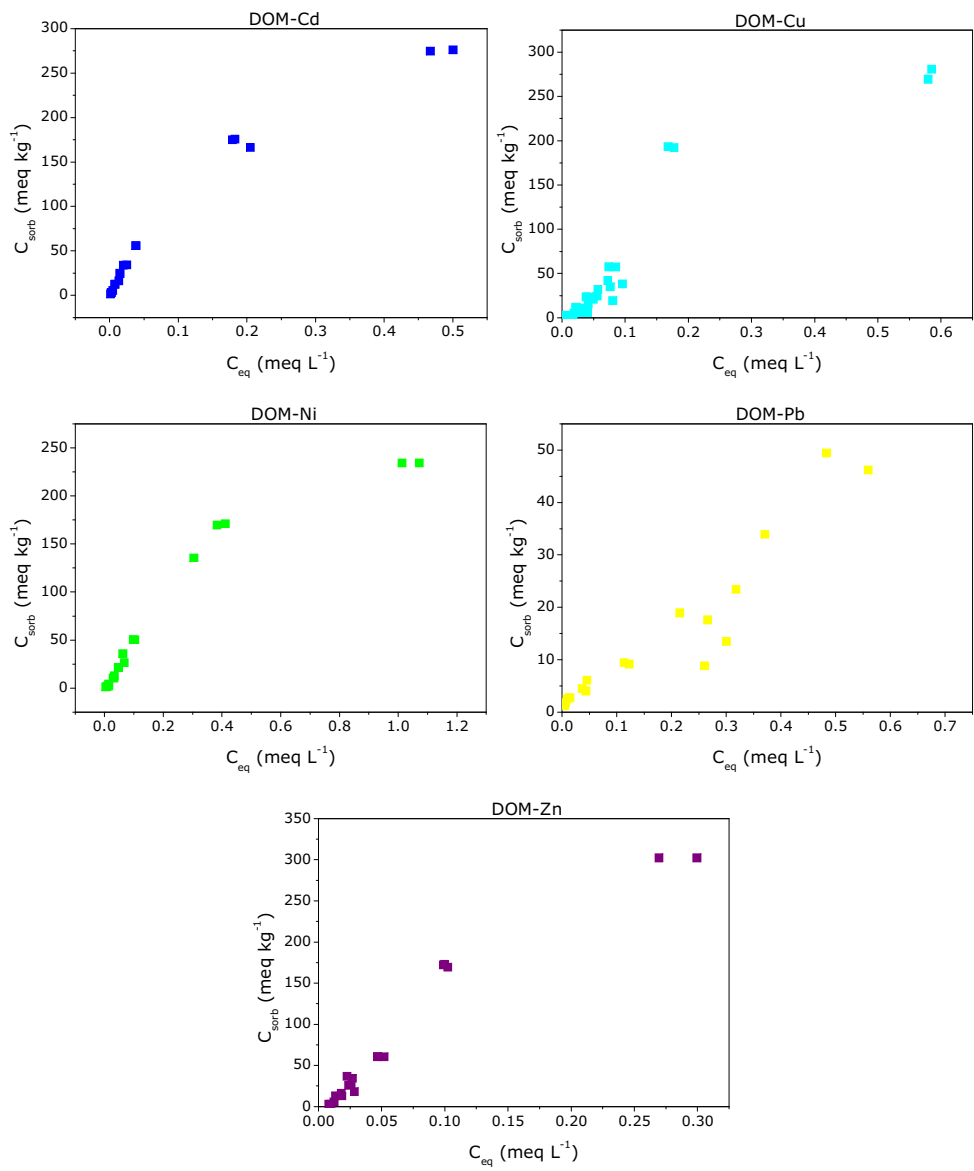
**Figure 2.4.** Sorption isotherms of MOW for all metals.



**Figure 2.5.** Sorption isotherms of MSW for all metals.

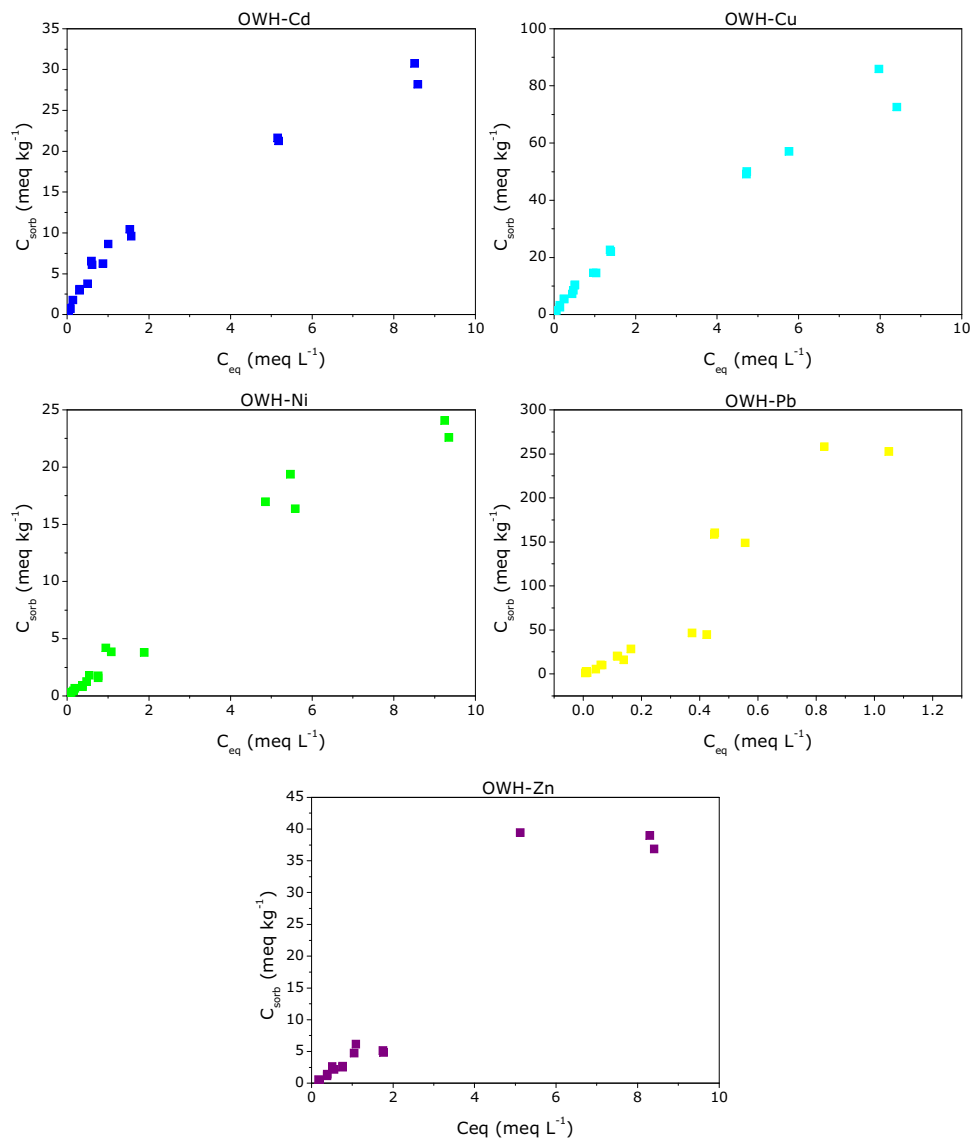


**Figure 2.6.** Sorption isotherms of GW for all metals.

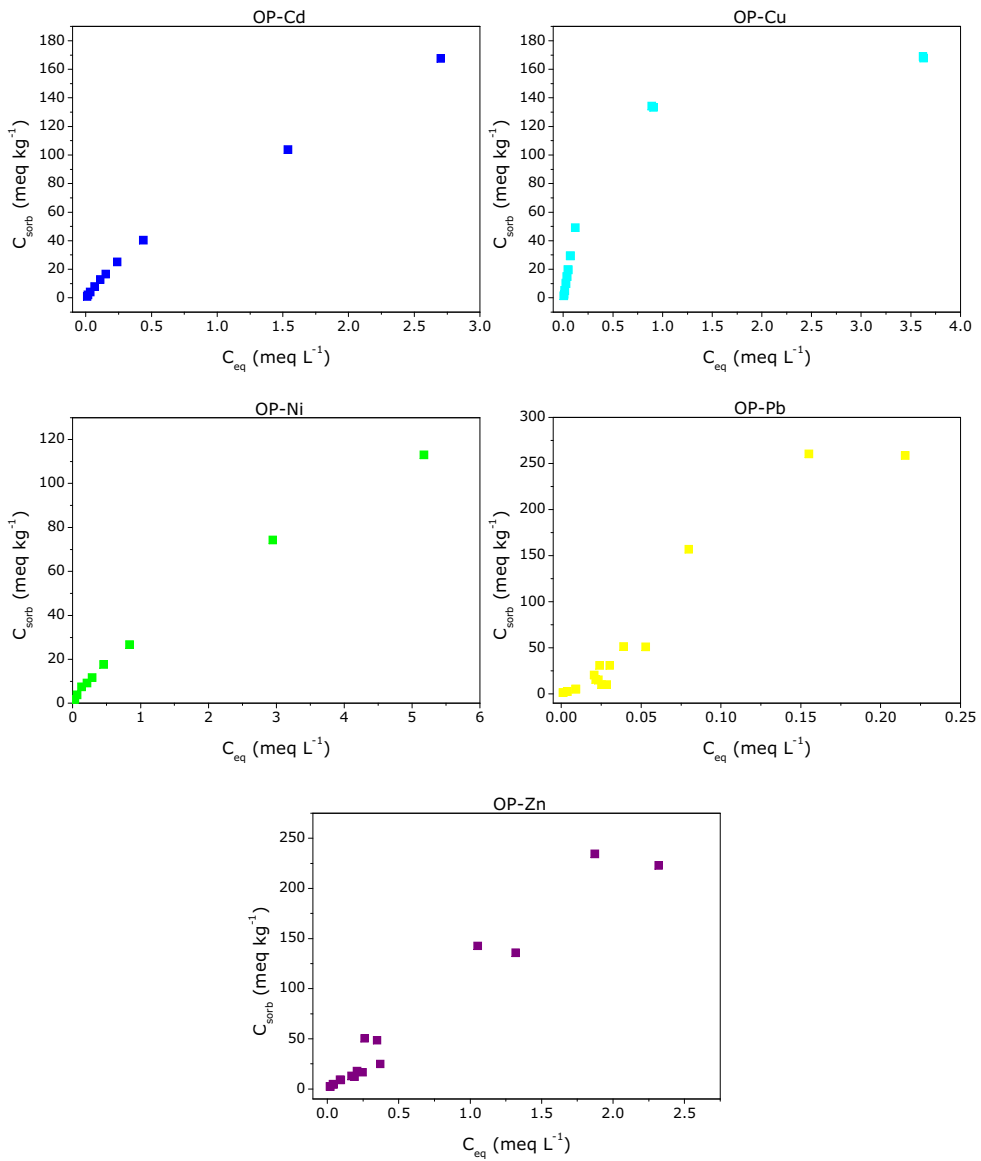


**Figure 2.7.** Sorption isotherms of DOM for all metals.

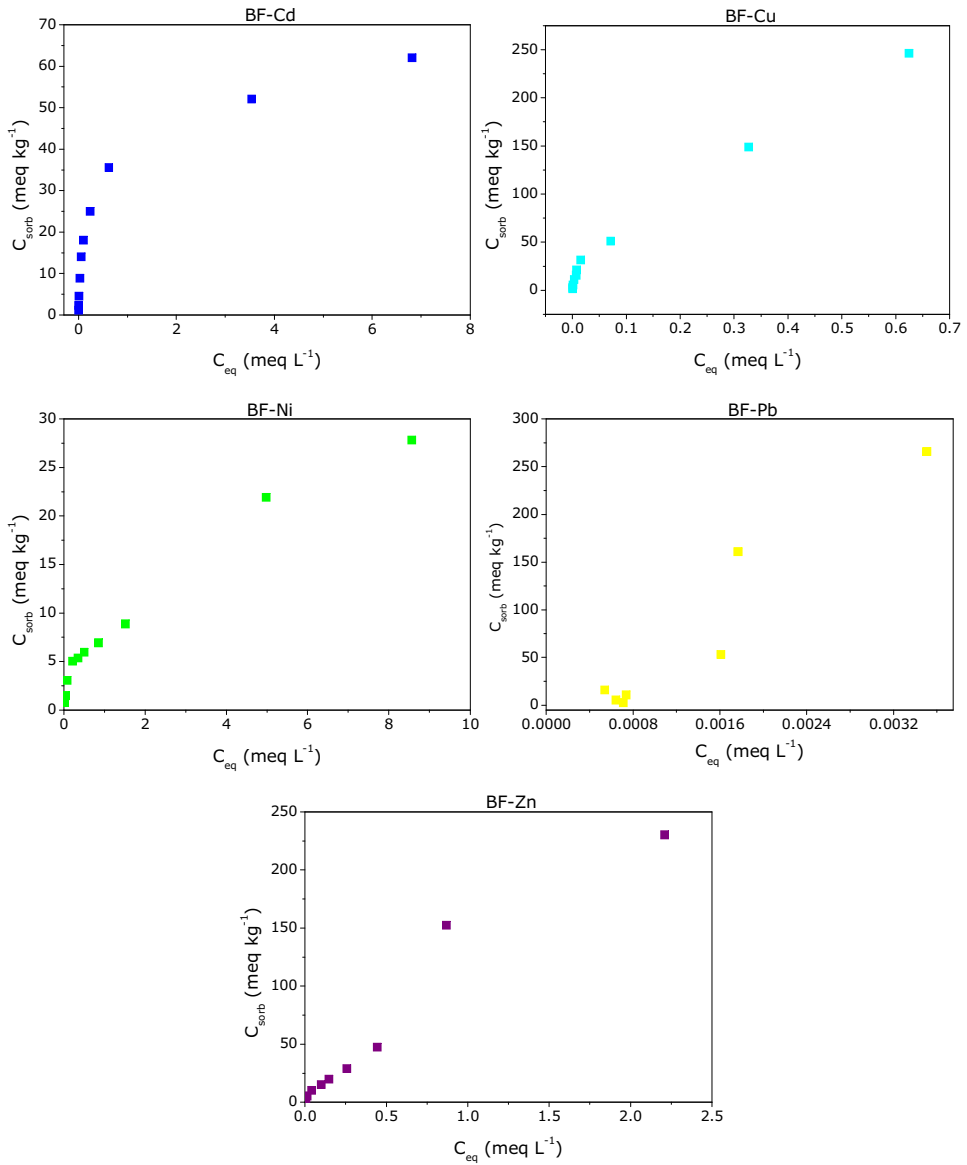




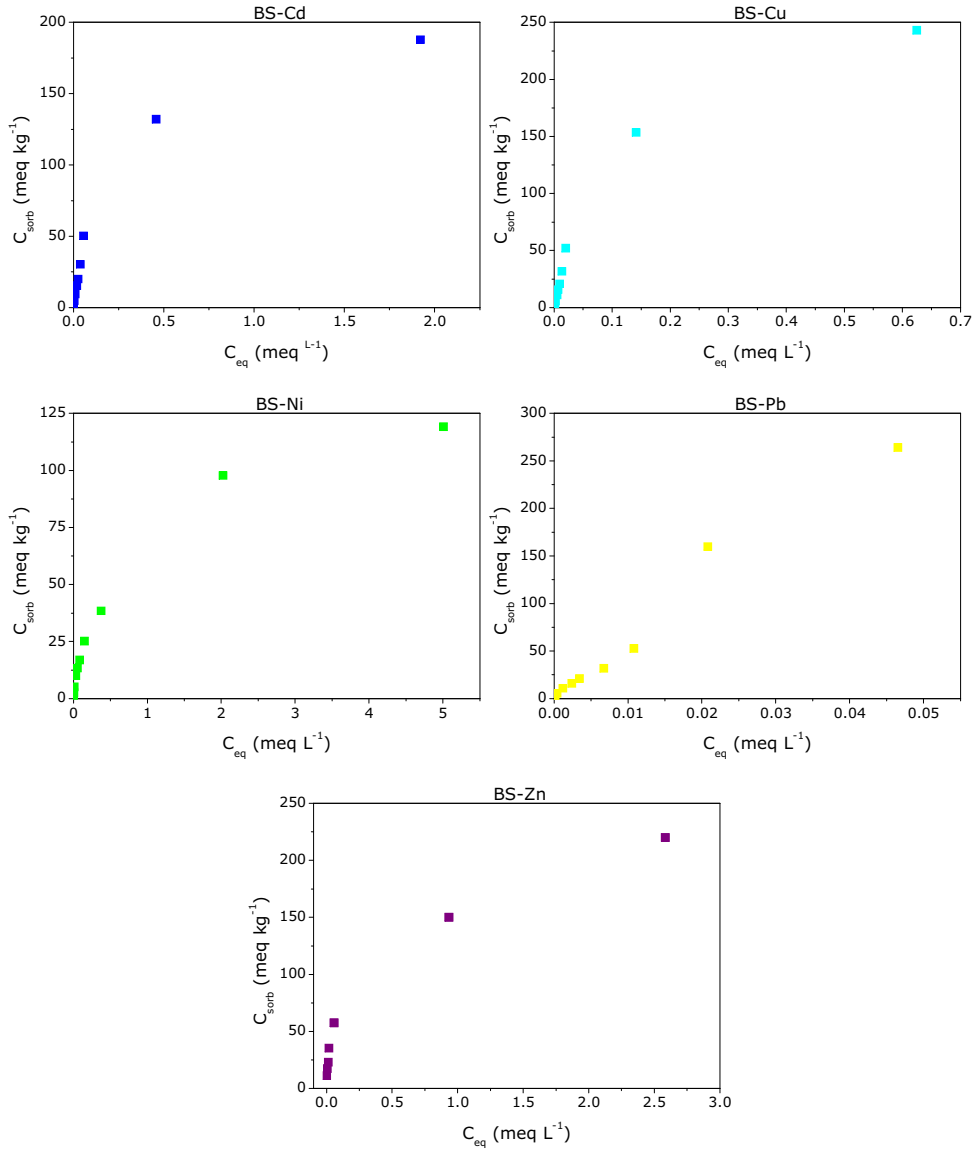
**Figure 2.8.** Sorption isotherms of OWH for all metals.



**Figure 2.9.** Sorption isotherms of OP for all metals.



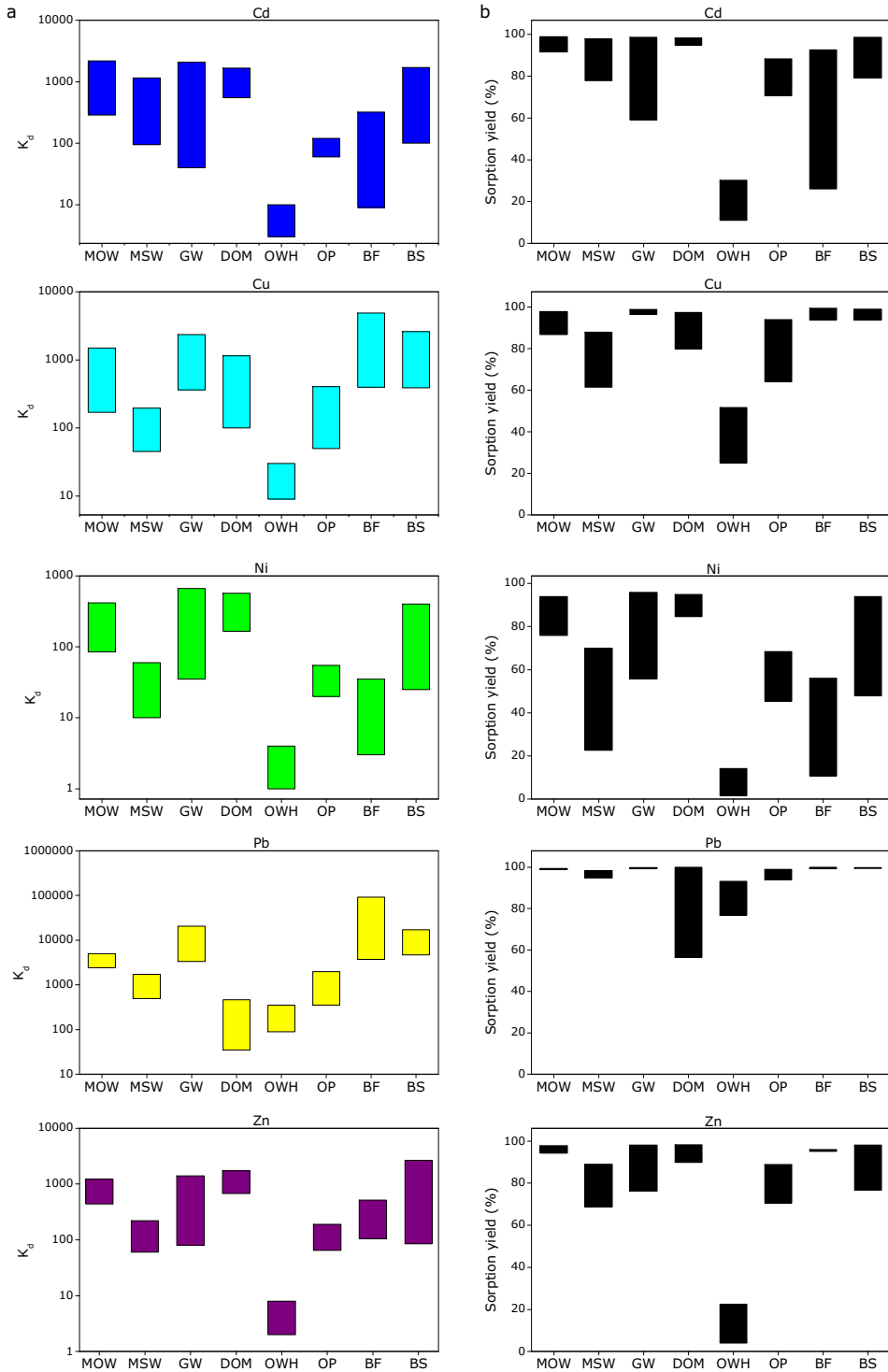
**Figure 2.10.** Sorption isotherms of BF for all metals.



**Figure 2.11.** Sorption isotherms of BS for all metals.

The pattern of the sorption isotherm affected the variation range of the  $K_d$  values, which is apparent with the minimum ( $K_{d,min}$ ) and maximum ( $K_{d,max}$ ) values obtained within the range of tested concentrations, as shown in **Table 2.3** and in **Figure 2.12**, which also presents their related sorption percentages. Although only a few cases could be associated with linear sorption (constant partition isotherms) in a straightforward manner, the range of  $K_d$  variation was often less than one order of magnitude. The changes in  $K_d$  were over one order of magnitude for the majority of metals only for the BF, BS and GW materials. Therefore, a single  $K_d$  value estimating the sorptive capacity of the materials could not be directly deduced from the raw sorption data. Among the studied metals, Pb typically had the highest  $K_d$  values except for DOM and OWH, and Ni typically possessed the lowest  $K_d$  values. For the rest of the target metals, the  $K_d$  (Cu) values were always in the upper range with  $K_d$  (Zn) and  $K_d$  (Cd) exhibiting lower values.

The sequence of  $K_d$  values for the metals was in agreement with that widely observed in other solid environmental matrices, such as soils or inorganic materials used in the remediation of contaminated soils (Sauvé et al., 2000; González-Núñez et al., 2011). With respect to the materials, OWH typically exhibited the lowest  $K_d$  values for all of the metals but there was no single material that systematically exhibited the highest  $K_d$  for all of the metals. However, materials, such as BF, BS, GW and MOW, either exhibited the highest  $K_d$  for a given metal or were in the upper range of  $K_d$  values among the tested materials. Besides this, the  $K_{d,max}$  values, which are representative for pollutant concentrations in environmental compartments, permitted to quantify sorption yields over 90% and often close to 100%, for the majority of metals and materials combinations, as shown in **Figure 2.12**. Exceptions to this pattern were OWH, for all metals, and OP and MSW for Ni and Cd. This indicated that many of the materials tested could also be used to remediate contaminated waters.



**Figure 2.12. a)**  $K_{d,min}$  and  $K_{d,max}$  ranges for all materials and metals investigated.  
**b)** Sorption yields for all materials and metals investigated.

### 2.3.4.2. Fitting of sorption isotherms

The sorption isotherms were fitted to the Freundlich model, with the exception of BF-Pb, leading to regression coefficients higher than 0.95 in most cases (**Table 2.3**). In general, the values of the  $N$  parameter were lower than 1, which is consistent with the presence of high affinity sites that result in higher  $K_d$  values at low concentrations. In a few cases, the  $N$  values were clearly higher than 1, which is in agreement with the observed sigmoidal-shaped isotherms (e.g., MOW-Cu or DOM-Pb). In this case, the DOC content might compete with the solid phase for the sorption of metals, leading to lower  $K_d$  values than expected at low concentrations. In general terms, the  $K_f$  sequence was in agreement with that observed from the  $K_{d,min}$  and  $K_{d,max}$  values. The quality of the correlations between these parameters depended on the specific metal.  $K_f$  correlated well with  $K_{d,max}$  for Cd ( $R=0.62$ ) and Ni ( $R=0.72$ ), whereas the best correlations with  $K_{d,min}$  were obtained for Cd ( $R=0.98$ ), Ni ( $R=0.99$ ), Pb ( $R=0.82$ ) and Zn ( $R=0.69$ ). Due to the low  $C_{eq}$  values, the  $K_f$  values were not always within the  $K_{d,min}$ - $K_{d,max}$  range. Therefore, the  $K_f$  was lower than the  $K_{d,min}$  for the high affinity isotherms (i.e., MOW-Pb and GW-Pb) and higher than the  $K_{d,max}$  for the sigmoidal-shape isotherms (i.e., MOW-Cu).

Because the  $K_f$  values are only fully comparable when the  $N$  values are the same (Coles and Yong, 2006) and they often relate to a metal concentration that is not representative of environmental scenarios, additional data derived from fitting models were calculated. Because heavy metal concentrations associated with realistic contamination episodes are typically in the low concentration range of our study with  $C_{eq}$  in the resulting pore solution close to the 0.01–0.05 meq L<sup>-1</sup> range (Nwachukwu and Pulford, 2008). A  $K_d$  derived from the Freundlich model was calculated at a  $C_{eq}$  of 0.015 meq L<sup>-1</sup> ( $K_{d,Freundlich}$  in **Table 2.3**). In addition, sorption isotherms were fitted when possible to a linear model considering data from the initial metal concentration range up to 0.6 meq L<sup>-1</sup> (0.4 meq L<sup>-1</sup> in a few cases to ensure linearity) to derive a  $K_d$  value from the slope of the  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  linear correlation ( $K_{d,linear}$  in **Table 2.3**).  $K_{d,linear}$  was poorly correlated with  $K_f$  for a few metals (i.e., Cu and Zn), whereas the correlations were excellent with  $K_{d,Freundlich}$  with correlation coefficients within the 0.88-0.99 range for all metals.

**Table 2.3.** Sorption parameters for the organic materials and biochars and fitting parameters derived from the Freundlich and linear models.  $K_d$  (L kg<sup>-1</sup>).

	Freundlich fitting					Linear fitting		
	$K_{d, min}$	$K_{d, max}$	$K_f$	$N$	$R^2$	$K_{d, Freundlich}$	$K_{d, linear}$	$R^2$
MOW (Cd)	285	2180	285	0.56	0.99	1815	1540	0.97
MOW (Cu)	165	1550	2720	1.31	0.99	740	815	0.92
MOW (Ni)	85	415	130	0.55	0.97	875	400	0.98
MOW (Pb)	2405	4990	1700	0.83	0.99	3460	3340	0.92
MOW (Zn)	440	1220	380	0.66	0.99	1585	1360	0.96
MSW (Cd)	95	1150	150	0.56	0.98	930	400	0.97
MSW (Cu)	45	195	70	0.76	0.99	185	175*	0.94*
MSW (Ni)	10	60	45	0.70	0.96	150	50	0.97
MSW (Pb)	490	1730	740	0.93	0.98	990	n.f	n.f
MSW (Zn)	60	220	120	0.73	0.98	370	150*	0.94*
GW (Cd)	40	2070	85	0.46	0.98	830	350	0.93
GW (Cu)	700	2345	490	0.59	0.93	2740	1830	0.99
GW (Ni)	35	660	75	0.45	0.99	735	470	0.92
GW (Pb)	3340	20650	1055	0.50	0.93	8615	n.f	n.f
GW (Zn)	80	1410	130	0.46	0.99	1230	1490	0.99
DOM (Cd)	550	1670	455	0.64	0.98	2055	1320	0.93
DOM (Cu)	100	1150	460	0.86	0.87	830	n.f	n.f
DOM (Ni)	165	570	245	0.65	0.95	1060	410	0.95
DOM (Pb)	35	485	110	1.31	0.9	30	70*	0.95*
DOM (Zn)	280	1740	905	0.84	0.95	1770	n.f	n.f
OWH (Cd)	3	10	7	0.64	0.99	35	8	0.94
OWH (Cu)	9	30	15	0.77	0.99	40	165	0.97
OWH (Ni)	1	4	4	0.85	0.97	7	3	0.93
OWH (Pb)	90	350	270	1.12	0.89	160	115	0.95
OWH (Zn)	2	8	5	0.97	0.91	6	5	0.92
OP (Cd)	60	120	75	0.81	0.99	170	120	0.99
OP (Cu)	50	405	100	0.45	0.93	1040	440	0.99
OP (Ni)	20	55	30	0.78	0.99	80	60*	0.99*
OP (Pb)	350	1970	1460	1.04	0.92	1230	325*	0.97*
OP (Zn)	65	190	110	0.94	0.96	145	65	0.94
BF (Cd)	9	320	35	0.32	0.97	590	230	0.99
BF (Cu)	395	4860	330	0.66	0.99	1370	2030	0.94
BF (Ni)	3	35	10	0.55	0.99	60	20*	0.96*
BF (Pb)	3730	91000	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f	n.f
BF (Zn)	105	515	130	0.8	0.95	295	210*	0.97*
BS (Cd)	100	1710	150	0.44	0.96	1555	780	0.99
BS (Cu)	390	2590	320	0.5	0.96	2630	2320	0.99
BS (Ni)	25	400	60	0.46	0.98	590	305*	0.99*
BS (Pb)	4690	17110	4650	0.93	0.97	6240	5720	0.98
BS (Zn)	85	2660	150	0.41	0.99	1800	2390	0.98

n.f = no fitting; \* Values calculated until  $C_{initial} = 0.4$  meq L<sup>-1</sup>.

$K_{d, Freundlich}$  was calculated at  $C_{eq} = 0.015$  meq L<sup>-1</sup>.



These results confirm the validity of the Freundlich fitting even in the low concentration range. Moreover,  $K_{d,max}$  and  $K_{d,linear}$  correlated well (with  $R>0.9$  for Cu, Ni, Pb and Zn, and  $R=0.76$  for Cd).

The sequences of these two  $K_d$  values consistently indicated the materials with the maximum sorption capacity at metal concentrations of environmental interest: BF, BS, GW and MOW had the highest (or second highest)  $K_{d,Freundlich}$  and  $K_{d,linear}$  for all of the metals examined.

#### **2.3.4.3. Effect of material characteristics on the sorption capacity**

The sequence of  $K_d$  values for the studied metal+material combinations could not be straightforwardly associated with any of the material parameters. Due to the diverse origin and properties of the studied materials (materials with low pH and high DOC, such as OWH and OP; materials with high pH and low DOC, such as biochars; materials with high pH and medium DOC, such as MSW), it was difficult to find unequivocal trends valid for all the scenarios. Focusing on pH and DOC, which are two of the parameters expected to govern metal interaction in this type of material, they correlated for the whole set of materials ( $R=0.93$ ), although the correlation was not significant when excluding OWH and OP materials. A nearly identical pattern was observed when examining the correlation between pH and HA+FA. Starting from this observation, a correlation matrix was obtained between  $K_{d,max}$  (as  $K_{d,linear}$  was not available for all the scenarios, and both parameters were well correlated, as described in the previous section) and main soil properties that may affect metal sorption. Correlations were tested for the complete set of materials and excluding OWH and OP materials. **Table 2.4** summarizes those cases where correlations were statistically significant ( $p<0.1$ ). pH and especially DOC were linearly correlated to  $K_{d,max}$  for the complete set of materials for many metals (with the clear exception of Pb, which had extraordinarily high  $K_{d,max}$  values, which made it difficult to fit its sorption isotherm to linear equations), as high pH and low DOC were associated with high  $K_{d,max}$  values. Whereas these correlations improved when removing the biochar samples, they were not significant when the materials excluded were OWH and OP. TOC did not correlate in any case with  $K_{d,max}$ .

**Table 2.4.** Correlation coefficients between  $K_{d,max}$  and physicochemical properties for all materials tested.

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
pH	0.68	0.66	n.s.	n.s.	0.74
CEC	n.s.	-0.67	n.s.	-0.63	n.s.
DOC	-0.74	-0.67	-0.63	n.s.	-0.68
HA+FA	-0.7	-0.7	n.s.	n.s.	n.s.
Relative content of alkyl groups	n.s.	-0.89	n.s.	-0.8	-0.94
Relative content of aromatic groups	n.s.	0.95	n.s.	0.94	n.s.

n.s.: Correlation was not statistically significant at  $p < 0.1$

The results for the complete set of materials are in agreement with those from previously reported studies because an acidic pH favours the solubilisation of metals and the increase in the DOC that can bind heavy metal ions in solution (Clemente et al., 2007). In addition, the presence of a mineral fraction in the GW material may also benefit the relatively high  $K_d$  values observed for this material (Gonzalez-Nuñez et al., 2011). The relatively high  $K_d$  (Cd) determined for this material may be due to the significant S content because Cd forms stable complexes with S functional groups (Karlsson et al., 2007).

#### **2.3.4.4. Potential use of materials investigated for environmental remediation**

The sorption capacity of the recommended materials proposed from the results obtained in previous sections (BF, BS, GW and MOW) can be compared with those of organic materials whose validity has been proven in the treatment of aqueous solutions but not yet applied to soils. For Cd and Ni, the obtained  $K_d$  values were much higher than those reported for other materials, such as humidified organic matter (Covelo et al., 2007) or humate potassium (Shaheen et al., 2013). For Cu, the  $K_d$  data were similar to those of composts, biochars obtained at low pyrolysis temperature (Pellera et al., 2012), coir and wood bark (Nwachukwu and Pulford, 2008), lower than the values reported for municipal waste (Paralelo and Barral, 2012) and much higher than the values reported for humidified organic materials (Covelo et al., 2007; Shaheen et al., 2013). For Pb and Zn, the  $K_d$  values were similar to those of municipal wastes (Paralelo and Barral, 2012), lower than the values reported for coir and wood

bark (Nwachukwu and Pulford, 2008), and much higher than the values for humidified organic materials (Covelo et al., 2007; Shaheen et al., 2013). For a material to be used for soil remediation from a sorption standpoint, its  $K_d$  values for the target metals should be at least one-two orders of magnitude higher than those of the untreated soils due to the low application dose to have a significant effect on decreasing the metal mobility in the resulting soil+material mixture. To confirm the viability of the use of the materials with the highest sorption capacities as amendments to decrease metal mobility in contaminated soils, their  $K_d$  values can be compared to the pH-dependent  $K_d$  values found in soils (Sauvé et al., 2000). The predicted  $K_d$  values for soils in the acidic pH range of 4-7 were 23-675 L kg<sup>-1</sup> for Cd, 370-2400 L kg<sup>-1</sup> for Cu, 14-1950 L kg<sup>-1</sup> for Ni, 2140-63100 L kg<sup>-1</sup> for Pb and 32-2345 L kg<sup>-1</sup> for Zn. A comparison of these results with those obtained for the target materials indicated that these materials would be more efficient for remediation of initially acidic contaminated soils, as little can be done in terms of decreasing metal mobility for those cases with metal  $K_d$  over 1000 L kg<sup>-1</sup>. A rough estimation of the effect of materials on the sorption capacity of soils can be calculated by estimating the  $K_d$  of the resulting soil+material mixture as a linear combination of their individual  $K_d$  values, weighted by the corresponding dose (typically within the 10% range). To do this calculation, we employed the  $K_{d,max}$  for the materials because  $K_{d,linear}$  were not available for all metal-material combinations. For acidic soils, the most important changes in  $K_d$  occurred for MOW-Cd, GW-Cd, BS-Cd, BS-Zn cases, with a 8-10-fold increase in  $K_d$ , and BS-Ni, BF-Pb, GW-Zn, GW-Ni, MOW-Zn and MOW-Ni, with a 3.5-5.5 fold increase. Besides, all resulting mixtures would be characterized by sorption yields higher than 95%, that represent an important increase for those metals with the lowest  $K_d$  values (i.e. Cd, Zn and Ni). In addition to the potential increase in the sorption capacity in the resulting mixture, the addition of the material would raise the pH of the resulting material+soil mixture, which would result in a beneficial, indirect effect on  $K_d$ .

Based on our results, GW, BF, MOW and BS are the most suitable materials for environmental remediation that can be used alone or in mixtures to increase the soil pH and sorption capacity of the resulting mixture. However, the most promising candidate materials should be tested with contaminated soils at

larger scale and considering multi-metal contamination scenarios to fully assess their performance as amendments. Furthermore, the long term stability of the buffer capacity of the amendments should also be investigated, especially in terms of ensuring a maintained shift over time of the initial acidic pH of the soils to more basic pH values.

## 2.4. References

- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere* 99, 19-33.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L. 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 158, 2282-2287.
- BOE, 1991. Real Decreto 1110/1991, de 12 de julio, por el que se aprueban los métodos oficiales de análisis de productos orgánicos fertilizantes. España.
- BOE, 2005. Real Decreto 824/2005, de 8 de julio, sobre productos fertilizantes. España.
- Cao, X., Harris, W. 2010. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. *Bioresour. Technol.* 101, 5222-5228.
- Cappuyns, V., Swennen, R., Verhulst, J. 2004. Assessment of acid neutralising capacity and potential mobilisation of trace metals from land- disposed dredged sediments. *Sci. Total Environ.* 333, 233-247.
- CEN/TS 15364, 2006. Characterisation of waste. Leaching behaviour test. Acid and basic neutralisation capacity test. European Comitee of Standarisation, Brussels, Belgium.
- Chun, Y., Sheng, G.Y., Chiou, C.T., Xing. B. S. 2004. Composition and adsorptive properties crop residue- derived chars. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4649-4655.

- Clemente, R., Paredes, C., Bernal, M.P. 2007. A field experiment investigating the effects of olive husk and cow manure on heavy metal availability in a contaminated calcareous soil from Murcia (Spain). *Agric. Ecosyst. Environ.* 118, 319-326.
- Coles, C.A., Yong, R. N. 2006. Use of equilibrium and initial metal concentration in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Eng. Geol.* 85, 19-25.
- Covelo, E. F., Vega, F. A., Andrade, M. L. 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *J. Hazard. Mater.* 140, 308-315.
- Ecoparc, 2013. Ecoparc de Barcelona, © 1990-2009 [viewed 15 August 2013] Available from: <http://ecoparcbcn.com/>.
- EPA Method 9056 A: Determination of inorganic anions by ion chromatography. Revision 1. February 2007. Environmental Protection Agency. Washington, D.C. USA.
- European Council, 2003. Decision 2003/33/CE, establishing criteria and procedure for the acceptance of waste at landfill pursuant to Article 16 and Annex II to Directive 1999/31/CE. Official Journal of European Communities, EU Commission, Brussels, Belgium.
- Farrell, M., Jones D. L. 2010. Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 175, 575- 582.
- 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.
- González-Núñez, R., Alba, M. D., Orta, M. M., Vidal, M., Rigol, A. 2011. Remediation of metal-contaminated soils with the addition of materials.

Part I: Characterisation and viability studies for the selection of non-hazardous waste materials and silicates. *Chemosphere* 85, 1511-1517.

Illera, V., Walter, I., Souza, P., Cala, V. 2000. Short-term effects of biosolids and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environment. *Sci. Total Environ.* 255, 29-44.

Karlsson, T., Elgh-Dalgren, K., Björn, E., Skyllberg, U. 2007. Complexation of cadmium to sulphur and oxygen functional groups in an organic soil. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71, 604-614.

Khokhotva, O., Waara, S. 2010. The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-treated pine bark. *J. Hazard. Mater.* 173, 689-696.

Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C. 2008. Stabilisation of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: A review. *Waste Manage.* 28, 215-255.

Lee, T., Lai, H., Chen, Z. 2004. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soil. *Chemosphere*, 57, 1459-1471.

Lombi, E., Zhao, F.J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H., McGrath, S.P. 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environ. Pollut.* 118, 435-443.

Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.O., Bujoli, B., Gan, Z., Hoaston, G. 2002. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* 2002, 40, 70-76.

Mohan, D., Sarswat, A., OK, Y.S., Pittman Jr, C.U. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost

and sustainable adsorbent: a critical review. *Bioresour. Technol.* 160, 191-202.

Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.* 60, 193-207.

Nwachukwu, O. I., Pulford, I. D. 2008. Comparative effectiveness of selected adsorbant materials as potential amendments for the remediation of lead-, copper- and zinc-contaminated soil. *Soil Use Manage.* 24, 199-207.

OECD, 2000. Organization for Economic Cooperation and Development. OECD Guideline 106. Guideline for the testing of chemicals: Adsorption-desorption using a batch equilibrium method. Paris, France.

Paralelo, R., Barral, M.T. 2012. Evaluation of the potential capacity as biosorbents of two MSW composts with different Cu, Pb and Zn concentration. *Bioresour. Technol.* 104, 810-813.

Pellera, F.M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.Y., Gidakos, E. 2012. Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *J. Environ. Manage.* 96, 35-42.

Pietikäinen, J., Kiiikkilä, O., Fritze, H. 2000. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus. *OIKOS* 89, 231-242.

Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M. 2006. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. *Environ. Pollut.* 140, 322-339.



- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid- Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden and Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1125-1131.
- Shaheen, S. M., Eissa, F. I., Ghanem, K. M., Gamal El-Din, H. M., Al Anany, F. S. 2013. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various byproducts. *J. Environ. Manage.* 128, 514-521.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T.C. 1981. *Spectrometric identification of organic compounds*, fourth ed. John Wiley and Sons, New York.
- Tapia, Y., Cala, V., Eymar, E., Frutos, I., Gárate, A., Masaguer, A. 2010. Chemical characterisation and evaluation of composts as organic amendments for immobilising cadmium. *Bioresour. Technol.* 101, 5437–5443.
- Van Herwijnen, R., Laverge, T., Poole, J., Hodson, M. E., Hutchings, T.R., 2007. The effect of organic materials on the mobility and toxicity of metals in contaminated soils. *Appl. Geochem.* 22, 2422-2434.
- Zmora-Nahum, S., Hadar, Y. Chen, Y. 2007. Physico-chemical properties of commercial compost varying in their source materials and country of origin. *Soil Biol. Biochem.* 39, 1263-1276.



## **Capítulo 3.**

### **Viabilidad de la aplicación del modelo de NICA-Donnan para ajustar isothermas de sorción de metales pesados en muestras orgánicas**



### **3.1. Introduction**

Soil organic matter is composed of humic substances (HS) including humin, humic acids (HA) and fulvic (FA) acids, and non-humic substances (proteins, carbohydrates, fatty acids, etc.) (Stevenson, 1994). Humic substances are the result of chemical and biochemical processes related to the decomposition of organic matter. From a structural point of view, these compounds can be defined as complex molecules with a high degree of functionalisation and high molecular weight, which are present in aquatic and terrestrial environments. HS strongly affect physicochemical properties of soils, such as pH and CEC. Besides, they provide highly interacting surfaces for ions, given the high concentration of negatively charged functional groups in these substances. The humic substances are usually classified according to their solubility: humic acids (HA), are only soluble in alkaline environments, while fulvic acids (FA) are soluble in basic and acidic conditions (Schnitzer, 1978).

HS strongly interact with cations, such as protons or heavy metals, controlling their chemical form and availability in soils. Thus, modelling the interaction between cations and HS is important to understand the chemical processes which determine their mobility. With this objective in mind, several models have been developed for describing cation-HS interactions. We can highlight the WHAM model, developed by Tipping (1992; 1998), the SHM model from Gustafsson, (2001) and the NICA-Donnan model (Koopal et al., 1994; Benedetti et al., 1995). Main features of all these models have been already discussed in Chapter 1.

Although in Chapter 2 sorption isotherms of heavy metals in the organic materials were satisfactorily fitted using Freundlich and linear models, it was decided to evaluate the feasibility of using the model of NICA-Donnan, developed to describe the interaction between humic substances and heavy metals. The NICA-Donnan model allows the prediction of the amount of metal sorbed on the HS with respect to metal concentrations in solution, pH and ionic strength. NICA-Donnan generic parameter sets for the interaction of metal ions with pure humic substances have been developed by measuring sorbed metal concentrations in humic substances of different origin. These

parameters define the interaction in a fairly transferable way, allowing for the prediction of sorption curves in samples with a significant content of humic substances (Milne et al., 2003). In some cases, it is even possible to do the fitting by modifying the generic parameter set to match experimental data. In this case, the limitations of the model must be considered when interpreting the fitted parameters, since the NICA-Donnan model was developed to describe the sorption behaviour of HS. Therefore, it is necessary to consider to which extent it is reasonable to assume that sorption in a target system would resemble the characteristics of HS sorption in terms of site affinity, site heterogeneity and behaviour with respect to pH and ionic strength.

Here, the viability of the NICA-Donnan model to describe the sorption behaviour of heavy metals in the set of organic materials studied in Chapter 2 and in an organic soil is explored.

### **3.2. The NICA-Donnan Model**

The NICA-Donnan model considers two kinds of interactions: an unspecific electrostatic interaction accounted by the Donnan equation and a specific binding to the phenol and carboxyl functional groups of organic matter, which is described by the NICA equation.

#### **3.2.1. The Donnan equation**

The Donnan equation describes the coulombic interaction between the negative charge of HS and the cations in solution. Therefore, the magnitude of this interaction depends only on charge, being highly unspecific. The negative charge in HS is only partially compensated by cations chemically bounded on the surface, and residual charge results, which generates a negative electrostatic potential (Benedetti et al., 1996). Thus, cations tend to concentrate in the surroundings of the HS, increasing the local concentration of cations that differs from the bulk solution concentration. In the Donnan model, HS are considered as a penetrable gel with a definite volume defined

as the Donnan volume ( $V_D$ , L kg<sup>-1</sup>), where the charge concentration takes place.

The charges from HS and ions must fulfill the electroneutrality condition:

$$\frac{q}{V_D} + \sum_i z_i (c_{Di} - c_i) = 0 \quad (1)$$

where  $q$  is the net charge of the HS (eq kg<sup>-1</sup>), considering the charge compensation associated with the bound cations,  $z_i$  is the charge of the ion  $i$ , including its sign and  $c_{Di}$  and  $c_i$  are the concentrations of ion  $i$  inside the Donnan volume and in the bulk solution, respectively. Both concentrations are related by a Boltzmann factor (  $\chi$  ):

$$c_{Di} = \chi c_i \quad (2)$$

The Boltzmann factor depends on the Donnan potential (  $\psi_D$  ) through:

$$\chi = \exp\left(-\frac{e\psi_D}{kT}\right) \quad (3)$$

where  $e$  is the charge of the electron,  $k$  is the Boltzmann constant and  $T$  is the temperature (K). A higher Donnan potential will thus be related with higher difference between bulk and Donnan concentrations.

As already commented, the Donnan equation assumes that the HS can be described as a penetrable colloid, whose volume depends on the ionic force. Thus, Donnan volume ( $V_D$ , L kg<sup>-1</sup>) is obtained from an empirical relation between particle volume and ionic strength ( $I$ ) (Benedetti et al., 1996; Milne et al., 2003):

$$\log V_D = b(1 - \log I) - 1 \quad (4)$$

where  $b$  is an empirical parameter determined from experimental data for the protonation of HS at different ionic strength with respect to varying ionic strength (Benedetti et al., 1996).

### 3.2.2. The NICA equation

The specific interactions (complexation, ion exchange) between the negatively charged functional groups of HS and cations are represented by the NICA equation (*Non Ideal Competitive Adsorption*). This equation describes a bimodal distribution of affinities, associated with phenol and carboxyl groups, which are the main functionalities present in HS. The NICA equation has been derived in Chapter 1, it allows for the representation of multicomponent systems interacting with heterogeneous surfaces, and is described by the following equation (Koopal et al., 1994; Benedetti et al., 1995).

$$Q_i = \frac{n_{i1}}{n_{H1}} * Q_{max1,H} * \frac{(K_{i1}c_{Di})^{n_{i1}}}{\sum_i (K_{i1}c_{Di})^{n_{i1}}} * \frac{[\sum_i (K_{i1}c_{Di})^{n_{i1}}]^{p_1}}{1 + [\sum_i (K_{i1}c_{Di})^{n_{i1}}]^{p_1}} + \frac{n_{i2}}{n_{H2}} * Q_{max2,H} * \frac{(K_{i2}c_{Di})^{n_{i2}}}{\sum_i (K_{i2}c_{Di})^{n_{i2}}} * \frac{[\sum_i (K_{i2}c_{Di})^{n_{i2}}]^{p_2}}{1 + [\sum_i (K_{i2}c_{Di})^{n_{i2}}]^{p_2}} \quad (5)$$

where indexes 1 and 2 correspond to carboxyl and phenol sites, respectively,  $Q_i$  is the amount of component  $i$  bonded to the surface,  $n_{i1(i2)}$  accounts for the non-ideality in the sorption of  $i$ , related with denticity in bonding and lateral and cooperative interactions,  $p_{1(2)}$  describes the intrinsic heterogeneity of the HS due to the distribution of affinities that result from the structural variability in the sorption sites,  $K_{i1(i2)}$  are the median affinities of component  $i$  for the HS,  $Q_{max,H1(H2)}$  (eq kg<sup>-1</sup>) is the total number of available sites for protons, as this ion can be studied without competition with metals and serves as a reference for another ionic species.  $c_{Di}$  is the concentration of the component  $i$  in the Donnan volume, as determined using the Donnan equations (Benedetti et al., 1995). The latter highlights the fact that both NICA and Donnan terms depend on each other. Thus, the system has to be resolved in an iterative way to achieve a solution which accomplishes the two equations simultaneously.



### **3.3. Materials and methods**

#### **3.3.1. Samples**

The viability of the use of the NICA-Donnan model to describe metal sorption in organic samples was tested in organic materials candidates to be used as materials in contaminated soils, and in an organic soil.

Four organic materials and two biochars, already described in Chapter 2 were examined: compost derived from municipal organic waste (MOW); compost made from residual municipal waste (MSW), which included paper and glass materials that were manually and mechanically separated; olive wet husk (OWH), which is also called two-phase olive-mill waste, is a sub-product from the olive oil industry; olive pomace (OP), a solid generated by a three-phase system during olive oil production; biochar derived from tree barks (BF); and biochar derived from vine shoots (BS). The two biochars were produced by pyrolysis at 400°C for 3 h. The methods used for the characterisation of these samples are also described in Chapter 2.

Regarding the organic soil (ORG), it was collected in North of Scotland. The ORG soil was characterised for general properties. The pH was measured in a 1:10 (solid/water) solution and cation exchange capacity was determined by extraction with ammonium acetate, procedure described by Bower (Bower et al., 1952). The total carbon (TOC) was measured by elemental analysis. To determine the DOC content, 2 g of soil were equilibrated with 50 mL of a 0.01 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> solution. The resulting suspension was end-over-end shaken for 10 min, the supernatant was filtered through a 0.45 µm filter and acidified to pH 2 with HCl, and the DOC was determined using a total organic carbon analyser Shimadzu TOC-50000. The loss-on-ignition (LOI) was determined gravimetrically after calcination at 450°C. The HA and FA contents (HA and FA, respectively) were determined by an official method (BOE, 1991). In this procedure, the humic and fulvic acids were dissolved at alkaline pH, in the obtained extract (total humic extract), the total organic carbon was measured. In order to precipitate HA the extract obtained was acidified to pH 1 with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Finally, the HA was separated and redissolved at alkaline pH and

the total organic carbon was determined in the extract of HA. The FA was calculated as the difference between the total organic carbon in the total humic extract and the HA extract.

### **3.3.2. Sorption experiments**

The sorption experiments on the materials were described in detail in the Chapter 2. The ionic strength was determined in the contact solution of the sorption experiments as the sum of the ionic species in solution. The ionic strength of the materials were: 0.057 mol L<sup>-1</sup> for MOW, 0.065 mol L<sup>-1</sup> for MSW, 0.028 mol L<sup>-1</sup> for OWH, 0.037 mol L<sup>-1</sup> for OP, 0.02 mol L<sup>-1</sup> for BF and 0.018 mol L<sup>-1</sup> for BS.

The sorption experiments were performed equilibrating 1.5 g of soil with 30 mL of the target metal solutions in a medium that reproduced the cationic composition of the soil solution. The ionic strength was adjusted to 0.034 mol L<sup>-1</sup>. The desired soil solution cation composition was achieved by the addition of the associated electrolyte ions (CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaCl and KCl). The initial concentrations of the target metals were 0.1, 0.2, 0.6, 1, 2 and 10 meq L<sup>-1</sup>. The target metal was added to a contact solution prepared to simulate the cationic composition of soil solution. The suspensions were end-over-end shaken during contact time for a previously established period of 5 hours for Cd, Cu, Zn and 24 h for Pb (Sastre et al., 2007). The samples were centrifuged, and the obtained supernatants were filtered through a 0.45 µm filter. Major and trace elements were determined in the solutions using a Perkin Elmer Model OPTIMA 3200RL ICP-OES. The detection limits of the inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) were 0.01 mg L<sup>-1</sup> for Cd and Cu; 0.025 mg L<sup>-1</sup> for Zn; 0.1 mg L<sup>-1</sup> for Ca, Mg; 0.2 mg L<sup>-1</sup> for Pb; 1 mg L<sup>-1</sup> for K; and 5 mg L<sup>-1</sup> for Na. A Perkin-Elmer ELAN 6000 inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), equipped with a Perkin-Elmer AS-91 autosampler, was used for the lowest trace element concentrations. Several element isotopes (<sup>111</sup>Cd, <sup>112</sup>Cd and <sup>114</sup>Cd; <sup>63</sup>Cu and <sup>65</sup>Cu; <sup>208</sup>Pb; <sup>66</sup>Zn, <sup>67</sup>Zn and <sup>68</sup>Zn) were measured to detect and control for possible isobaric or polyatomic interferences. To correct for instabilities in the

ICP-MS measurements,  $^{103}\text{Rh}$  was used as an internal standard with a concentration of  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  in all of the samples. The detection limits of the ICP-MS measurements were  $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$  for Cd,  $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$  for Pb,  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$  for Cu and  $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$  Zn. The following emission lines were used for each element determined (nm) Cd: 214.440 and 228.802; Cu: 324.752 and 327.393; Pb: 220.353; Zn: 206.200 and 213.857; Ca: 315.887 and 317.933; Mg: 279.077 and 285.213; K: 766.490; Na: 330.237.

### **3.3.3. Application of the NICA-Donnan model**

The NICA-Donnan equations (1-5) were written as a python function (Python Software Foundation, 2014). Python was chosen as the programming language for the code due to its flexibility, syntax simplicity and the availability of sophisticated optimisation routines (in the scipy toolbox). Both python and scipy are non-commercial programs. Then, the NICA and Donnan equations were solved simultaneously by iteration. In a nutshell, the process consists in finding the equilibrium solution concentrations of the metal ( $c_i$ ) that are consistent with both the NICA and Donnan equations and also with the total initial concentrations ( $C_{initial}$ ), when the solution was found, the amount of metal in the solid phase ( $Q_i$ ) was calculated. Defining an increasing number of initial concentrations, independent predictions to obtain the sorbed concentrations ( $Q_i$ ) are performed and the predicted isotherms are constructed. The input parameters for the calculation are: content of humic and fulvic acids in the solid phase, DOC, initial target metal concentrations, ionic strength and pH. Ionic strength can be given as a fixed value from experimental data or calculated from solution concentrations in the prediction. We found that both choices resulted in similar sorption curves and decided to employ the experimentally determined value.

The model was used in two different ways: first, predicted sorption curves were calculated by employing the generic parameter set of the model. In a second step, model parameters were fit to adjust to the experimental isotherms.

In the case where model parameters ( $Q_{max,Hr}$ ,  $n$ ,  $p$  and  $K$ ) were optimised for the fitting exercise, the former routine was coded as an independent function called by a non-linear multivariate optimisation routine, employing the Limited-memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (L-BFGS-B) algorithm in its bounded version, as programmed in the scipy optimisation toolbox (Morales and Nocedal, 2011). For the fitting procedure, predicted sorption isotherms were constructed and the standard deviation between the experimental and predicted data was calculated, model parameters were then varied by the optimisation routine and the new standard deviation from the new parameters was compared to the former step. This process was repeated until reaching a minimum in the standard deviation.

### 3.4. Results and discussion

#### 3.4.1. Main sample characteristics

The selected samples covered a wide range of pH and DOC values, as well as of HA and FA contents, as summarised in **Table 3.1**. It is anticipated that the content of HA and FA may play a key role on the viability of the use of the NICA-Donnan model.

**Table 3.1.** Main physicochemical parameters of organic materials and organic soil.

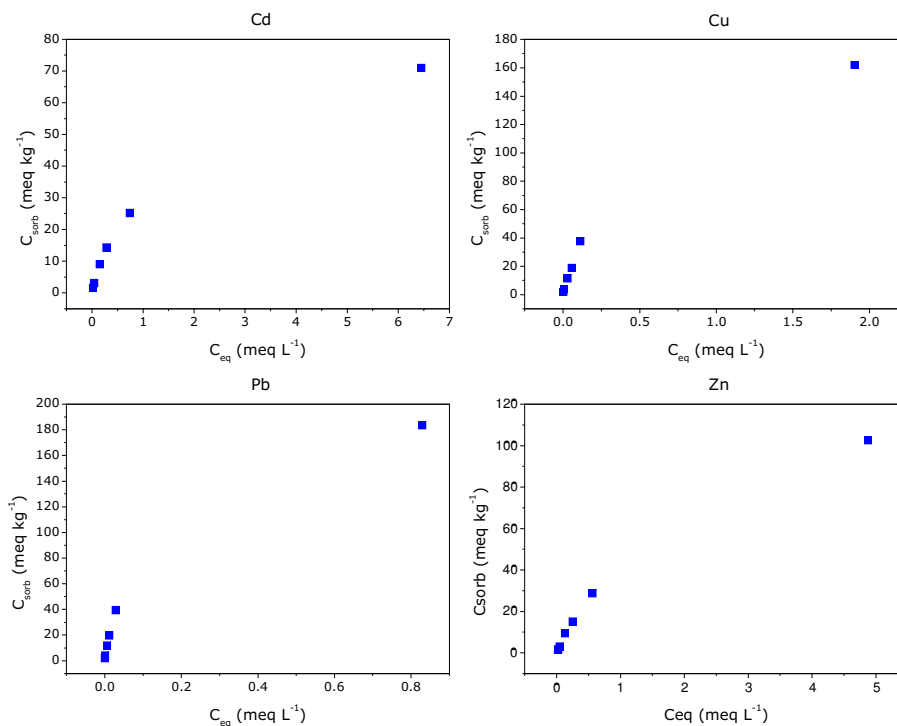
Parameter	BS	MOW	MSW	OP	OWH	ORG soil
pH	10	8.3	8.1	5.7	4.6	2.4
CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	53	105	102	220	84	119
LOI (%)	94	56	77	94	94	90
TOC (%)	67	27	31	43	49	47
DOC (mg C L <sup>-1</sup> )	49	233	745	2404	2124	233
HA (%)	2.0	3.5	2.7	4.4	14.4	15.5
FA (%)	2.5	4.1	8.6	25.5	28.5	30.6
HA+FA/LOI	0.05	0.14	0.15	0.32	0.46	0.51

Several materials (MOW, MSW and BS) had a considerably low content of humic substances, as shown in **Table 3.1**. Therefore, their high organic matter content was not related to a high humification degree. On the other hand, OP, OWH, and especially the ORG soil presented a relatively high concentration of humic substances and a high related HA+FA/LOI ratio, which indicated the relevant presence of humified materials. In this way, OWH, OP and ORG were expected to be more likely samples whose sorption data could be modelled through NICA-Donnan model, as they should resemble more closely to the behaviour of the purified humic substances for which the model was developed.

#### **3.4.2. Sorption isotherms of ORG soil**

The  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  sorption isotherms for Cd, Cu, Pb and Zn in the ORG soil are shown in **Figure 3.1**. The  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  slope decreased at increasing initial concentrations for all studied metals, which indicated a higher affinity of the soil to the metals at low concentrations. Saturation of the sorption sites at higher initial metal concentrations could not be either disregarded, although data at higher initial metal concentrations should be obtained to confirm this hypothesis. Sorption of Cu and Pb up to an initial concentration of 1 meq L<sup>-1</sup> showed a very pronounced slope, in agreement with the high relative affinity of the organic matter for these metals (Sposito, 2008).

As summarised in **Table 3.2**, the  $K_d$  values for all target metals varied within a short range, a maximum of one order of magnitude, as noticed for Pb. The sorbed concentrations for Cu and Pb were always higher than for Cd and Zn. This pattern was also shown by the higher  $K_d$  values quantified for Cu and Pb in comparison with the  $K_d$  values determined for Cd and Zn, for both minimum ( $K_{d,min}$ ) and maximum ( $K_{d,max}$ )  $K_d$  values. Therefore, the  $K_{d,max}$  values decreased in the following order: Pb>Cu>Cd>Zn, as also observed by Morera et al (2001) for a soil with a high content of organic matter and in agreement with the relative affinity of soil organic matter to the studied heavy metals.



**Figure 3.1.** Sorption isotherms of Cd, Cu, Pb and Zn in the ORG soil.

Moreover, the  $K_d$  values were similar to those reported by other authors for agricultural and forest soils (Morera et al., 2001; Sprynskyy et al., 2011), but lower than values obtained for mineral soils (Sauvé et al., 2000; Sastre et al., 2007). The  $K_f$  values obtained from the Freundlich model followed the same sequence observed for  $K_d$  values. The  $N$  values obtained were always lower than 1, indicative of the presence of sites of different affinity.

**Table 3.2.** Minimum and maximum  $K_d$  values and results from the Freundlich fitting of the sorption of target metals in the ORG soil.

	$K_{dmax}$ (L kg <sup>-1</sup> )	$K_{dmin}$ (L kg <sup>-1</sup> )	$K_f$	$N$
Cd	70	11	64	0.38
Cu	650	85	117	0.58
Pb	2370	220	220	0.52
Zn	65	20	40	0.64

### 3.4.3. Prediction of sorption isotherms with NICA-Donnan model

As a first step, the generic parameter set of the NICA-Donnan model was employed to predict the solution and sorbed metal concentrations for the five materials and the organic soil (see **Table 3.3**) (Kinniburgh et al., 1999; Milne et al., 2001; Milne et al., 2003). From these parameters, some of the trends in the sorption of Cd, Cu, Pb and Zn on humic substances were already observed, as Cu and Pb presented significantly higher affinity constants than Cd and Zn, in line with their higher affinity towards organic matter. It was also noticed that the phenol groups showed a higher affinity ( $\log K_2$ ) towards heavy metals than the carboxyl groups ( $\log K_1$ ), in accordance with the relative affinity of organic groups with respect to metals (Stevenson, 1994).

**Table 3.3.** Generic NICA-Donnan parameters for Cd, Cu, Pb and Zn binding to humic and fulvic acids.

Fulvic acids				
$Q_{max1,H}$ (eq kg <sup>-1</sup> )	5.88		$p_1$	0.59
$Q_{max2,H}$ (eq kg <sup>-1</sup> )	1.86		$p_2$	0.70
	Cd	Cu	Pb	Zn
$\log K_1$	-0.97	0.26	-1.16	-3.84
$\log K_2$	0.50	8.26	6.92	-0.73
$n_1$	0.68	0.53	0.60	0.67
$n_2$	0.50	0.36	0.69	0.61
Humic acids				
$Q_{max1,H}$ (eq kg <sup>-1</sup> )	3.15		$p_1$	0.62
$Q_{max2,H}$ (eq kg <sup>-1</sup> )	2.55		$p_2$	0.41
	Cd	Cu	Pb	Zn
$\log K_1$	-0.20	2.23	1.25	0.11
$\log K_2$	2.37	6.85	4.84	2.39
$n_1$	0.73	0.56	0.60	0.67
$n_2$	0.54	0.34	0.69	0.27

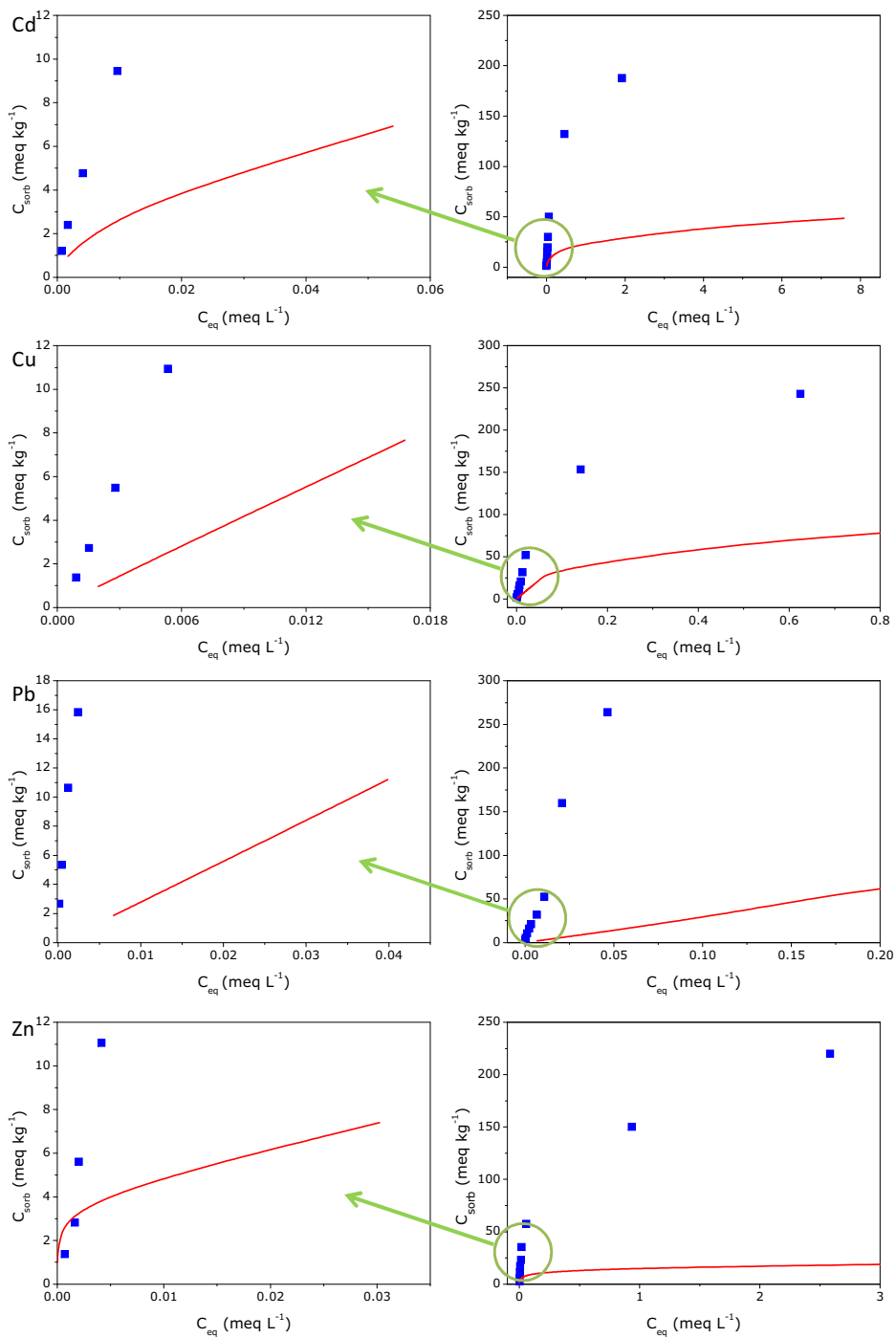
The input data for the model were dissolved organic carbon (DOC), pH and ionic strength of the contact solution, humic and fulvic acid content in solid phase and initial target metal concentration. The DOC was assumed to behave as a fulvic acid. In this way, three humic surfaces were defined, HA and FA in

the solid phase and FA in solution, which weight was defined from the HA and FA content in the solid phase and DOC, respectively. It is important to keep in mind that three phases (HA and FA in soil phase and FA in solution) have to be solved simultaneously.

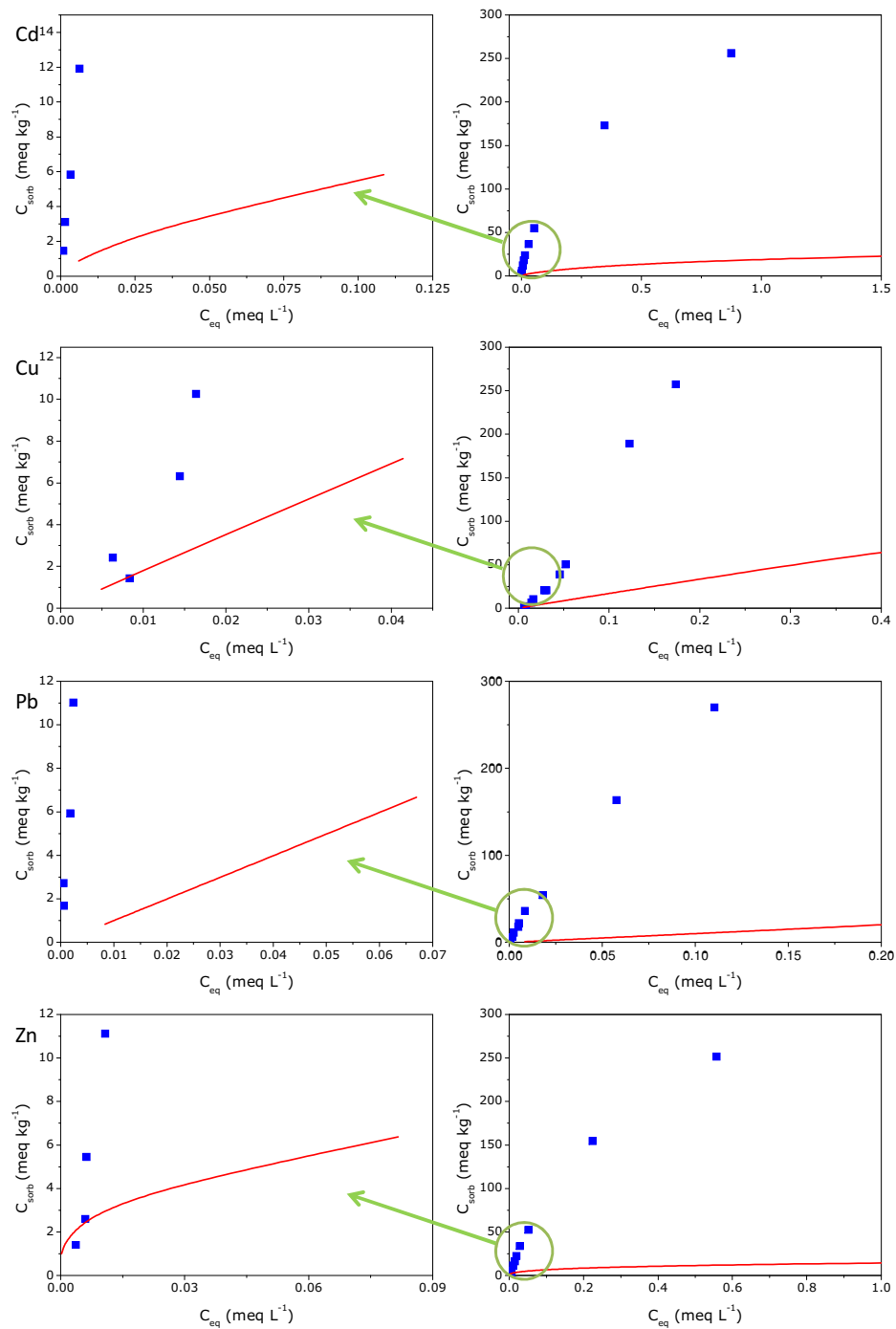
### 3.4.3.1. The case of the materials

The ability of NICA-Donnan model to predict the sorbed metal concentrations in the solid phase ( $Q_i$ ) and equilibrium metal concentrations in solution ( $c_i$ ) varied among the different materials investigated. **Figures 3.2-3.6** show the predicted isotherm curves along with the experimental sorption data for each material, obtained by using the generic set of parameters. The complete isotherms are shown on the right side and the experimental data obtained at low initial metal concentration are amplified and displayed on the left side. Not unexpectedly, the predicted  $C_{sorb}$  of MOW, MSW and BS were strongly underestimated in the majority of cases (see **Figures 3.2-3.4**), in agreement with their low humic substances content. Thus, the description of metal sorption by the NICA-Donnan model with the generic parameters seems to be of little relevance, and contributions from another kind of phases, such as oxides, should be taken into account, as is the case of general equations such as the Freundlich model. The only exception to this general underestimation was the prediction of the Cu sorption isotherm for the MSW amendment, which matched reasonably well to the experimental data. Although a similar agreement was not observed for Pb, this observation could be related to the higher affinity of the humic substances for Cu. Therefore their relevance in the Cu sorption was observed even for a sample in which the (HA+FA)/LOI ratio was around 0.15, with a major contribution of fulvic acids within the organic acids pool. It is worth mentioning that sorption underestimation has been already observed in the prediction of Pb isotherms employing the generic parameter dataset (Xiong et al., 2013), and it was related to specificity of the experimental dataset from which the generic parameters were fitted, as the experimental data employed for the derivation of Pb parameters consisted in only a few purified humic substances, potentially giving rise to fitted parameters that were less transferable than for other metals, which parameters were obtained from a broader set of experimental data.

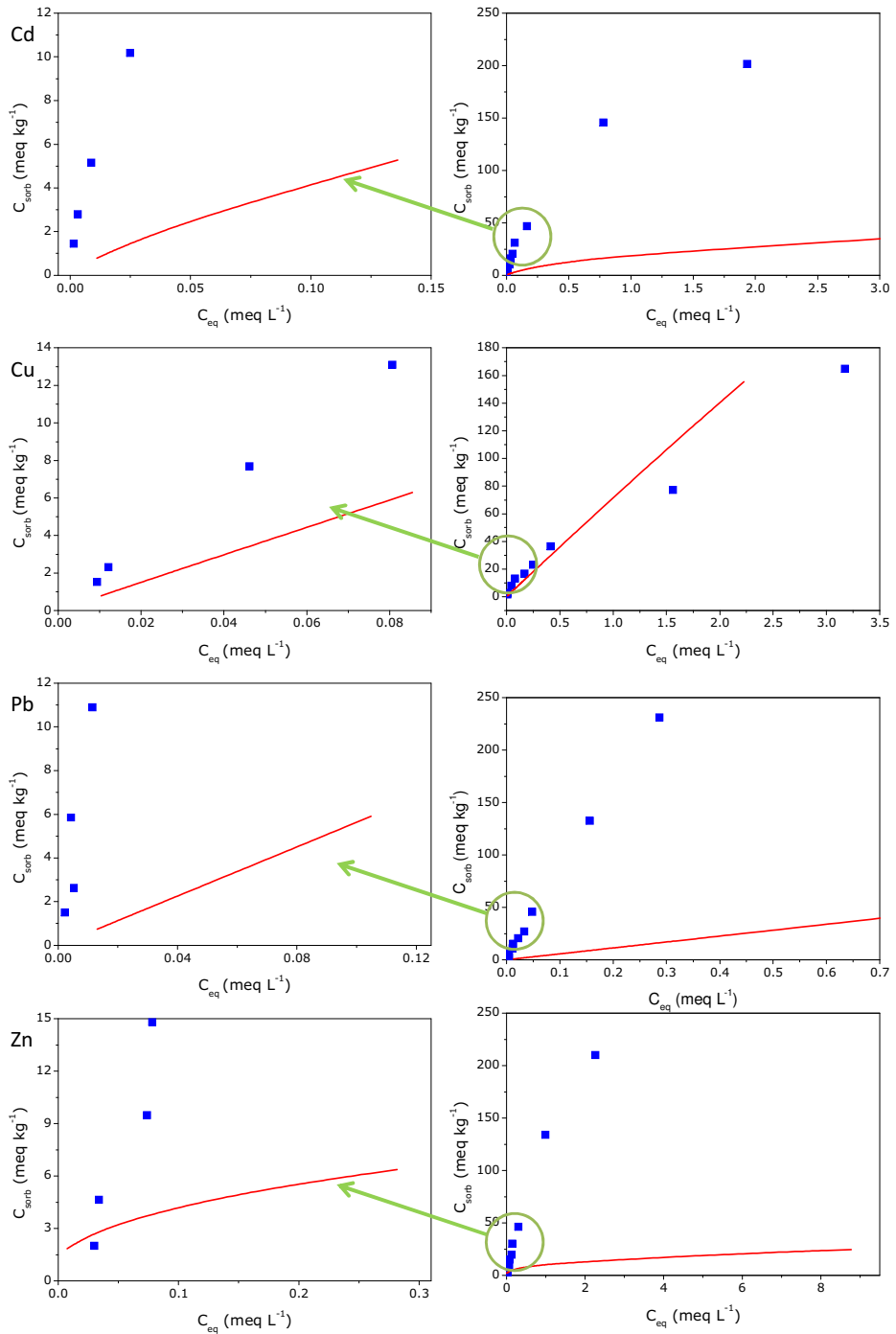




**Figure 3.2.** Isotherms for BS material (experimental data in blue squares; predicted data in red line).

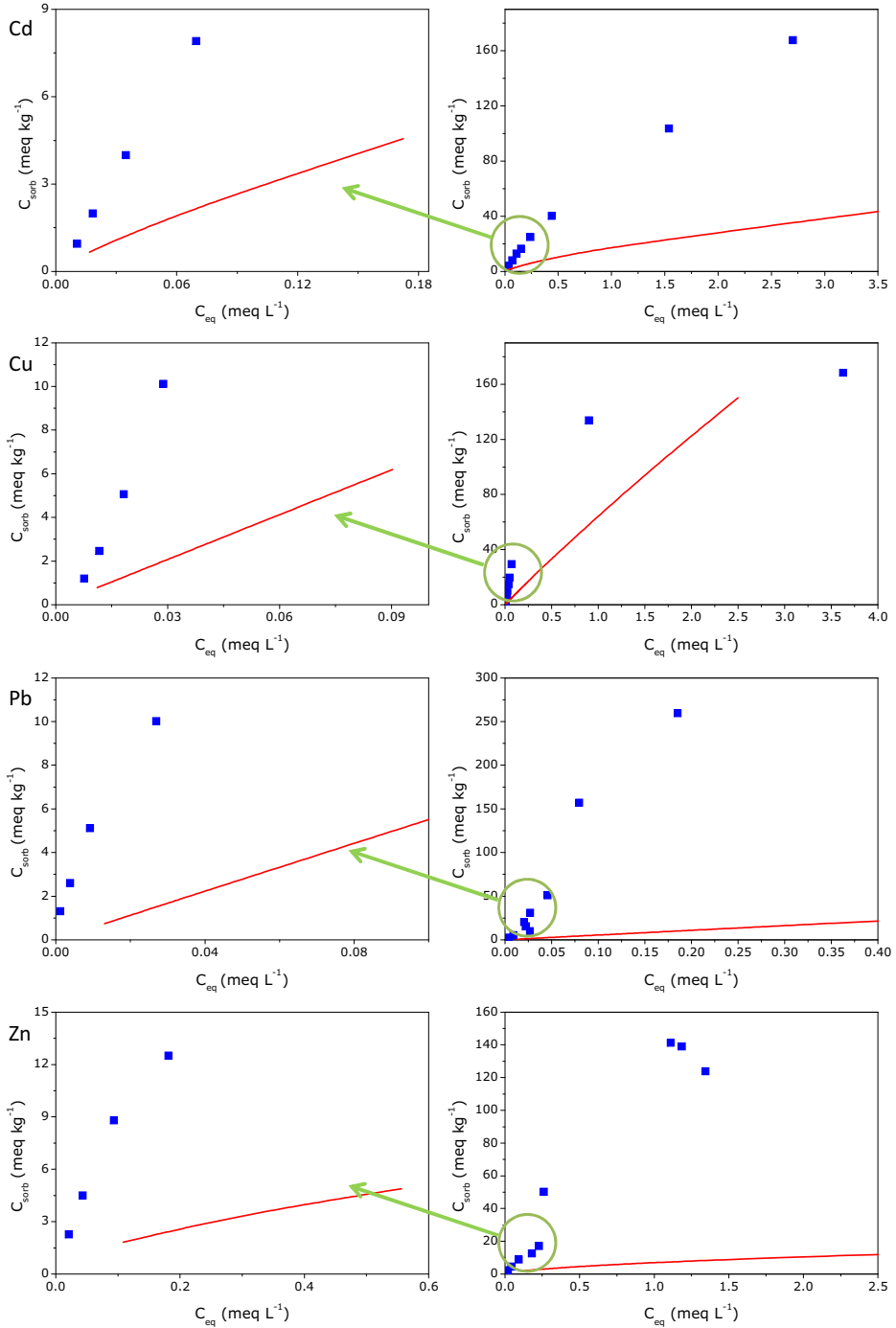


**Figure 3.3.** Isotherms for MOW material (experimental data in blue squares; predicted data in red line).

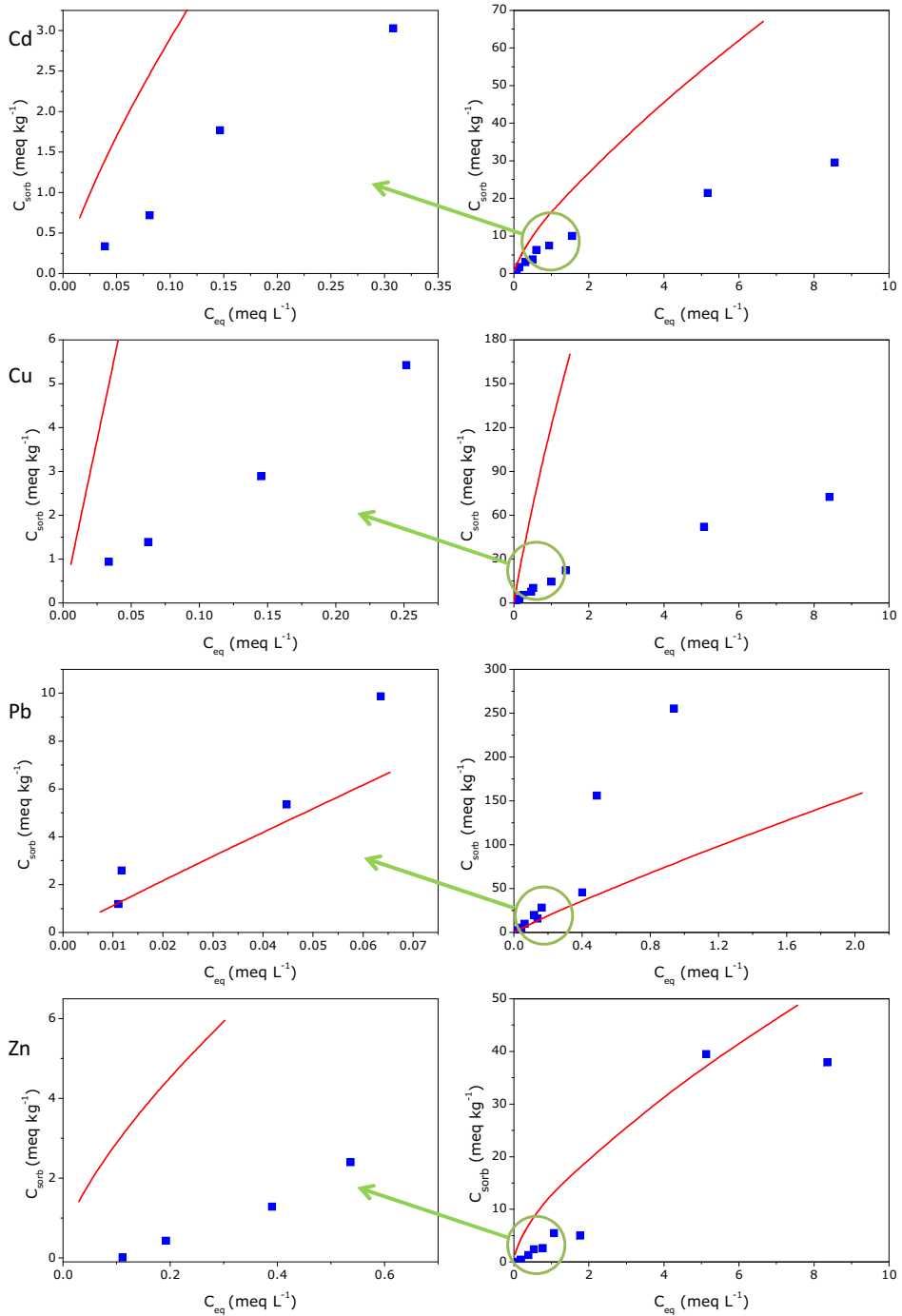


**Figure 3.4.** Isotherms for MSW material (experimental data in blue squares; predicted data in red line).

Regarding materials with a higher content of humic substances (specifically, OP and OWH), they exhibited a contrasting behaviour in the prediction of the metals sorbed concentrations, as seen in **Figures 3.5** and **3.6**. On one side, the NICA-Donnan model underestimated the metal sorbed concentration in the OP amendment, with Cu having the best prediction curve, similarly to what was observed with MSW material. On the other hand, predicted sorbed concentrations obtained for OWH were generally overestimated with respect to the experimental values, with exception of Pb at the low concentration range. This lack of fitting was an unexpected result on the basis of the high relative contribution of HA and FA to the total organic matter content for this material, and could be partially attributed to the presence of other soluble non-humic organic substances such as proteins or sugars and especially lipids (Karapamar and Worgan, 1983), which are significant for this particular material, as could be noticed from the oily texture of the solutions obtained after the sorption experiments, in agreement with its origin. These small organic molecules would likely establish a competition for heavy metal binding with the solid phase of the material, thus partially inhibiting metal sorption.



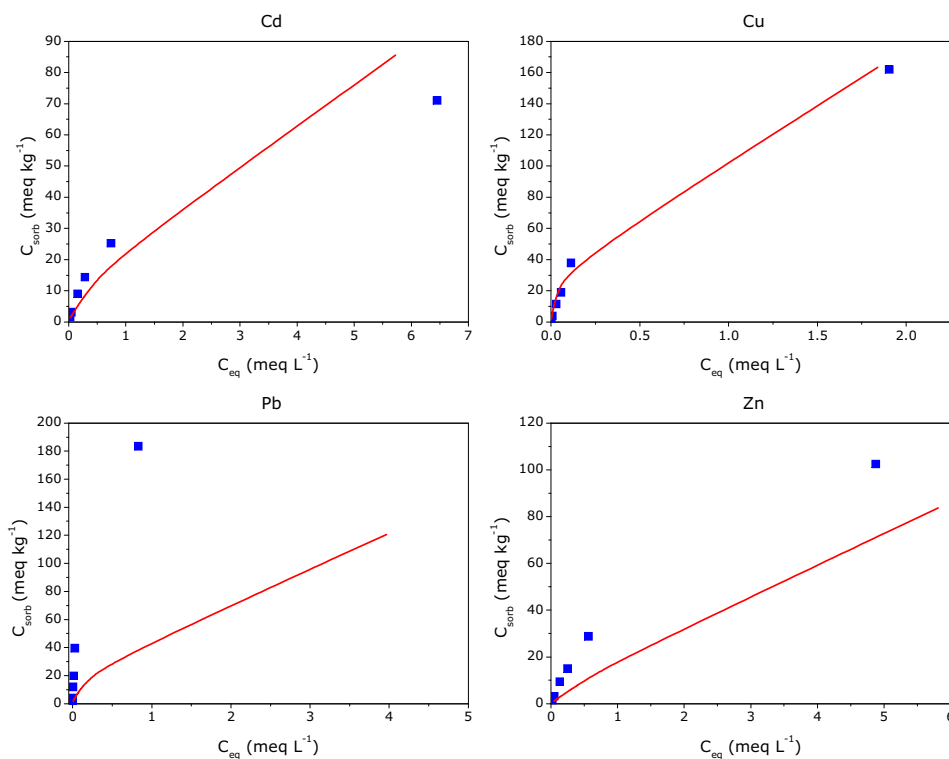
**Figure 3.5.** Isotherms for OP material (experimental data in blue squares; predicted data in red line).



**Figure 3.6.** Isotherms for OWH material (experimental data in blue squares; predicted data in red line).

### 3.4.3.2. The case of the ORG soil

The results of the prediction of the sorption isotherm of the ORG soil are shown in **Figure 3.7**. The prediction exercise based on the generic parameters of the NICA-Donnan model resulted in much better agreement with the experimental sorption isotherms of the ORG soil for many metals than that observed for the materials. The NICA-Donnan model could effectively predict the sorption isotherms of Zn, Cd and especially of Cu. This finding was in agreement with the highly humified organic matter content in this sample. Results showed again and underestimation of the Pb data, thus indicating that NICA-Donnan generic parameters for this metal were not appropriate enough and that they could be optimised, as already observed by Xiong et al. (2013).



**Figure 3.7.** Isotherms for ORG soil (experimental data in blue squares; predicted data in red line).

#### 3.4.4. Optimisation of the NICA-Donnan model parameters

A second stage in the viability studies dealing with the use of the NICA-Donnan model to this type of samples was to optimise the generic model parameters and to compare the new values with the NICA-Donnan generic data set. Trials to obtain a fitted set of parameters failed for MOW, BS, MSW, OP and OWH materials. The optimisation procedure quickly led to unreasonable values for the affinity constants, site concentrations and non-ideality parameters. Considering that NICA-Donnan model was reasonably successful in describing the metal sorption for the ORG soil, the viability study focused on this sample.

The simultaneous optimisation of  $n$ ,  $K$  and  $Q_{max,H}$  would be likely to drive the parameter optimisation to an unphysical solution because of the large number of optimised parameters or due to covariance between them. In order to circumvent this problem, the values of the affinity constants ( $K$ ) were first optimised with respect to the low concentration range of experimental curves. We expected that effects stemming from site saturation and non-ideality would be less important in the low concentration range, as we are far from a significant coverage of the surface by the target metal. In this way, fitted  $K$  values were able to reproduce the initial slope of the isotherms properly, which was mostly related with the ion-surface affinity. Including the optimised  $K$  values, we then fitted  $Q_{max,H}$  to all experimental points, as this parameter represents the number of sites and is key in the representation of the saturation of sites. Finally, we fitted  $K$ ,  $n$  and  $Q_{max,H}$  simultaneously by employing the optimised values of  $K$  and  $Q_{max,H}$ . Thus,  $K$  and  $Q_{max,H}$  were again allowed to vary, but starting from values that adequately represented the affinity at low concentration (for  $K$ ) and site saturation (for  $Q_{max,H}$ ). We did not consider the heterogeneity parameter  $p$  in our parameter optimisation because this term would add even more parameters to the calculation and is covariant with  $n$ , which could pose problems for the interpretation of data.



**Table 3.4** summarizes the values of  $n$ ,  $Q_{max,H}$  and  $K$  parameters in the NICA-Donnan generic set and their optimised values. The most important changes on the optimised parameters were obtained for the sorption parameters of carboxyl group (site 1). This finding agrees with the fact that phenol groups would remain almost completely protonated in the conditions of the experiment (pH 2.4) and that a change in the affinity or non-ideality on this kind of sites would then have a smaller effect on the sorption of metals than changes in the carboxyl groups. As only two  $K$  parameters significantly changed ( $K_1$ -Pb-HA,  $K_1$ -Zn-HA) from their generic values through the optimisation process, trends about site affinity (phenol being more strongly binding than carboxyl sites) and metal binding, with two highly interacting metals (Cu and Pb) over Cd and Zn remained true in the optimised set of parameters.

**Table 3.4.** Optimised and generic NICA-Donnan dataset for all metals. Generic values were taken from Milne et al. (2003).

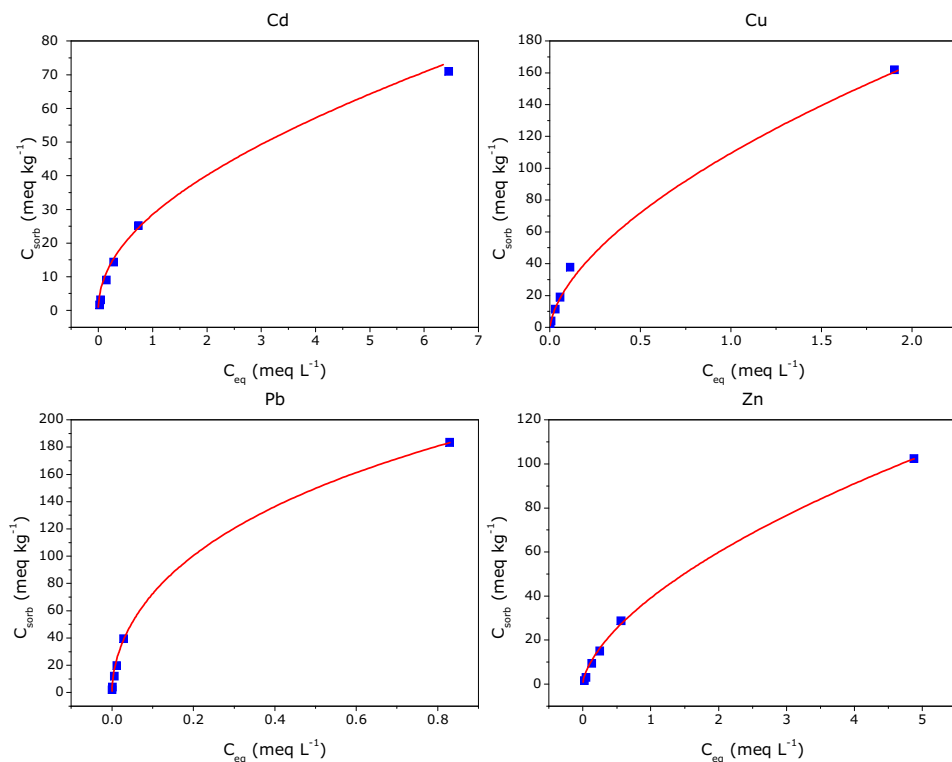
Fulvic Acids								
	Opt.		Gen.				Opt.	Gen.
$Q_{max1,H}$ (eq kg <sup>-1</sup> )	2.16		5.88		$Q_{max2,H}$ (eq kg <sup>-1</sup> )		1.58	1.86
	Cd		Cu		Pb		Zn	
	Opt.	Gen.	Opt.	Gen.	Opt.	Gen.	Opt.	Gen.
$\log K_1$	0.61	-0.97	1.13	0.26	-0.44	-1.16	-3.84	-3.84
$\log K_2$	0.50	0.50	8.25	8.26	8.31	6.92	-0.72	-0.73
$n_1$	0.47	0.68	0.31	0.53	0.63	0.60	0.63	0.67
$n_2$	0.50	0.50	0.72	0.36	0.27	0.69	0.60	0.61
Humic Acids								
	Opt.		Gen.				Opt.	Gen.
$Q_{max1,H}$ (eq kg <sup>-1</sup> )	3.24		3.15		$Q_{max2,H}$ (eq kg <sup>-1</sup> )		2.55	2.55
	Cd		Cu		Pb		Zn	
	Opt.	Gen.	Opt.	Gen.	Opt.	Gen.	Opt.	Gen.
$\log K_1$	0.14	-0.20	0.46	2.23	3.69	1.25	2.24	0.11
$\log K_2$	2.40	2.37	6.57	6.85	5.37	4.84	2.42	2.39
$n_1$	0.73	0.73	0.73	0.56	0.56	0.60	0.65	0.67
$n_2$	0.41	0.54	0.59	0.34	0.65	0.69	0.27	0.27

The largest changes in affinity were observed for the humic carboxyl group  $K_1$  of Pb and Zn, where an increase of two orders in magnitude was observed. This trend was expectable since Pb and Zn sorbed concentrations were underestimated on the prediction based on the generic parameter set (see **Figure 3.7**). As mentioned earlier, discrepancies in the case of Pb were already reported in literature (Xiong et al., 2013).

The largest change in  $Q_{max,H}$  was observed for the total number of sites of carboxyl group in fulvic acid. It is worth noting that this parameter has been already identified as crucial in the accurate prediction of sorption curves based on the NICA-Donnan model (Tan et al., 2013).  $Q_{max,H1}$  was thus proposed as a parameter that could be modified to obtain material specific sorption curves, while maintaining the remaining parameters to their generic values. Consequently, the large modification of  $Q_{max,H1}$  for fulvic acids observed during the optimisation exercise could be related to a general adaptation of the model to fit this particular case.

The fitting of the metal sorption isotherms of the ORG soil was repeated with the updated set of parameters. Results from this exercise are shown in **Figure 3.8**. The use of the optimised parameters led to an excellent fitting of the experimental data.

From the results obtained, it appears as if not only the content of the humic substances, but also their nature and degree of stabilisation are key factors for the success of the NICA-Donnan application to fit sorption data in organic samples. The importance of the content of HS was evident from the significant underestimation of sorption curves in MOW, BS and MSW materials, which likely presented metal sorption associated with other components of solid phase different from HS.



**Figure 3.8.** Isotherms of ORG soil. Experimental (blue squares); predicted data obtained with the NICA-Donnan model by employing the optimised parameters.

The importance of the type of HS can be observed from the comparison of the performance of the model with respect to ORG, OP and OWH, as ORG is a highly stabilised organic soil, which should resemble the behaviour of purified humic substances employed for the development of the generic dataset properly. On the other hand, OP and OWH are comparatively less stabilised materials, with a higher content of small organic molecules, as carbohydrates or lipids. From the results obtained, it seems that not only the content of the humic substances, but also their nature and degree of stabilisation are key factors for the success of the NICA-Donnan application to fit sorption data in organic samples.

### 3.5. References

- Benedetti, M.F., Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1995. Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* 29, 446–457.
- Benedetti, M.F., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., 1996. Humic substances considered as a heterogeneous Donnan gel phase. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1805–1813.
- BOE, 1991. Real Decreto 1110/1991, de 12 de julio, por el que se aprueban los métodos oficiales de análisis de productos orgánicos fertilizantes.
- Bower, C.A., Reitemeier, R.F., Fireman, M., 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkaline soils. *Soil Sci.* 73, 251–261.
- Gustafsson, J.P., 2001. Modeling the Acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *J. Colloid Interface Sci.* 244, 102–112.
- Karapamar, M., Worgan, J.T., 1983. Bioprotein production from the waste products of olive oil extraction. *J. chem technol biotechnol* 33, 185–188.
- Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Borkovec, M., Benedetti, M.F., Avena, M.J., 1999. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 151, 147–166.
- Koopal, L.K., van Riemsdijk, W.H., de Wit, J.C.M., Benedetti, M.F., 1994. Analytical Isotherm Equations for Multicomponent Adsorption to Heterogeneous Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 166, 51–60.
- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Tipping, E., 2001. Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 35, 2049–2059.

- Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., Tipping, E., 2003. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 37, 958–971.
- Morales, J.L., Nocedal, J., 2011. Remark on “algorithm 778: L-BFGS-B: Fortran subroutines for large-scale bound constrained optimization.” *ACM Trans. Math. Softw.* 38, 1–4.
- Morera, M.T., Echeverría, J.C., Mazkiarán, C., Garrido, J.J., 2001. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environ. Pollut.* 113, 135–144.
- Python Software Foundation, 2014. Python Language Reference version 2.7.
- Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M., 2007. Sorption-desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soils. *Environ. Int.* 33, 246–256.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1125–1131.
- Schnitzer, M., 1978. Humic substances: chemistry and reactions, in: Schnitzer, M., Khan, S.. (Eds.), *Soil Organic Matter*. Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam, pp. 1–64.
- Sposito, G., 2008. *The chemistry of soils*, 2<sup>nd</sup> ed. Oxford University Press, New York.
- Sprynskyy, M., Kowalkowski, T., Tutu, H., 2011. The adsorption properties of agricultural and forest soils towards heavy metal ions (Ni, Cu, Zn, and Cd). *Soil Sediment Contam.* 20, 12–29.
- Stevenson, F.J., 1994. *Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York.

- Tan, W., Xiong, J., Li, Y., Wang, M., Weng, L., Koopal, L.K., 2013. Proton binding to soil humic and fulvic acids: experiments and NICA-Donnan modeling. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 436, 1152–1158.
- Tipping, E., Hurley, M., 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3627–3641.
- Tipping, E., 1998. Humic ion-binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochemistry* 4, 3–47.
- Xiong, J., Koopal, L.K., Tan, W., Fang, L., Wang, M., Zhao, W., Liu, F., Zhang, J., Weng, L., 2013. Lead binding to soil fulvic and humic acids: NICA-Donnan modeling and XAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11634–11642.

## **Capítulo 4.**

### **Evaluación de los cambios en la lixiviación de metales pesados en suelos contaminados remediados con residuos orgánicos y biochars**





#### **4.1. Introduction**

Soils are one of the major sinks for heavy metals released into the environment by anthropogenic activities. Unlike other contaminants, they do not generally undergo microbial or chemical degradation, and their total concentration in soils persists for a long time after their incorporation (Adriano, 2001). Regulations about the management of presumably contaminated soils are generally based on total content data, but this information is usually not sufficient to assess the potential risk of a given pollutant. Thus, information about interaction in soils and related mobility is required for the decision making related to the management of contaminated soils, which eventually may include the choice of suitable remediation strategies.

Soil remediation techniques often aim at decreasing the mobility and bioavailability of heavy metals in soils, by modifying their interaction mechanisms (Park et al., 2011). In this context, chemical immobilisation by addition of amendments is an appealing alternative to diminish the mobility of heavy metals in the resulting soils+amendment mixtures (Kumpiene et al., 2008). This approach is less disruptive to soil and ecosystem than other remediation alternatives and is usually less expensive when waste materials are employed (Lombi et al., 2002). Main factors governing the efficacy of the addition of an amendment to a contaminated soil are the effect on the soil pH, given the strong dependence of the sorption mechanisms on this parameter, and the enhancement of specific metal-amendment interactions that diminish the availability of heavy metals through sorption processes (Dijkstra et al., 2004). In this context, diverse amendments derived from biomass of natural origin (e.g. animal manures, composts and biochars) have been tested in remediation strategies, although leading to unclear conclusions about their efficiency have been reported (Clemente et al., 2007; Nwachukwu and Pulford, 2009; Beesley et al., 2010). For example, Beesley et al. (2010) assessed the effect of biochar and greenwaste compost on the pore water concentration of Cd, Zn and Cu in a mildly acidic soil. Copper concentration in soil solution increased by the addition of amendments, due to an increase in the DOC content, whereas Cd and Zn concentrations decreased in the soil solution,

which were attributed to an increase in pH of the resulting soil mixture. Clemente et al., (2007) reported the effect of cow manure and olive husk on the availability of heavy metals in a polluted soil. They found that the cow manure had no effect on the metal extractability with DTPA, while the olive husks increased the metal availability. The authors attributed this detrimental trend to the reduction of the Mn oxides due to degradation of phenolic compounds.

The effect of the addition of amendments to contaminated soils on the metal availability should be tested first at laboratory level, in order to avoid expensive experimental work at field level, to better monitor changes in metal availability and to control the variables affecting the efficiency of the candidate amendments. In this context,  $\text{pH}_{\text{stat}}$  leaching tests have proven to be a valuable tool in the assessment of the available fraction of heavy metals in contaminated soils and in soil+amendment mixtures (Van der Sloot, 1990; Van der Sloot et al., 1996; Rigol et al., 2009; González-Núñez et al., 2012). This approach is adequate for a meaningful evaluation of the dependence of contaminant release as a function of pH in a broad range of pH values, providing a complete assessment of the environmental impact of a pollutant or of the metal availability at a given pH scenario (Kosson et al., 2002; Cappuyns and Swennen, 2008).

The aim of this work was to evaluate the efficiency of four organic amendments in reducing the heavy metal leaching in five soils contaminated with Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. The amendments were selected based on previous complete physicochemical characterisation and sorption assays carried out at laboratory level, as described in the Chapter 2.  $\text{pH}_{\text{stat}}$  leaching tests were applied to the soil and soil+amendment samples within a broad pH range, along with the determination of the acid neutralisation capacity in both untreated soils and soil+amendment mixtures to evaluate the effect of the amendment in the buffering capacity of the resulting mixtures. The comparison of the metal leaching curves obtained in the untreated soil and soil+amendment mixtures allowed the assessment of the effect of the amendments in enhancing heavy metal immobilisation depending of the pH of the resulting soil+amendment mixture.

## **4.2. Materials and methods**

### **4.2.1. Samples**

Five contaminated soils and four amendments of organic origin were used in this study. The contaminated soils were two soils affected by pyritic sludge particles and acidic waste waters (RIB and QUE); a soil affected by mining activities (S15); and two soils (ASCO and TENF) contaminated at laboratory level with a slightly acidic solution that contained Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, and subsequently subjected to drying-wetting cycles to enhance the incorporation of the heavy metals and better simulate a real scenario. The drying-wetting cycles consisted in rewetting the samples at 100% of their field capacity and maintaining them in capped vessels at 40°C during 24 h. Later, the samples were dried in open vessels at 40°C during 48h. This procedure was repeated three times.

The amendments included a compost derived from municipal organic waste (MOW), a compost from green waste (GW), a biochar derived from tree barks (BF) and a biochar derived from vine shoots (BS), both produced by pyrolysis at 400°C for 3 h. All samples were dried, sieved through a 2 mm mesh, homogenised and stored in bottles before analyses.

### **4.2.2 Soil+amendment mixtures**

The soil+amendment mixtures were prepared at 10% w/w amendment doses: 30 g of amendment were homogeneously mixed with 270 g of soil. The mixtures were subjected to three drying-wetting cycles, in order to simulate field conditions. The mixtures were subsequently mixed in an end-over-end shaker for two days and stored in bottles before analyses.

### 4.2.3. Soil characterisation

The amendments had been fully characterised in terms of physicochemical parameters such as pH, cation exchange capacity (CEC), dissolved organic carbon (DOC), total organic carbon (TOC), acid neutralisation capacity (ANC), fulvic and humic acids. A detailed description of the amendment characteristics has been provided in Chapter 2.

Briefly, the pH of the soil samples was measured in Milli-Q water, using a solution-to-soil ratio of 1:2.5 mL g<sup>-1</sup>. The organic matter content was determined by the loss of weight on ignition (LOI) at 450°C for 16 h of 3 g of soil sample previously oven-dried over night at 110°C (Burt, 2004). CEC was determined after extraction with ammonium acetate (Bower et al., 1952). In short, 5 g of the material were added to 30 mL of 95% ethanol, and the resulting suspension was stirred for 5 min and centrifuged. Then, the supernatant was discarded. This procedure was repeated three times to remove the soluble salts. Next, 30 mL of 1 mol L<sup>-1</sup> ammonium acetate were added to the remaining solid, and the suspension was stirred for 5 min and centrifuged. Then, the supernatant was collected in a volumetric flask. The extraction with ammonium acetate was repeated three times, and the supernatants were collected in the same flask. The flask was filled to the reference volume with 1 mol L<sup>-1</sup> ammonium acetate. The exchangeable cations were determined in the supernatant by ICP-OES, and the CEC was calculated as the sum of the exchangeable cations.

The particle size distribution was determined by the pipette method, based on the varying settling velocity in a fluid medium according to the particle size (Burt, 2004). The carbonate content was determined by using the calcimeter Bernard method (Mueller and Gastner, 1971). The total content of trace elements in soil samples was determined by soil digestion in a closed microwave digestion system (Milestone Ethos Touch Control) following a procedure adapted from EPA 3052 method (USEPA, 2008). In short, 0.3 g of sample were weighted in PTFE vessels and 6 mL 69% HNO<sub>3</sub>, 3 mL 40% HF and 2 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were added in a first stage. The temperature was gradually increased from 25°C to 190°C in 15 min followed by a dwell time of 30 min.

After a cooling time of 10 min, 16 mL 5%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  was added in a second stage to mask the free fluoride ions present in the solution and redissolve fluoride precipitates. The resulting suspension was submitted to the same digestion procedure as in the first stage. After cooling the extracts at room temperature, they were diluted with Milli-Q water to a final volume of 50 mL and stored in polyethylene bottles at 4°C until analysis.

The metal water-soluble concentrations were quantified by obtaining water extracts after equilibrating a known amount of the soil or amendment with Milli-Q water in 1:10 solid:liquid ratio (DIN, 1984), for 48 h at room temperature. Finally, the samples were centrifuged, and the water extracts were filtered through 0.45  $\mu\text{m}$  filter and stored at 4°C before the analyses. Trace elements were determined in the solutions by ICP-OES using a Perkin – Elmer Model OPTIMA 3200RL ICP-OES.

#### **4.2.4. pH titration test**

The acid neutralisation capacity (ANC) of the untreated soils and soil+amendment mixtures was determined by adapting the CEN/TS 15364 pH titration test (CEN/TS, 2006a). The ANC is the quantity of acid or base ( $\text{meq kg}^{-1}$ ) required to shift the initial pH of the sample to a pH of 4. Thus, the ANC parameter permits an estimation of the buffering capacity over external acidic stresses of samples with an initial pH higher than 4. To determine this parameter, the initial pH of each sample was measured in a 1:100 sample mass/volume of deionised water ratio (2 g of soil: 200 mL of water). Next, consecutive volumes of 200  $\mu\text{L}$  of 0.3-1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  or 0.5-1  $\text{mol L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  were added, and the suspension was stirred. The resulting pH of the suspension was measured 30-40 min after addition of either acid or base. The acid and base additions were repeated until the pH range between 2 and 12 was covered.

#### 4.2.5. pH<sub>stat</sub> leaching test

The pH<sub>stat</sub> leaching test, based on the CEN/TS 14997 protocol (CEN/TS, 2006b), allowed the examination of metal release as a function of pH. Six grams of sample of soil or soil+amendment mixtures were suspended in a given volume of deionised water to obtain a liquid–solid ratio of 10 mL g<sup>-1</sup>. From the information provided by the pH titration test, an adequate amount of acid (HNO<sub>3</sub>) or base (NaOH) was initially added to modify the initial pH of the sample to reach pH values between 2 and 12. A minimum of eight suspensions covering the pH range were prepared for each sample. Sample suspensions were stirred for seven days, which is an adequate contact time for the characterisation of samples with particle size lower than 2 mm (Kosson et al., 2002). The pH was maintained by addition of small quantities of acid (0.1-1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>) or base (0.3-1 mol L<sup>-1</sup> NaOH), in order to minimise changes in the solid:liquid ratio, using an automatic pH control equipment (Model pH-103 Adasa Sistemas). Finally, the suspensions were centrifuged and filtered through 0.45 μm pore size nylon membranes and stored until analyses.

The concentrations of trace elements in the extracts were determined by ICP-OES, or by ICP-MS when lower detection limits were required. Emission lines employed for ICP-OES (Perkin–Elmer Model OPTIMA 3200RL) were (nm) Cd: 214.440 and 228.802; Cu: 324.752 and 327.393; Pb: 220.353; Zn: 206.200 and 213.857; Ca: 315.887 and 317.933; Mg: 279.077 and 285.213; K: 766.490; Na: 330.237 and Ni: 231.604. The detection limits using this technique were 0.01 mg L<sup>-1</sup> Cd; 0.01 mg L<sup>-1</sup> for Cu; 0.1 mg L<sup>-1</sup> for Ni; 0.2 mg L<sup>-1</sup> for Pb and 0.025 mg L<sup>-1</sup> for Zn. For samples with lower metal concentrations, a Perkin–Elmer ELAN 6000 inductively coupled plasma mass spectrometer was used (ICP-MS). The detection limits of the ICP-MS measurements were 0.02 μg L<sup>-1</sup> for Cd; 0.1 μg L<sup>-1</sup> for Cu; 0.2 μg L<sup>-1</sup> for Ni; 0.05 μg L<sup>-1</sup> for Pb and 0.2 μg L<sup>-1</sup> for Zn.

The dissolved organic carbon (DOC) was also determined in the extracts using a total organic carbon analyzer (TOC-50000, Shimatzu). For the determination of DOC in those extracts obtained by addition of acid, it was necessary to carry out experiments in parallel substituting HNO<sub>3</sub> by HCl.

### 4.3. Results and discussion

#### 4.3.1 Main characteristics of untreated soils

**Table 4.1** summarises the main soil characteristics of the untreated soil samples, as well as the total and water soluble concentrations of the target metals in the soils. Soils had a low content of organic matter, with LOI values within a 0.5-3.2% range, and loamy textures.

ASCO soil had a neutral pH, low CEC and high carbonate content (36%). S15 soil had a slightly acidic pH, low CEC, and medium carbonate content (16%). RIB and QUE soils had slightly acidic pH, low CEC (6.9 and 13.3  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , respectively), and non-quantifiable carbonate content. Finally, TENF soil had the most acid pH (4.3) and the highest CEC (48.3  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) among the soils tested. S15 soil had the highest total metal concentrations, followed by ASCO and TENF soils, whereas QUE and especially RIB soils had the lowest values. The comparison of these data with the intervals of threshold limits for heavy metal content for agricultural and industrial soils for two autonomous regions of Spain (see **Table 4.2**) showed that all soils exceeded the reference levels for agricultural use for Cd, Cu, Pb and Zn. ASCO, TENF and S15 also exceeded the maximum limits established for industrial soils in at least two metals.

With respect to the water soluble metal content, metals had low extraction yields (<2%) in ASCO, QUE, S15 and RIB soils, excepting Ni and Zn in RIB soils (8% and 4%, respectively), and Cd and Zn in S15 soil (58% and 2%, respectively). On the contrary, extraction yields were higher in the TENF soils, with metal extraction yields over 15% for all metals, except for Pb. Due to the high total metal concentration in a few cases, low extraction yields were not necessarily related to low extractable concentrations ( $\text{mg kg}^{-1}$ ), which were compared with the recommended limits for acceptance of waste at landfills of the European Council Decision 2003/33/CE (European Council, 2003) for the management of waste (see **Table 4.3**).

**Table 4.1.1.** Characteristics of contaminated soils.

Soil	pH	Moisture (%)	LOI (%)	CaCO <sub>3</sub> (%)	CEC (cmolc kg <sup>-1</sup> )	Sand (%)	Clay (%)	Texture	TC	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)
ASCÓ	7.0	2.1	0.5	36	4.1	28.5	8.2	Siltyloam	WS	30	11040	230	5375	1835
										0.4	37	1.0	8.9	7.3
QUE	6.2	3.4	3.2	<l.q	13.3	51.2	5.6	Sandyloam	TC	12	380	20	1580	2150
									WS	0.1	0.9	0.7	0.01	33.5
RIB	6.2	1.1	1.0	<l.q	6.9	76.5	7.2	Sandyloam	TC	4	120	25	265	350
									WS	0.1	0.4	1.9	0.1	13.5
S15	6.4	7.9	0.9	16	13.1	63.9	9.5	Sandyloam	TC	10200	16430	150	91520	275500
									WS	5950	6.0	5.6	36	6650
TENF	4.3	4.3	1.8	<l.q	48.3	38.3	25.1	Loam	TC	30	2105	225	5360	1810
									WS	7.8	316	95	16	697



**Table 4.2.** Reference limits ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) of metal total concentration in soils (data gathered from regulations of Catalunya and Andalucía autonomous regions in Spain).

Metal	Agricultural use	Industrial use
Cd	2-3	55
Cu	50-100	1000
Ni	40-50	1000
Pb	60-200	550
Zn	170-300	1000

**Table 4.3.** Threshold limits ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) of water soluble metal concentrations (European Council, 2003).

Metal	Inert waste	Non-hazardous waste	Hazardous waste
Cd	0.04	1	5
Cu	2	50	100
Ni	0.4	10	40
Pb	0.5	10	50
Zn	4	50	200

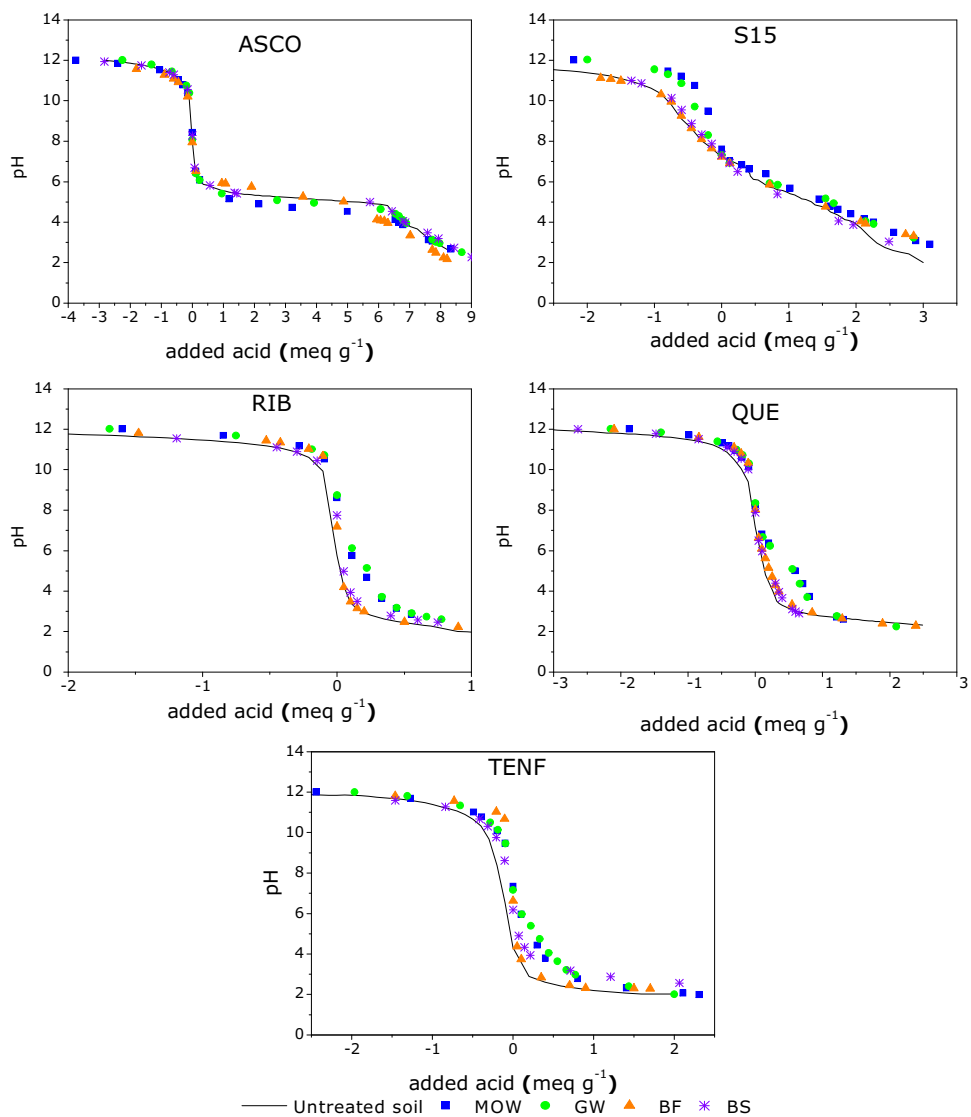
The water soluble metal in ASCO, QUE and RIB soils exceeded the limits for inert waste for a few metals and soils could thus be classified as non-hazardous wastes. Furthermore, S15 and TENF soils overcame the thresholds for hazardous wastes due to their high water soluble content of Cd and Zn in both soils and also of Ni and Cu in the TENF soil. Despite the high metal extractable concentrations, the low metal extraction yields observed for a few

metal-soil combinations could jeopardize the beneficial effect of using amendments to further decrease metal leachable concentrations.

#### **4.3.2. Effect of amendment addition on pH and buffering capacity of soil**

**Figure 4.1** shows the pH titration curves for the untreated soils and soil+amendment mixtures, please note that the added acid is represented in  $\text{meq g}^{-1}$  in the titration curves, while the ANC values are expressed in  $\text{meq kg}^{-1}$  in the discussion. These curves represent the changes in sample pH when adding base (negative values) or acid (positive values). **Table 4.4** presents the initial pH at the experimental conditions of the titration test, and related ANC values of soils and mixtures. ANC and pH data for the amendments studied in Chapter 2 are also included for comparison purposes.

TENF and RIB soils showed the smallest ANC values ( $40$  and  $60 \text{ meq kg}^{-1}$ , respectively), followed by the QUE soil ( $300 \text{ meq kg}^{-1}$ ). The low ANC for the TENF soil, the lowest among the soils examined here, was in agreement with its acidic initial pH ( $4.6$ ). The titration curves of these soils presented a marked decrease in pH upon addition of a small aliquot of acid, which was attributed to their low buffering capacity, accordingly with the absence of carbonate phases in these soils. In contrast, S15 and ASCO soils showed distinctive titration curves with an inflection point at pH around  $8$ , which was attributed to the neutralisation of carbonates, quite abundant in these two samples (see **Table 4.1**). Consequently, these soils showed the highest ANC values ( $1960$  and  $6950 \text{ meq kg}^{-1}$ , respectively) among the soils tested here. In fact, the ANC of the ASCO soil was as high as the highest ANC of the examined amendments (GW,  $7100 \text{ meq kg}^{-1}$ ). Therefore, it could be expected a higher effect on pH and ANC from the amendment addition to TENF, RIB and QUE soils than in ASCO and S15 soils.



**Figure 4.1.** pH titration curves of soil and soil+ amendments mixtures.

The addition of amendments did not significantly vary the pH and ANC values of ASCO and S15 soils (see **Table 4.4**). As expected by the lower pH and, especially, lower ANC values in the soils than in the amendments, QUE and RIB mixtures exhibited an increase in pH and ANC with respect to the untreated soils, in agreement with the doses of the added amendments. The highest changes were noticed for the TENF soil, with an increase in pH of around 2 units and related increases in ANC of one order of magnitude when

the amendments with the highest ANC were added (mixtures with MOW and GW). Therefore, it can be anticipated a positive effect of the addition of the amendments in shifting the pH of the soils to values in which the leaching of the metals could be decreased, especially for the TENF, RIB, and QUE soils. This hypothesis will be examined in a following section.

**Table 4.4.** pH, ANC and DOC (at initial pH) of the amendments, soils and mixtures.

	pH	ANC (meq kg <sup>-1</sup> )	DOC (mg C L <sup>-1</sup> )
MOW	8.3	4280	530
GW	8.4	7100	160
BF	8.9	420	10
BS	10.0	725	220
ASCO	7.7	6950	15
A+MOW	7.8	6665	50
A+GW	7.7	6840	35
A+BF	7.8	6190	10
A+BS	7.8	6790	35
QUE	6.9	300	30
Q+MOW	7.3	755	65
Q+GW	7.5	720	40
Q+BF	7.5	340	25
Q+BS	7.6	340	35
RIB	6.3	60	25
R+MOW	7.7	290	55
R+GW	7.8	305	40
R+BF	7.6	90	20
R+BS	7.7	95	25
S15	6.8	1960	10
S15+MOW	7.1	2260	45
S15+GW	6.9	2140	20
S15+BF	6.7	2070	5
S15+BS	6.9	1740	30
TENF	4.6	40	50
T+MOW	7.0	365	95
T+GW	7.6	440	60
T+BF	7.4	75	50
T+BS	6.3	195	55

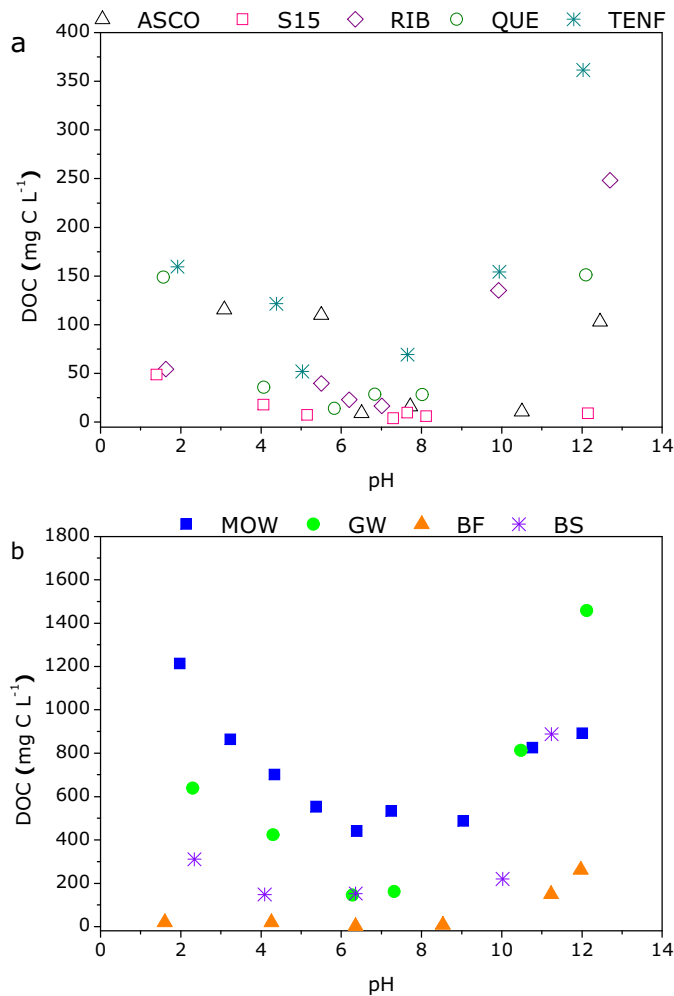
### 4.3.3. Effect of amendment addition on DOC in the soil+amendment mixtures

As suggested in previous works (Clemente et al., 2007), organic matter, either in the solid phase or dissolved in the soil solution, might play a key role in the mobility and availability of heavy metals in soils. Therefore, as the amendments had an organic origin, it was required to test the effect of their addition in the changes in the DOC content in soil+amendment mixtures.

**Table 4.4** shows the DOC values of amendments, soils and soil+amendment mixtures at the initial pH of the samples. At this pH, the DOC content of the soils was low (within the 10-50 mg C L<sup>-1</sup> range), which was in the low range of previously reported values (Rigol et al., 2009; González-Núñez et al., 2012). The DOC content in the amendments was around one order of magnitude higher than in soils (from 160 for GW to 530 mg C L<sup>-1</sup> for MOW). The exception for this pattern was BF, which had a DOC content similar to the soils. At the doses essayed, it was expected that the MOW amendment would then provoke the largest increases in the DOC values of the soil+amendment mixtures as was confirmed by the results included in **Table 4.4**, especially for the soils with the lowest DOC values, as S15 and ASCO. However, the DOC values in the mixtures did not exceed 100 mg C L<sup>-1</sup> in any case, thus a minor effect of the increase in DOC in the mixtures on metal leachability at initial pH can be anticipated.

Besides analyzing the situation at initial pH, changes in the DOC with changes in pH were also examined for amendments, soils and soil+amendment mixtures, as shown in **Figure 4.2** for soils and amendments and summarized in **Table 4.5** for mixtures. **Figure 4.2 a** presents the leaching curves of DOC for the untreated soils, deduced from the DOC determination in the pH<sub>stat</sub> extracts from the application of the leaching test. The five studied soils followed a similar pattern with minimum DOC values around pH 6-8. Under more acidic conditions all soils showed an increase in the DOC content in the extracts. At high pH (>10), all soils but S15 also exhibited an increase in the DOC values in the extracts, with maximum values at pH around 12. This pattern was consistent with the solubilisation of humic and fulvic acids, which

depends on the pH (Van der Sloot, 2002). **Figure 4.2 b** shows the DOC concentration in the extracts of amendments. The DOC curves followed a U-shaped pattern, especially for the MOW and GW amendments, as already observed for untreated soils, except for the BF amendment that showed only a slight DOC increase at high pH. The maximum leachable DOC content were 1200 mg C L<sup>-1</sup> at pH 2 for MOW, which was 2-fold higher than the DOC content at initial pH (530 mg C L<sup>-1</sup>), and 1400 mg C L<sup>-1</sup> at pH 12 for GW (around a 9-fold increase with respect to the DOC content at the initial pH). BS, and especially BF, showed DOC values similar to those obtained in soils (always lower than 300 mg C L<sup>-1</sup> for BF).



**Figure 4.2.** pH<sub>stat</sub> curves of DOC in **a)** untreated soils and **b)** amendments.

As deduced from data in **Table 4.5**, DOC concentrations for soil+amendment mixtures at strong alkaline and acidic pH values were systematically higher than at the initial pH (a mean of 4 and 7-fold higher at acid and basic pH, respectively), with DOC contents up to 20 times higher than at the initial pH, due to the simultaneous increase in DOC in soils and amendments.

A comparison between the DOC content of soils and soil+amendment mixtures shows that addition of amendments resulted in a 2 to 3-fold rise in DOC concentrations under acidic conditions for ASCO, TENF, RIB and QUE soils. At basic pH, the increase was around 2-fold for these soils. In the case of amendment addition to S15, a similar 3-fold increase was observed with respect to the untreated soil at low pH, while a 3 to 11-fold rise was determined under alkaline conditions. Despite these significant changes in DOC concentrations in relative terms, it has to be pointed out that the initial DOC content of the untreated soils was low. In this way, DOC concentrations in soil+amendment mixtures always remained below 500 mg C L<sup>-1</sup>. Thus, it is not expected to encounter a marked effect of DOC in the heavy metal leachable concentrations after the addition of the amendments.

**Table 4.5.** DOC content of the mixtures at acidic and alkaline pH.

	pH	DOC
A+MOW	3.0	290
	12.0	115
A+GW	4.9	225
	12.0	240
A+BF	3.7	105
	12.5	120
A+BS	2.7	140
	12.0	180
Q+MOW	2.0	255
	12.2	195
Q+GW	1.7	180
	12.0	140
Q+BF	1.6	140
	11.5	160
Q+BS	4.0	60
	11.8	225
R+MOW	2.0	85
	12.5	315
R+GW	3.2	75
	12.6	370
R+BF	2.0	30
	12.4	385
R+BS	2.1	135
	12.3	310
S15+MOW	2.0	150
	11.6	85
S15+GW	2.0	110
	11.4	150
S15+BF	2.0	45
	12.0	30
S15+BS	2.0	120
	11.6	95
T+MOW	2.3	265
	12.0	370
T+GW	2.6	210
	12.0	470
T+BF	4.5	90
	12.0	440
T+BS	2.7	140
	12.0	465

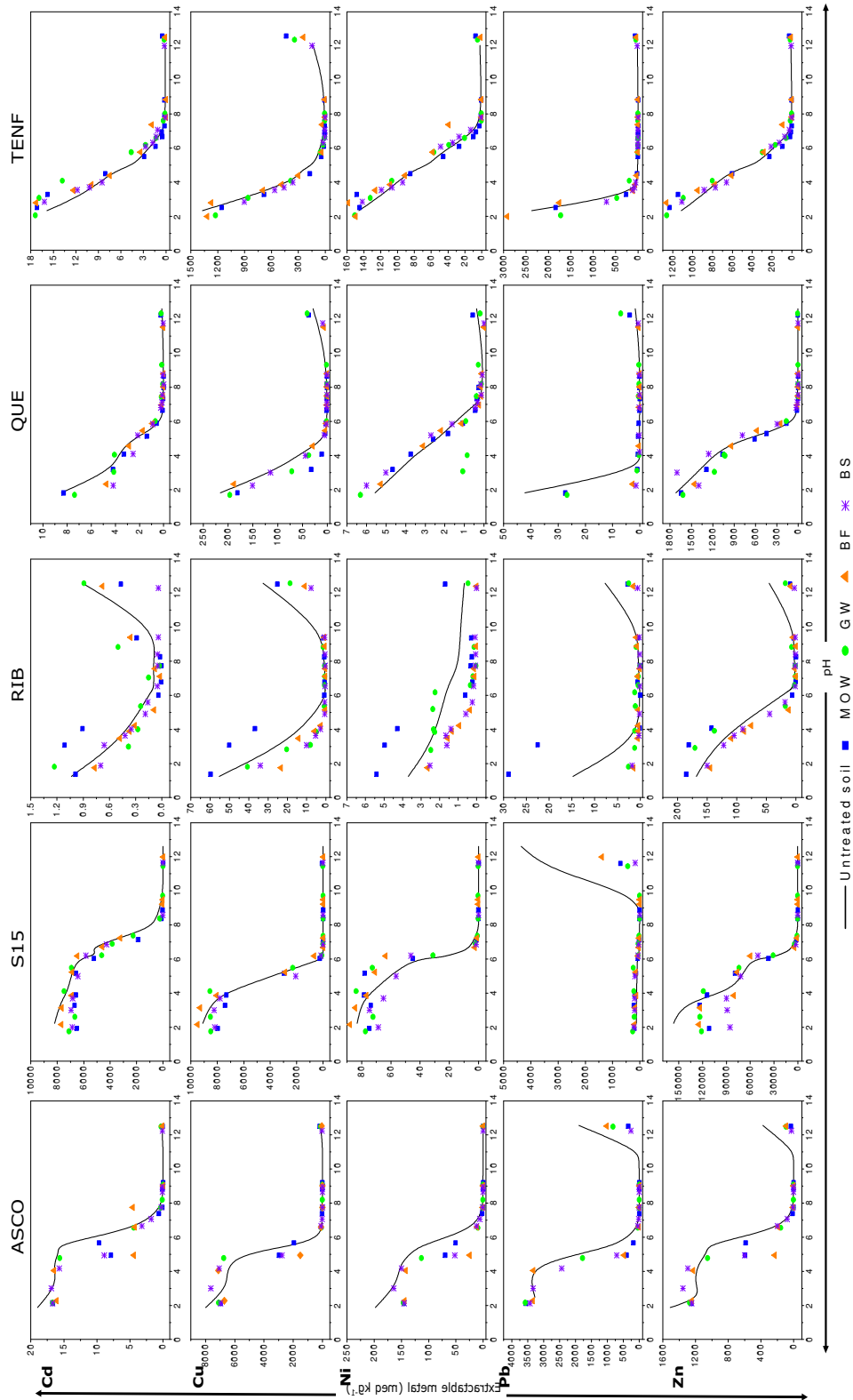


#### 4.3.4 Leaching pattern of heavy metals

**Figure 4.3** shows the pH-dependent leaching curves of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) for untreated soils and soil+amendment mixtures. Leaching curves of the untreated soils were rescaled with a factor of 0.9 to correct for the dilution effect due to amendment addition at 10% dose, thus allowing a direct comparison of leaching curves of untreated soils and soil+amendment mixtures.

A strong dependence of the metal leached concentrations with respect to pH was noticed in all cases. In general, the leaching pattern differed more for a given metal among soils than among metals for the same soil. Thus, curve patterns were the same for all metals in RIB, QUE and TENF soils. In general, larger extraction yields were observed at strongly acidic pH values, with much lower leachability at neutral and alkaline regions (generally lower than 2%). This pattern agreed with the competitive effect of protons at acidic pH, which compete with the metal for the sorption sites, as well as with the positive charge in the surfaces at acidic pH and the partial dissolution of the mineral phases in soils and the leaching of the DOC content (Dijkstra et al., 2004; Sastre et al., 2004). For the specific case of RIB soil, leaching curves also showed a significant increase in metal leachability at strongly alkaline pH, except for Ni. This increase was also observed for Pb and Zn in a few soils, probably due to the formation of soluble hydroxyl carbonate complexes, especially for the soils with a significant carbonate content as ASCO and S15 soils, or hydroxyl complexes due to the high pH (Dijkstra et al., 2006).

At low pH, Cd extraction yields ranged from 30% (RIB) to 90% (S15), and from 50% (RIB) to 90% (ASCO) for Cu and Zn. In the case of Pb, extraction yields were lower than 10%, except for ASCO (85%) and TENF (50%). Finally, Ni extraction yields (%) ranged from 15% (RIB) to 95% (ASCO).

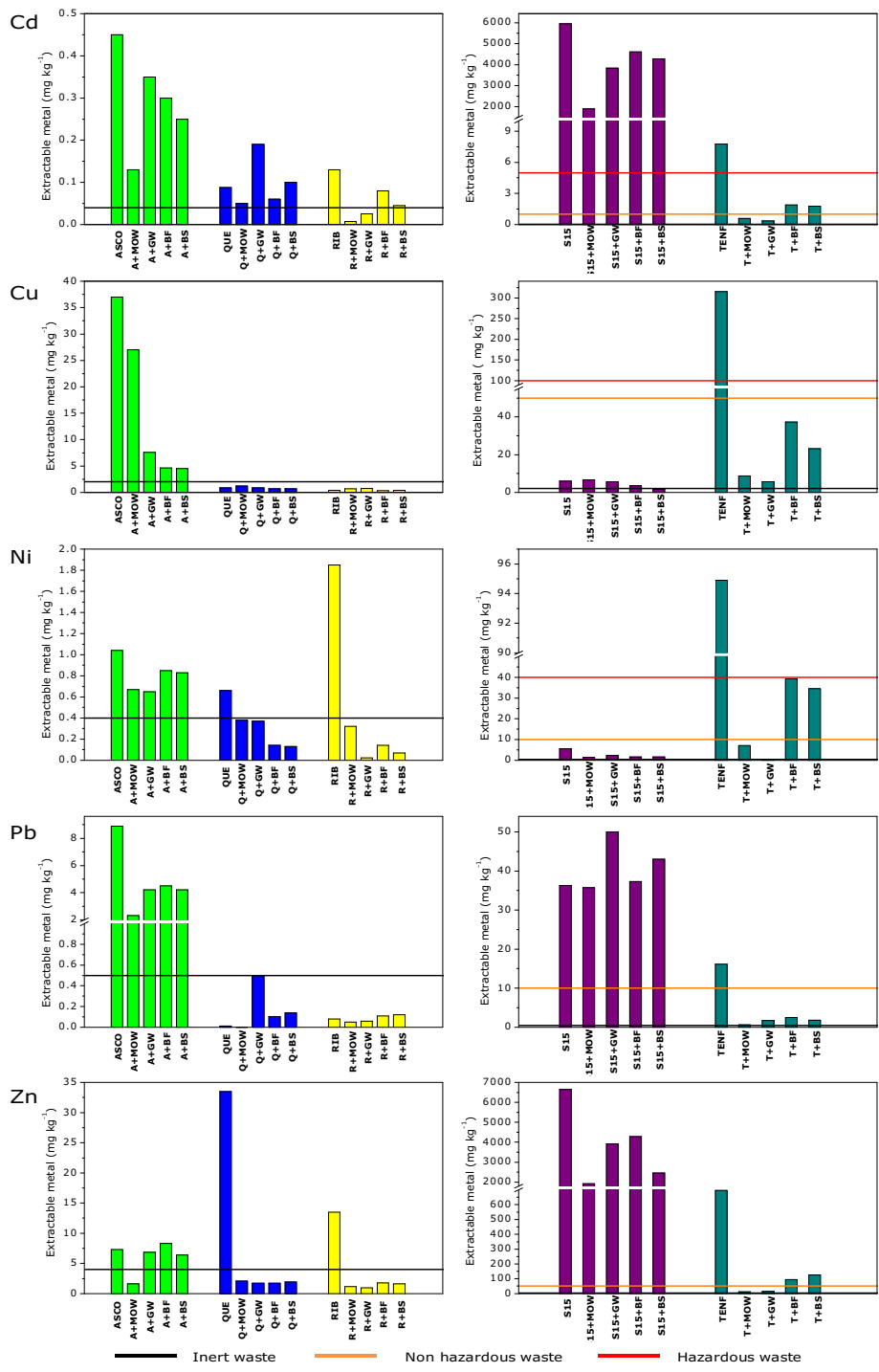


**Figure 4.3.** Metal leaching curves of soil and soil+amendment mixtures.

The addition of amendments did not change significantly the leaching curve patterns in the mixtures with respect to those of the untreated soils, decreases in the leachable concentration of heavy metals were observed at extreme pH values for a few cases, which could be partially explained by an increase in the sorption sites by addition of the amendments or minor changes in DOC in a few cases. For ASCO soil at acidic pH, the amendments provoked a decrease in Pb, Zn and Ni leachable concentrations, especially for the latter metal (96% to 70%). Amendments on ASCO soil produced significant decreases for Zn and Pb at high pH (up to 4-fold decreases and at least 2-fold decrease, respectively). For S15 soil, changes in metal leachability at acid pH were low and not fully consistent, the most significant decreases being related to Zn, especially when adding the BS material (from around 63% to 34%). For Pb, the amendments also provoked a decrease in leaching in the S15 soil at basic pH. The addition of amendments in RIB soil led to a general reduction in leached Pb at acidic pH, with the exception of the mixtures with MOW, which led to an increase in Pb extractable yield to a value around 10%. At alkaline conditions, the most important reductions were observed for Cd, Cu and Zn when adding the BS biochar. In the case of the QUE and TENF soils under acidic conditions, all amendments resulted in a modest diminution of extractable concentrations for all metals. In TENF, the addition of the amendments increased the extraction yields at alkaline pH.

#### **4.3.5 Leaching of heavy metals at initial pH**

**Figure 3.4** displays the extractable metal concentrations at initial pH for soil and soil+amendment mixtures. Threshold limits for “inert waste” (black line), “non-hazardous waste” (orange line) and “hazardous wastes” (red line) according to European Council Decision are also indicated.



**Figure 4.4.** Extractable metal of soils and soil+amendment mixtures at initial pH.

As already commented, regardless of the total and leachable metal concentrations, which were higher or lower depending on the particular soil and metal, extraction yields (%) were generally low (<2%) at the initial pH, except for Cd, Cu, Ni and Zn in TENF soil, Ni and Zn in RIB soil and Cd in S15 soil. However, the cases where total metal concentration was high, even low extraction yields (%) could lead to leachable metal concentrations that exceeded the recommended limits inert wastes acceptance for those soils having a high total metal concentration, according to the European Council Decision criteria.

Although ASCO soil already presented low extraction yields (<2%), high buffer capacity and pH, the addition of GW, BF and BS led to a high decrease in the Cu extractable concentrations, which could be explained by a significant increase in specific sorption sites in the resulting mixtures, in agreement with the relatively high  $K_{d,linear}$  values related with these amendments ( $K_{d,linear}$  values were 1390 L kg<sup>-1</sup>, 2030 L kg<sup>-1</sup> and 2390 L kg<sup>-1</sup>, respectively, as shown in **Table 2.3** in Chapter 2). Significant reductions were also observed for Cd, Pb and Zn extractable concentrations in this soil (from 0.4 to 0.13 mg kg<sup>-1</sup> for Cd, 9 to 2 mg kg<sup>-1</sup> for Pb and 7.3 to 1.6 mg kg<sup>-1</sup> for Zn) after addition of the MOW amendment, also in agreement with their  $K_{d,linear}$  values (1540 L kg<sup>-1</sup>, 3340 L kg<sup>-1</sup> and 1360 L kg<sup>-1</sup>, respectively). The positive effect of addition of MOW was also observed in S15 soil for Cd (5950 mg kg<sup>-1</sup> to 1900 mg kg<sup>-1</sup>) and Zn (6650 mg kg<sup>-1</sup> to 1910 mg kg<sup>-1</sup>) leachable concentrations, despite this soil also presented high ANC and pH values. However, the effect of the amendments did not lead to a change of the ASCO and S15 category within the waste classification. RIB soil showed a significant reduction of Ni (from 1.9 mg kg<sup>-1</sup> to 0.02 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (13.5 mg kg<sup>-1</sup> to 1 mg kg<sup>-1</sup>) and Cd (0.1 mg kg<sup>-1</sup> to 0.007 mg kg<sup>-1</sup>), likely because of a combination of an increase in pH and the increase in specific sorption due to the amendment addition, although these combined effect are hard to disentangle, as the pH effect tends to be dominant (Sauvé et al., 1997). A similar reduction was also observed for Ni and Zn in the case of the QUE soil.

TENF soil was originally over the limit for hazardous materials in the case of Cd, Cu and Ni, and over the limits for non hazardous materials in the case of Pb and Zn. After addition of the amendments, the metal concentrations showed a significant decrease, with a reduction in Cd from 27.8 to 0.3 mg kg<sup>-1</sup>, Cu from 16

to 5.6 mg kg<sup>-1</sup>, Ni from 95 mg kg<sup>-1</sup> to negligible concentrations, Pb from 16 to 0.65 mg kg<sup>-1</sup> and Zn from 697 to 11 mg kg<sup>-1</sup>. These high decreases in the metal leaching could be related to the large pH effect caused by the addition of the amendments observed for this case. Thus, the significant diminution of metal extractable concentrations after addition of amendments observed for TENF, the classification of this soil category changed from hazardous to non hazardous waste for all metals.

Based on the results obtained in this work, the amendments with high pH and ANC values could be useful to decrease the available metal concentrations in acid soils. The additional effect in sorption capacity has to be considered in some cases, especially in cases where amendments presented a high sorption capacity towards a given metal. Finally, the negative effect of DOC content was found to be negligible. An additional aspect to consider is the long-term changes in available metal concentrations in the amended mixtures, due to environmental factors, which could modify the key properties that control metal availability in the soil+amendment mixtures, potentially leading to a remobilization of heavy metals in some cases, hampering the positive effect of amendment addition.

#### 4.4. References

- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals, 2<sup>nd</sup> ed. Springer, New York, NY, USA.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 158, 2282–2287.
- Bower, C.A., Reitemeier, R.F., Fireman, M., 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkaline soils. *Soil Sci.* 73, 251–261.
- Burt, R., 2004. Soil survey laboratory methods manual, Investigations reports No 42, Version 4.0. Natural resources conservation services. USDA, U.S. Department of agriculture. Washington D.C. USA.
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The application of pH(stat) leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *J. Hazard. Mater.* 158, 185–195.
- CEN/TS, 2006a. CEN/TS 15364. Characterization of waste. Leaching behaviour test. Acid and basic neutralization capacity test. European Comitee of Standarization, Brussels, Belgium.
- CEN/TS, 2006b. CEN/TS 14997. Characterization of waste. Leaching behaviour test. Influence of pH on leaching with continuous pH-control. European Comitee of Standarization, Brussels, Belgium.
- Clemente, R., Paredes, C., Bernal, M.P., 2007. A field experiment investigating the effects of olive husk and cow manure on heavy metal availability in a contaminated calcareous soil from Murcia (Spain). *Agr. Ecosyst. Env.* 118, 319–326.

- Dijkstra, J.J., Meeussen, J.C.L., Comans, R.N.J., 2004. Leaching of heavy metals from contaminated soils: an experimental and modeling study. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4390–4395.
- Dijkstra, J.J., Van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., 2006. The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Appl. Geochemistry* 21, 335–351.
- DIN, 1984. DIN 38414-S4, 1984. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge. Group S (sludge and sediments). Determination of leachability by water (S4). Normung, Berlin.
- European Council, 2003. European Council Decision 2003/33/CE establishing criteria and procedure for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 and Annex II to Directive 1999/31/EC. *Off. J. Eur. Communities*, EU Commision, Brussels.
- González-Núñez, R., Alba, M.D., Orta, M.M., Vidal, M., Rigol, A., 2012. Remediation of metal-contaminated soils with the addition of materials - part II: leaching tests to evaluate the efficiency of materials in the remediation of contaminated soils. *Chemosphere* 87, 829–837.
- Kosson, D.S., Van der Sloot, H. a., Sanchez, F., Garrabrants, A.C., 2002. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. *Environ. Eng. Sci.* 19, 159–204.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: a review. *Waste Manag.* 28, 215–225.
- Lombi, E., Zhao, F.J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H., McGrath, S.P. 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environ. Pollut.* 118, 435–443.



- Mueller, G., Gastner, M., 1971. The "Karbonat-Bombe", a simple device for the determination of the carbonate content in sediments, soils, and other materials. *Neues Jahrb. Miner. Monatsh* 10, 466–469.
- Nwachukwu, O.I., Pulford, I.D., 2009. Soil metal immobilization and ryegrass uptake of lead, copper and zinc as affected by application of organic materials as soil amendments in a short-term greenhouse trial. *Soil Use Manag.* 25, 159–167.
- Park, J., Lamb, D., Paneerselvam, P., Choppala, G., Bolan, N., Chung, J. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *J. Hazard. Mat.* 185, 549-574.
- Rigol, A., Mateu, J., González-Núñez, R., Rauret, G., Vidal, M., 2009. pH(stat) vs. single extraction tests to evaluate heavy metals and arsenic leachability in environmental samples. *Anal. Chim. Acta* 632, 69–79.
- Sastre, J., Hernández, E., Rodríguez, R., Alcobé, X., Vidal, M., Rauret, G., 2004. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. *Sci. Total Environ.* 329, 261–281.
- Sauvé, S., McBride, M.B., Norvell, W.A., Hendershot, W.H., 1997. Copper solubility and speciation of in situ contaminated soils: effects of copper level, pH and organic matter. *Water. Air. Soil Pollut.* 100, 133–149.
- USEPA, 2008. Method 3052. Microwave assisted acid digests of siliceous and organically based matrices, in: Test methods for evaluating solid waste. Physical/chemical methods. SW-546. USEPA. Washington D.C. USA.
- Van der Sloot, H.A., 1990. Leaching behaviour of waste and stabilized waste Materials; Characterization for environmental assessment purposes. *Waste Manag. Res.* 8, 215–228.

Van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J., Hjelmar, O., 1996. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Sci. Total Environ.* 178, 111–126.

Van der Sloot, H.A., 2002. Harmonisation of leaching/extraction procedures for sludge, compost, soil and sediment analyses, in: Quevauviller, P. (Ed.), *Methodologies for Soil and Sediments Fractionation Studies*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 142–174.

## **Capítulo 5.**

# **Disponibilidad de metales pesados en suelos enmendados con residuos compostados y biochars: efecto del envejecimiento**



## 5.1. Introduction

Accumulation of heavy metals in soils is a worldwide problem, because these pollutants can have a large impact on the environment and the human health. When the metals are incorporated in soils, they participate in biogeochemical reactions, which determine their chemical form and subsequent availability in the soil system (Tack, 2010). Total metal concentrations are often employed to establish the degree of contamination of a soil; however, these data provide insufficient information about the potential risk associated with a contaminated soil if no further knowledge on contaminant availability is accessible (Gupta et al., 1996; Adriano, 2001), thus jeopardizing a correct assessment of the risk.

Heavy metal availability depends on sorption reactions with mineral and organic phases of soil, which are controlled by pH, ionic strength, surface area and concentration of complexing ligands (Hooda, 2010; Kabata-Pendias, 2011). From the knowledge of the key interactions mechanisms that govern metal mobility in soils, many remediation technologies aiming at remediating contaminated soils focus on reducing metal availability in soils (Khan et al., 2004). This is the case of the in situ chemical stabilisation by the addition of amendments, which is a remediation strategy with relatively low cost and which facilitates the treatment of large polluted areas (Kumpiene et al., 2008). In this context, organic wastes originated from biomass treatments are promising candidate amendments for this remediation approach as they can regulate soil pH and provide specific sorption sites for heavy metal binding (Lee et al., 2004). However, organic amendments may also remobilize metals if they present a high dissolved organic carbon (DOC) content, which can form soluble complexes with metals in the soil solution (Khokhotva and Waara, 2010). Furthermore, chemical processes of organic matter, which may occur in the medium term after adding the amendments to the contaminated soils, such as oxidation, hydrolysis, depolymerisation and microbial degradation could result in a modification of the availability of heavy metals in the contaminated soil (Martínez et al., 2003; Nwachukwu and Pulford, 2008). In this way, changes in metal remobilisation related to an aging process in soils treated with organic amendments, should be further studied to better assess the suitability of organic wastes to be used in remediation actions, as reported

results do not permit to draw unambiguous conclusions on amendment stability over time. Reported experiments investigating the effect of the addition of mineral and organic amendments (specifically,  $\text{CaCO}_3$ , iron grit, fly ash, bentonite, bone meal and manure) on the leaching of Cd, Zn and Pb in contaminated soils showed a decrease in Cd and Zn leaching due to an increase in the pH of the resulting mixtures, which remained over time (Houben et al., 2012). By contrast, those amendments with a high DOC content provoked an increase in the leaching of Pb at the initial time and, at longer aging times, changes in the leaching of Pb agreed with those observed in the DOC content. Beesley et al. (2010) investigated the effect of biochar and greenwaste compost on the pore water concentration of Cd, Zn and Cu in a mildly acidic soil and their changes over time after aging experiments. Copper concentrations in soil solution increased by the addition of amendments, due to an increase in the DOC content, but this initial remobilisation decreased over at the end of the aging period. On the other hand, a decrease in the leachable concentrations of Cd and Zn was observed due to the increase in the pH of the mixtures at initial time, which remained until the end of the experiment.

Due to the lack of unequivocal conclusions about the effect of aging of organic amendments in changes over time in metal extractability in contaminated soils, which seem to be dependent on the amendment and metal considered, the aim of this work was to go depth in the examination of the stability over time of organic materials in soil+amendment mixtures, in laboratory conditions that simulated those of the field scale. Thus, it was evaluated the effect of the addition of three organic wastes (a municipal compost and two biochar materials) on the availability of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in three contaminated soils with contrasting characteristics, as well as the effect of an aging process, forced at laboratory level through the application of drying-wetting cycles, on metal leachability in untreated soils, amendments and soil+amendment mixtures. Evaluations of the changes over time in the metal interaction in the target samples were carried out through the application of sorption and leaching test in order to elucidate if aging process could significantly affect the efficiency of organic amendments and thus metal availability.

## **5.2. Materials and methods**

### **5.2.1. Samples**

Three amendments and three contaminated soils were used in this study. The amendments were, on one side, a biochar derived from tree barks (BF), and a biochar originated from vine shoots (BS), both produced by pyrolysis at 400°C, and a compost derived from municipal organic waste (MOW2).

The contaminated soils were one soil contaminated with pyritic sludge particles and acidic waste waters (RIB), and two soils contaminated by exposure to mining activities (S15 and ALJ). All soils originated from the southwest of Spain, within the Andalusia autonomous region. All samples were dried, sieved through a 2 mm mesh, homogenised and stored in bottles before analyses.

### **5.2.2. Sample characterisation**

The pH of the samples (soils and amendments) was measured in deionised water using a solution-to-solid ratio of 10 mL g<sup>-1</sup>. Field capacity (FC) was determined by wetting the samples until obtaining a saturated paste and then centrifuging them at 0.33 bar (75 x *g* during 30 min). Later, the samples were dried at 105°C to constant weight and FC was derived from the weight loss. The particle size distribution was determined by the pipette method, based on the varying settling velocity in a fluid medium according to the particle size (Burt, 2004).

The buffering capacity of the samples was examined by a pH titration test (CEN/TS, 2006). This test also allowed for the determination of the acid neutralisation capacity (ANC) of the samples, which is defined as the quantity of acid or base (meq kg<sup>-1</sup>) required to shift the initial pH of the amendment to a pH of 4. First, the initial pH of each sample (2 g) was measured in a 1:100 sample/deionised water ratio. Then, consecutive additions of 200 µL of 1 eq L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> or 1 eq L<sup>-1</sup> NaOH were carried out, and the pH of the suspension

was measured after 40 min of stirring after each addition. The acid and base addition was repeated until the pH range of 2–12 was covered.

Cationic exchange capacity (CEC) of the amendments and soils was determined by extraction with ammonium acetate, procedure described by Bower (Bower et al., 1952). This procedure was performed on 5 g of the sample, which was put in contact with 30 mL of 95% ethanol, and the resulting suspension was end over end shaken for 5 min and centrifuged. This procedure was repeated three times to remove the soluble salts, discarding the supernatants. Subsequently, 30 mL of 1 mol L<sup>-1</sup> ammonium acetate were added to the remaining solid, and the suspension was end over end shaken for 5 min and centrifuged. This step was repeated three times and the supernatants were collected and joined in the same flask. The exchangeable cations (Ca, Mg, K, Na) were determined in the supernatant by ICP-OES, and the CEC was calculated as the sum of the exchangeable cations. The loss-on-ignition (LOI) of the samples was determined as the loss of weight at 450°C for 16 h of 3 g of soil (or 10 g of amendment) previously oven-dried over night at 110°C. The dissolved organic carbon (DOC) was quantified in the water extracts obtained by equilibrating 6 g of sample with 60 mL of deionised water during 48 h. Then, samples were centrifuged and filtered through a 0.45 µm filter, and the DOC content was determined in the water extract, previously acidified to pH 2 with HCl, using a total organic carbon analyser Shimatzu TOC-50000.

The total content of trace elements in soil samples was determined by soil digestion in a closed microwave digestion system (Milestone Ethos Touch Control) following a procedure adapted from EPA 3052 (USEPA, 2008). Briefly, 0.3 g of the sample were weighed in a PTFE vessel, and 6 mL of 69% HNO<sub>3</sub>, 3 mL of 40% HF and 2 mL of 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were added in a first stage. The temperature was gradually increased from 25°C to 190°C in 15 min followed by a dwell time of 30 min. After a cooling time of 10 min, 16 mL of 5% H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> were added in a second stage to mask the free fluoride ions present in the solution and redissolve the fluoride precipitates, and the resulting suspension was submitted to the same digestion procedure as in the first stage. After



cooling the extracts to room temperature, they were diluted with deionised water to a final volume of 50 mL and stored at 4°C until analysis.

The water-soluble metal content was quantified in the water extracts obtained after equilibrating a known amount of sample with deionised water in a 1:10 solid:liquid ratio (DIN, 1984), during 48 h at room temperature. Then, the samples were centrifuged, and the water extract was decanted, filtered and stored at 4°C until analysis.

Metals were determined in the solutions by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) using a Perkin–Elmer Model OPTIMA 3200RL. The following emission lines were used for each element determined (nm) Cd: 214.440 and 228.802; Cu: 324.752 and 327.393; Pb: 220.353; Zn: 206.200 and 213.857; Ca: 315.887 and 317.933; Mg: 279.077 and 285.213; K: 766.490; Na: 330.237 and Ni: 231.604. The detection limits using this technique were 0.01 mg L<sup>-1</sup> Cd; 0.01 mg L<sup>-1</sup> for Cu; 0.1 mg L<sup>-1</sup> for Ni; 0.2 mg L<sup>-1</sup> for Pb and 0.025 mg L<sup>-1</sup> for Zn. For samples with lower metal concentrations, a Perkin–Elmer ELAN 6000 inductively coupled plasma mass spectrometer was used (ICP-MS). The detection limits of the ICP-MS measurements were 0.02 µg L<sup>-1</sup> for Cd; 0.1 µg L<sup>-1</sup> for Cu; 0.2 µg L<sup>-1</sup> for Ni; 0.05 µg L<sup>-1</sup> for Pb and 0.2 µg L<sup>-1</sup> for Zn.

30 g of amendment were homogeneously mixed with 270 g of soil. The mixtures were subjected to three drying-wetting cycles, in order to simulate field conditions. The mixtures were subsequently mixed in an end-over-end shaker for two days and stored in bottles before analyses.

### **5.2.3. Preparation of soil+amendment mixtures: aging experiment**

The soil+amendment mixtures were prepared at 10% dose of the amendment. 40 g of amendment were homogeneously mixed with 360 g of soil. The mixtures were placed on plastic pots and subjected to ten drying-wetting cycles (DW) in order to examine the effect of the aging process in metal extractability. Samples of amendments and soils were also submitted to DW

cycles to better understand the aging process and its effect on the metal extractability in the mixtures.

Every drying-wetting cycle consisted in wetting the sample at its respective field capacity (FC), maintaining the samples closed in vessels at room temperature for 72 h and later drying them at 40°C for 48 h. In the case of the soil+amendment mixtures, the FC was calculated as a linear combination of the individual FC of the soil and the amendment, taking into account the amendment dose. Samples were collected after 0, 5 and 10 DW cycles (thus defining T0, T1 and T2 samples, respectively). Each experiment was conducted in two replicates. CEC was determined at T0 and T2 in the amendment samples, whereas pH, ANC and DOC were determined in all samples at T0 and T2. Finally, the extractable metal contents were determined in soils, amendments and mixtures at T0, T1 and T2.

#### **5.2.4. Sorption tests**

##### **5.2.4.1. Quantification of $K_d$**

Sorption experiments for Cd and Cu, as representative for the examined heavy metals, were conducted on amendments at T0, T1 and T2, according to recommended protocols (OECD, 2000; Sastre et al., 2006).

The amendment samples (2 g) were pre-equilibrated with 50 mL of a 0.01 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> solution for 16 h using an end-over-end shaker. After a pre-equilibration time, known volumes of the metal solution (Cd and Cu) were added in order to have a list four different initial metal concentrations up to 0.8 meq L<sup>-1</sup>, which represent concentrations observed in environmental contamination episodes (Nwachukwu and Pulford, 2008). The volume of metal solutions added to the batches was kept below 1% of the total volume of the suspension in order to avoid significant changes in the solid-liquid ratio. The resulting suspensions were end-over-end shaken for 24 h. Subsequently, suspensions were centrifuged, and the supernatants were filtered through a 0.45 µm filter. Target metals were determined in the supernatant solutions

with ICP-OES as described earlier. The sorbed metal concentrations were calculated from the quantification of the metal concentration in the initial solution ( $C_i$ ) and in the equilibrium solution ( $C_{eq}$ ), as follows:

$$C_{sorb} = \frac{(C_i - C_{eq}) V}{m} \quad (1)$$

where  $C_{sorb}$  is the sorbed concentration of metal (meq kg<sup>-1</sup>),  $m$  is the mass of amendment (kg) and  $V$  is the volume of contact solution (L).

The solid-liquid distribution coefficient,  $K_d$  (L kg<sup>-1</sup>), was thus calculated for each initial concentration as the ratio between the amount of target metal sorbed onto the amendment,  $C_{sorb}$  (meq kg<sup>-1</sup>), and the amount of metal at equilibrium in the final contact solution,  $C_{eq}$  (meq L<sup>-1</sup>), according to the following equation:

$$K_d = \frac{C_{sorb}}{C_{eq}} \quad (2)$$

#### 5.2.4.2. Fitting of sorption isotherms

The experimental sorption isotherms were fitted to Freundlich and linear models. The Freundlich model is represented by the following equation:

$$C_{sorb} = K_f C_{eq}^N \quad (3)$$

where the  $K_f$  and  $N$  parameters were obtained from the  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  fitting. The  $K_f$  parameter describes the partitioning of the metal between the solid phase and the liquid phase and  $N$  is related to the heterogeneity of sorption sites and is indicative of the non-linearity of the sorption isotherm. If  $N=1$ , the Freundlich equation approaches to a linear model, and  $K_f$  becomes equal to the  $K_d$  value, which remains constant for the whole concentration range. Values of  $N>1$ , for metals, might indicate a scenario in which the sorption is inhibited by a competing reaction within species in the solution, such as soluble organic ligands, whereas values of  $N<1$  indicate the presence of high

affinity sites in the sample that govern metal sorption at low metal concentrations.

The metal sorption isotherm was fitted to a linear equation for the concentration range in which a constant slope of  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  could be considered. This was the case of the overall concentration range in the specific case of the amendments investigated here and at the metal concentration range assayed. Therefore, a  $K_{d,linear}$  value was derived for all the amendments and metal combinations, for all the aging times examined.

### **5.3. Results and discussion**

#### **5.3.1. Changes in soil properties with aging process**

##### **5.3.1.1. Initial conditions**

**Table 5.1** summarizes relevant physicochemical parameters of contaminated soils. Soils presented very low LOI values, which can be associated with low organic matter content, low DOC and low CEC values. S15 soil presented a mildly acidic pH, but a significant carbonate content, which guaranteed a significant buffering capacity, and hence, the highest ANC value among the examined soils. ALJ soil had an acidic pH, lower than 4, this fact being responsible for their negative ANC values. RIB soil had also a mildly acidic pH, negligible carbonate content and low ANC value.

**Table 5.1.** Main parameters of soils.

Parameter		S15	RIB	ALJ
pH		6.3	6.4	2.2
ANC (meq kg <sup>-1</sup> )		1960	60	-440
Moisture (%)		7.9	1.1	1.3
FC (%)		34	29	21
LOI (%)		0.9	1	1
DOC (mg L <sup>-1</sup> )		12	21	18
CaCO <sub>3</sub> (%)		16	<l.q.	<l.q.
CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )		13	6.9	3
Sand (% , wrt mineral matter)		63.9	76.5	34.2
Clay (% , wrt mineral matter)		9.5	7.2	18.2
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	10200	4	15
	WS	5140	0.3	0.8
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	16430	120	1610
	WS	8.1	0.6	330
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	150	26	60
	WS	4.9	0.6	9.9
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	91520	260	12370
	WS	43	0.5	60
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	275500	350	3295
	WS	6030	9.8	360
<i>Effect of aging in selected soil properties</i>				
pH	T0	6.3	6.4	2.2
	T2	6.4	5.1	2.2
ANC (meq kg <sup>-1</sup> )	T0	1960	60	-440
	T2	1865	25	-350
DOC (mg C L <sup>-1</sup> )	T0	10	20	20
	T2	5	10	15

TC: total content; WS: water soluble; l.q.: limit of quantification.

The total and water soluble metal concentrations of contaminated soils are also shown in **Table 5.1**. Regarding total metal content, S15 presented the highest concentration levels for all metals, followed by ALJ and RIB soils with the lowest levels. In order to evaluate the degree of contamination of the

three soils, total metal concentrations were compared with reference levels established by the Junta de Andalucía, since the target contaminated soils originated from this Spanish region and have to be managed accomplishing this regulation (see **Table 5.2**). Considering this criteria, except for Ni in RIB, the total metal concentrations in the three soils exceed the maximum allowable concentration for non-polluted soils (reference levels). S15 and ALJ soils should be remediated because, except for Ni, their total metal concentrations are higher than the limits considered dangerous and requiring urgent remediation (intervention limits) even for industrial use (Cu, Pb and Zn for two soils and Cd for S15 soil). On the other hand, total metal concentrations for RIB soil are all below the intervention limits for agricultural soils. In this way, RIB is a soil that exceeded the reference level but without requiring remediation.

Regarding the water soluble metal concentrations, S15 soil showed the highest extraction yield for Cd, corresponding to 50% of the total content. ALJ and RIB soils presented lower extraction yields for this metal (5% and 8% respectively). Pb extractable concentrations in all soils were negligible, showing values lower than 1%. This low extractability was also observed for Cu in S15 and RIB soils, while Cu extraction yield was significantly higher in ALJ soil (20%). Water extraction yields of Zn were relatively low in S15 and RIB soils (2% and 3%, respectively), while in ALJ soil is around 11%. It should be pointed out that despite the low extraction yield, Zn extractable concentration in S15 was considerably high (6000 meq kg<sup>-1</sup>). The extractable yield of Ni was low in RIB and S15 soils, and higher in ALJ (around 17%). Water soluble metal concentrations of the soils were compared with the European Council limits for the management of wastes (see **Table 5.2**) (European Council, 2003). Under this regulation, RIB soil is classified as non-hazardous waste, whereas the high water soluble concentration of all metals in ALJ soil and of Cd and Zn in S15 soil, may these soils to be considered as hazardous wastes. Considering that these soils exceeded the limits for total content and water soluble metal concentrations, they must be considered as potential candidates for remediation.

**Table 5.2.** Reference levels and intervention limits ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) for agricultural and industrial soils regulated by the Junta de Andalucía (1999) and water soluble contents ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) regulated by Decision 2003/33/CE of the European Council (2003) for the acceptance of waste at landfills.

Junta de Andalucía		EC Decision 2003/33/CE				
Reference level <sup>a</sup>	Intervention limit <sup>b</sup>	Agricultural soils (pH < 7)	Industrial soils	Inert waste <sup>a</sup>	Non-hazardous waste	Hazardous waste
Cd 2	7		30	0.04	1	5
Cu 50	300		1000	2	50	100
Ni 40	200		750	0.4	10	40
Pb 100	350		2000	0.5	10	50
Zn 200	600		3000	4	50	200

<sup>a</sup>Maximum allowable concentration for non-polluted soils, which indicates that 90% of soils from the region present lower contents.

<sup>b</sup>Threshold concentration above which the soil is considered contaminated with dangerous levels and urgent remediation process is required.

### **5.3.1.2. The effect of aging in selected properties of soils**

Some soil parameters (pH, ANC and DOC) were monitored during the aging period, as summarised in **Table 5.1** for T0 and T2 samples. Soil pH remained constant during the aging experiments for ALJ and S15 soils. In contrast, RIB soil exhibited a significant acidification (1.3 pH units) at the end of the aging period assayed. This behaviour could be related to a partial oxidation of the pyrite present in the RIB soil, which resulted in an acidification of the soil (Lacal, 2003). This process was not observed for the ALJ soil, which also presents considerable pyrite content, due to its much lower initial pH (2.2).

The ANC values of all soils remained roughly constant during the aging period. The significant relative decrease noticed in the RIB was probably due to the acidification of the sample. The DOC content in soils remained low during the aging process, although presenting a slight relative decrease at longer aging time.

### **5.3.2. Changes in amendment properties with aging process**

#### **5.3.2.1. Initial conditions**

**Table 5.3** summarizes the main physicochemical parameters of amendments. All amendments presented alkaline pH, and higher FC (all over 100%) and CEC values than those of the soils. MOW2 had a high ANC value, much higher than that of the soils, and also nearly one order of magnitude higher than that of the biochars. The LOI contents ranged from the lowest value in MOW2 (60%) up to around 95% in the two biochars. Conversely, MOW2 showed the highest DOC content, followed by BS and BF, this latter with a much lower DOC content that was of the same order of magnitude as that of soil samples. It is worth mentioning that LOI and DOC content in amendment samples did not correlate, indicating that the ratio between solid and soluble organic matter strongly varied depending on the amendment.



**Table 5.3.** Main parameters of amendments.

Parameter		MOW2	BF	BS
pH		8.1	8.6	9.4
ANC(meq kg <sup>-1</sup> )		4180	420	725
Moisture (%)		6.0	4.5	6.0
FC(%)		175	116	100
LOI (%)		60	95	95
DOC (mg L <sup>-1</sup> )		475	10	220
CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )		65	25	55
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	6.4	1.2	0.6
	WS	0.4	0.8	0.1
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	150	33	20
	WS	7.3	0.4	0.2
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	75	15	1.6
	WS	0.9	<l.q.	<l.q.
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	175	4.2	1.7
	WS	1.9	1.6	1.0
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	TC	430	75	105
	WS	2.1	9.2	0.8
<i>Effect of aging in selected amendment properties</i>				
pH	T0	8.1	8.6	9.4
	T2	8.0	8.3	8.7
ANC(meq kg <sup>-1</sup> )	T0	4180	420	705
	T2	4915	515	790
CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	T0	65	25	55
	T2	85	30	60
DOC (mg L <sup>-1</sup> )	T0	475	10	220
	T2	390	6	245

TC: Total content; WS: Water soluble; l.q.: limit of quantification.

The total metal content in the three amendments was low, even lower than the maximum concentration established for the addition of organic amendments to agricultural soils (BOE, 2005). MOW2 presented the highest total metal concentration and BS had the lowest, while BF exhibited intermediate total metal concentrations. In most cases, the low metal concentration with amendments will result in a dilution effect of the total metal concentrations of soils due to the amendment dose, with exception of MOW2 with respect to Zn, which already present a significant concentration of this metal.

Regarding metal water soluble concentrations, they were systematically lower in amendments than in soil samples. Considering the dose of amendments applied to soils (10%) and the low soluble metal content in these amendments, the contribution of amendments to the water soluble pool of heavy metals in soil+amendment mixtures was considered negligible. If we compare the metal soluble concentrations with the European Council limits for the management of wastes (European Council, 2003), the three amendments would be classified as non-hazardous waste due to their low metal extractable content.

### **5.3.2.2. The effect of aging in selected properties of amendments**

Alike it was done for soils, a few parameters (pH, ANC, CEC and DOC) were monitored during the aging period, as summarized in **Table 5.3** for T0 and T2 samples.

The pH of the amendments remained reasonably constant, within the alkaline range, although for the BS biochar a moderate decrease of 0.7 pH units was noticed. The slight decrease in the pH could be related to the formation of acid organic functional groups associated with natural oxidation of organic matter, which is a mechanism that has a lower impact on pH for samples with already low pH (Hale et al., 2011).

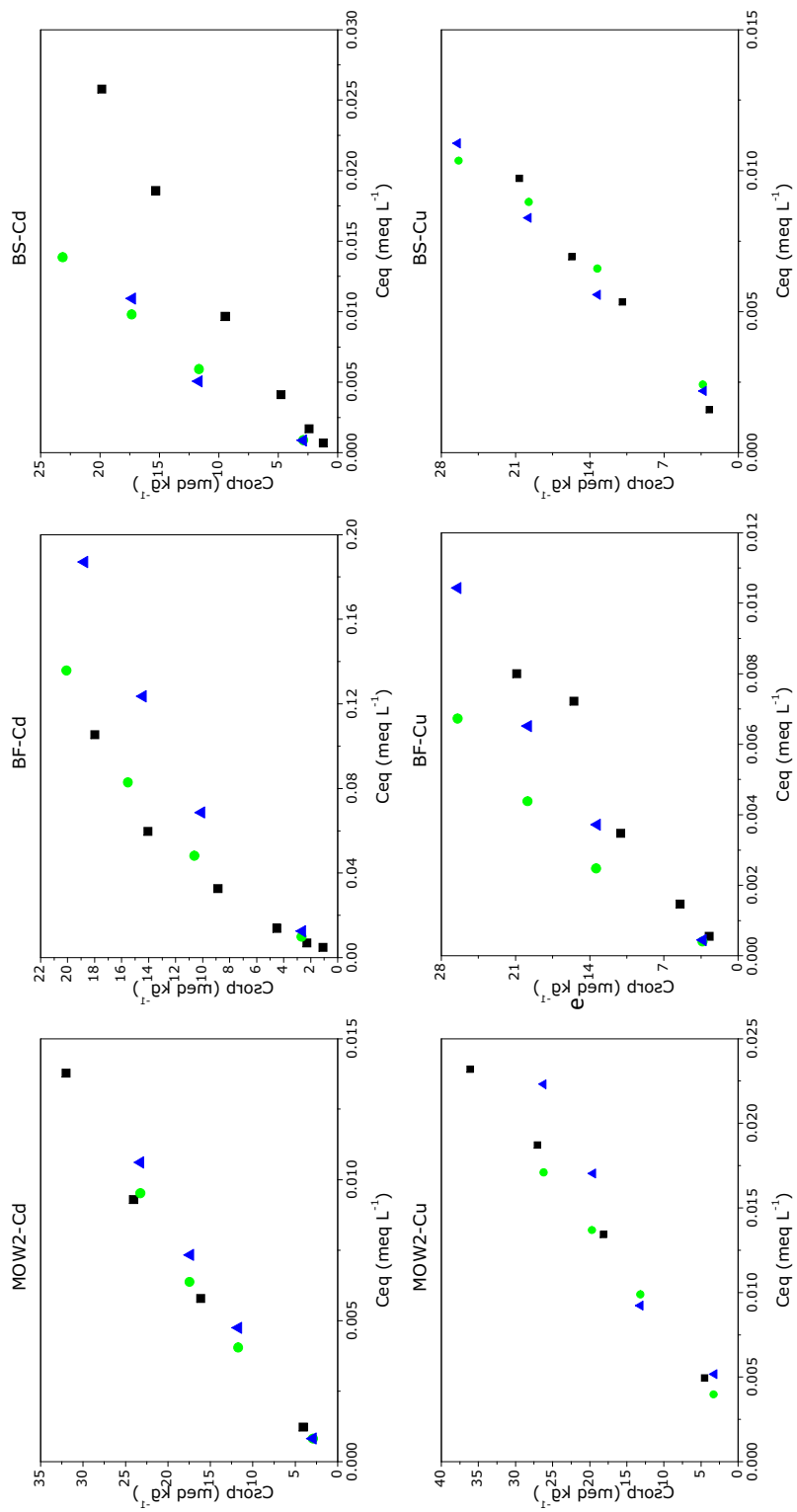
The time dependent formation of functional groups on the surface of the amendments was also reflected in the slight increases of CEC and ANC in the amendments at the end of the experiment, also in agreement with reported

data (Mukherjee et al., 2014), in which an increase in the CEC due to the oxidation of functional groups on the surface was observed. These two latter parameters were correlated ( $R=0.82$ ), thus confirming that the functional groups responsible for the changes in CEC were also responsible for the minor changes in the ANC. Finally, no clear conclusions could be drawn with respect to possible changes in the DOC content over time, as slight increases or decreases were observed depending on the examined amendment, thus indicating that the DOC content was not strongly affected by the aging process.

### **5.3.2.3. Changes in the sorption capacity of amendments due to the aging process**

Changes in the sorption capacity of the amendments over the aging time were also tested for two of the metals examined, Cd and Cu, as the sorption pattern might provide significant information to partially justify changes in the metal leaching pattern in the soil+amendment mixtures. The isotherms obtained at T0, T1 and T2 are presented in **Figure 5.1**, whereas **Table 5.4** summarise the main sorption parameters of Cd and Cu in the amendments, which were derived from the data and fitting of respective sorption isotherms.

Regarding sorption data at T0 samples, the  $K_d$  parameter varied within a short range according to changes in the initial metal concentration for all the amendments, as differences between  $K_{d,min}$  and  $K_{d,max}$  values were lower than 2-fold. For Cd, amendment sorption capacity decreased following the sequence of MOW2>BS>BF, similarly to the sequence of CEC and ANC values in the amendments, thus indicating that exchange sites played a key role in Cd sorption. In the case of Cu, the  $K_d$  values followed the sequence BF>BS>MOW2, inversely to the DOC content of the amendments. This behaviour was in agreement with the high affinity of Cu for the organic matter, which favours the formation of stable complexes in solution.



**Figure 5.1.** Sorption isotherm of Cd and Cu in the amendments at increasing aging time

The obtained isotherms were also fitted by the Freundlich model. In the case of Cd,  $N$  values were always lower than 1, indicating sorption of Cd at high affinity sites at low concentrations, but at lower affinity sites for higher concentrations, in which ionic exchange mechanisms may govern sorption. Moreover, the  $K_f$  values for Cd followed the same sequence observed for  $K_{d,min}$  and  $K_{d,max}$ , but were lower than  $K_{d,min}$  since in all cases  $C_{eq}$  was lower than 1 meq L<sup>-1</sup>. For Cu, whereas BF showed  $N < 1$  indicating sites of different affinity, the amendments with a higher DOC content (MOW2 and BS) showed  $N > 1$ , suggesting that at low concentrations Cu was mostly associated with organic matter in solution, whereas at higher initial concentrations of the metal the competitive role of dissolved organic matter decreased and the sorption of Cu increased. In this way,  $K_f$  values for these cases were generally higher than  $K_{d,max}$ , since it was deduced from extrapolating the  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$  isotherm to a  $C_{eq}$  value of 1 meq L<sup>-1</sup> for which a higher slope (and thus a higher  $K_d$ ) value was expected

As the  $K_f$  estimation is strongly dependent on the  $N$  value, and then a direct comparison of the metal+amendment scenarios would be compromised, comparisons were better made on the basis of fitting sorption data to a linear model. The  $K_{d,linear}$  could be calculated for all cases, and for the overall metal concentration range tested, giving a satisfactory fit, with  $R^2 > 0.9$ . The fitted  $K_{d,linear}$  parameters presented the same relative sequence of sorption among amendments as  $K_{d,min}$  and  $K_{d,max}$  for both Cd and Cu. Therefore,  $K_{d,linear}$  was considered a robust parameter to evaluate the effect of aging in the sorption capacity of the amendments.

**Table 5.4.** Sorption parameters of amendments.

Metal		$K_{d,min}$ (L kg <sup>-1</sup> )	$K_{d,max}$ (L kg <sup>-1</sup> )	$K_f$	$N$	$K_{d,linear}$ (L kg <sup>-1</sup> )
Cd						
MOW2	T0	2320	3265	1040	0.81	2230
	T1	2440	3510	1020	0.81	2350
	T2	2190	3525	1015	0.83	2085
BF	T0	170	320	80	0.64	155
	T1	150	270	80	0.67	135
	T2	100	210	60	0.67	90
BS	T0	770	1710	375	0.79	910
	T1	1725	3205	680	0.80	1555
	T2	1640	3320	300	0.62	1400
Cu						
MOW2	T0	915	1445	4840	1.3	1715
	T1	825	1530	5770	1.32	1740
	T2	620	1585	1350	1.03	1245
BF	T0	2605	4860	610	0.72	2160
	T1	3930	8200	900	0.70	3620
	T2	2535	7370	535	0.66	2300
BS	T0	1770	2255	2590	1.03	2220
	T1	1405	2630	22115	1.5	2810
	T2	1495	2415	4470	1.13	2625

In general, minor variations were observed in the  $K_{d,linear}$  by the effect of aging, which was consistent with the minor changes in the physicochemical parameters of the amendments, such as DOC, ANC and CEC. This implied that the sorption capacity of the amendments could be considered as stable over the aging period. Besides, the relatively high  $K_d$  values observed in a few cases (e.g., Cd-MOW2, or Cu in biochars) should also be considered as an additional factor to explain changes in metal availability in soil+amendment mixtures.

### **5.3.3. Changes in soil+amendment mixture properties with aging process**

#### **5.3.3.1. Initial conditions**

The effect of the addition of the amendments on selected soil properties (pH, ANC and DOC) is summarised in **Table 5.5**.

All the mixtures had either similar or higher pH than the initial soils. The amendments affecting more the pH were not those with the highest pH, but those with the highest ANC, that is, with the highest buffering capacity. Accordingly, changes in pH and ANC were more relevant in soils with a lower ANC. The addition of materials led to minor increase in the pH of the mixtures with the S15 soil, since this soil already had a high ANC. In the case of the RIB soil, with a lower ANC, the amendments led to a slight increase in the pH of the mixtures (1.1 with MOW2, 0.7 with BF and 1.6 with BS). Changes in pH of ALJ soil were strongly dependent of the employed amendment. MOW2 addition resulted in a strong increase of soil pH (2.5 units of pH), whereas biochars had no effect on the mixture pH, since the buffering capacity of these two amendments was insufficient to have an effect in such an acidic soil. The same reasoning can be used to explain changes on ANC after amendment addition. Soil mixtures with MOW2 resulted in an increase in the ANC values, being the highest effect in ALJ soil with the lowest ANC, and the lowest effect in S15 soil with an already high ANC. Finally, non significant effects were observed either in pH or ANC due to aging, as could be expected by the absence in pH and ANC variations observed in amendments and soils.

With respect to DOC, the addition of MOW2 and BS amendments led to a slight increase in the DOC concentration in the mixtures with respect to the initial soils, as could be expected by their high DOC, while this parameter was practically not modified after the addition of BF. Accordingly to what was observed in soils and amendments, aging process did not play a significant role in the modification of DOC in the soil+amendment mixtures.

**Table 5.5.** Effect of aging in selected properties of the soil+amendment mixtures.

	S15-MOW2	S15-BF	S15-BS	ALJ-MOW2	ALJ-BF	ALJ-BS	RIB-MOW2	RIB-BF	RIB-BS	
pH	T0	6.6	6.3	6.4	4.7	2.1	2	7.5	7.1	7.6
	T2	6.6	6.4	6.4	4.3	2	2	7.7	6.9	7.3
ANC (meq kg <sup>-1</sup> )	T0	2260	2070	1740	35	-245	-260	305	90	95
	T2	2370	1855	1790	15	-310	-220	360	60	95
DOC (mg C L <sup>-1</sup> )	T0	30	10	25	25	15	35	40	15	45
	T2	30	8	120	20	13	20	30	10	20



### **5.3.3.2. Changes in the water extractable metal concentration due to the addition of amendments and aging**

**Figure 5.2** summarizes the leaching of the target metals in the soil+amendment mixtures (T0 samples), taking the untreated soil as control, as well as the effect of aging in the leaching of the metals in soil and soil+amendment mixtures (T1 and T2 samples).

#### ***The case of the S15 soil***

In the initial situation (T0), S15 soil showed varying extraction yields depending on the metal. Leaching of all metals was very low (within the 0.05-3% range), with the exception of Cd (50%). As expected by the already low extraction yields and high buffer capacity of this soil, the amendments did not cause, in general, a decrease in metal leachability in addition to the concentration dilution effect caused by the addition of the amendment at 10% dose. Changes were generally within the variability range inherent to this type of experiments. A slightly decrease in metal extractability was observed only for Cd and Zn when adding MOW2 and BS amendments, whereas the effect was lower for BF. These changes could be partially explained by the fact that BS and especially MOW2 had high  $K_d$  (Cd) values, even higher than that could be expected in soils (Sauvé et al., 2000). Therefore, a similar sequence of sorption pattern in the amendments could be anticipated for Zn, on the basis on their similar sorption behaviour in environmental samples. For Cu and Pb, non-significant differences were observed from the application of the amendments, thus no additional role on decreasing metal extractability could be attributed to sorption mechanisms, being the same explanation appropriate for Pb.

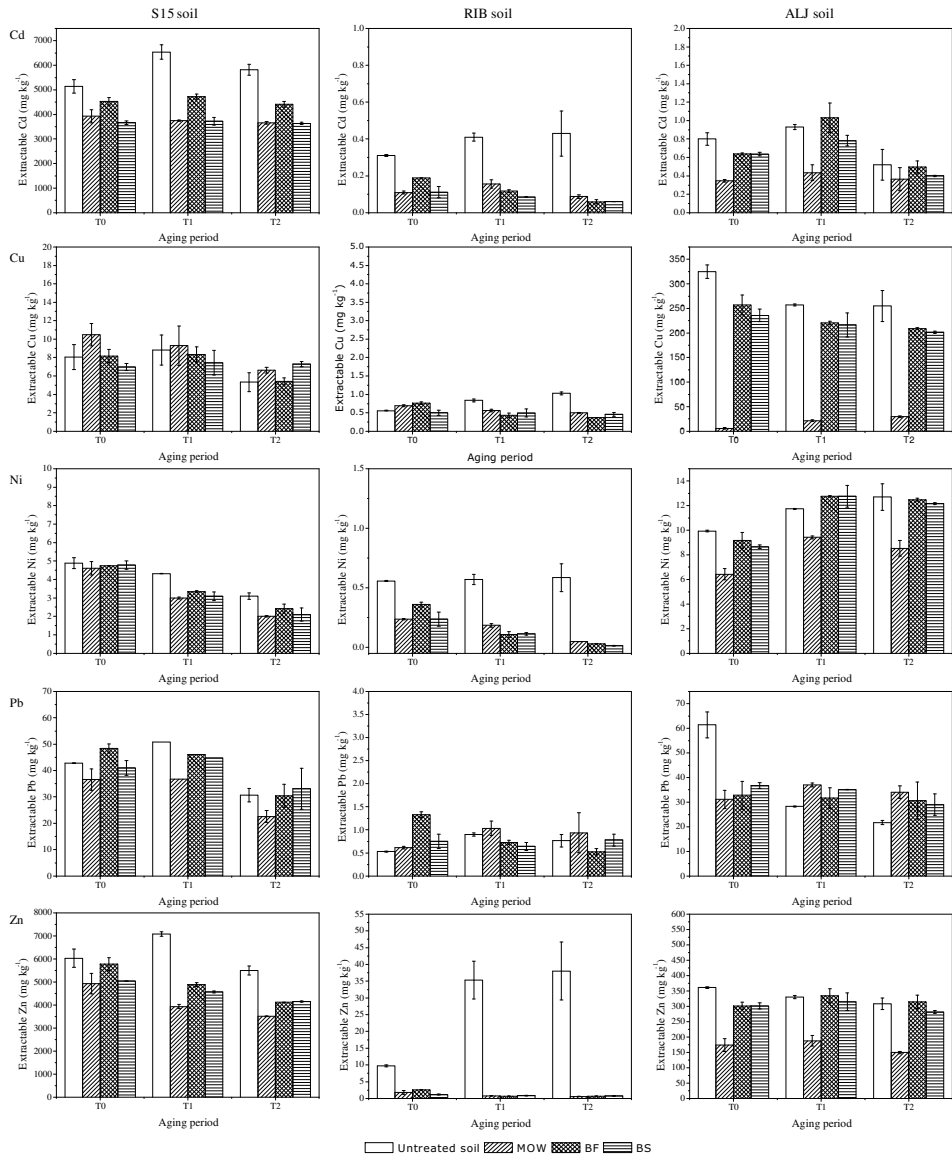
Regarding the effect of the aging process on the S15 samples, major changes observed for a few metals when comparing T0 and T2 samples were attributed to changes in the metal-soil interaction due to the application of drying-wetting cycles as already reported, as drying-process accelerated the process of natural attenuation in which the metals can be sorbed by inner sphere mechanisms instead of outer sphere mechanisms, due to the loss of water

molecules, and thus becoming less reversibly sorbed (Gerson et. al., 2008). This mechanism eventually governed changes in soil+amendment mixtures, as resulting mixtures often showed the same decrease pattern as untreated soils and also in agreement with the lack of changes in the amendment properties due to the aging process.

### ***The case of the RIB soil***

At the initial situation, metal extraction yields for the RIB soil followed the same trend as observed for S15. Pb and Cu presented the lowest extraction yields (<0.5%), Ni and Zn were also in the low range of values (2% and 3%, respectively), whereas Cd had the highest but moderated extraction yield (8%). As anticipated, the significant changes in pH and ANC values in the RIB mixtures due to the addition of the three amendments resulted in a significant decrease in leachable concentrations for Cd, Ni and, especially for Zn, in the mixtures with respect to the untreated soil. Although decreases in metal extractability were mainly attributed to pH and ANC, a minor additional role of the increase in specific sorption should not be disregarded, especially for Ni and Cd. In this sense, MOW2 and BS provoked larger reductions in the extractable yield than BF, in line with their higher  $K_d$  towards Cd. The amendments had a minor effect on the Cu and Pb extractable concentrations because of the extremely low extraction yields for these metals in the RIB soil, despite the changes in pH and ANC.

With respect to the effect of the aging on metal extractability, the decrease in the leachable concentrations of metals persisted during the aging time in the soil+amendment mixtures, even when slight increases in the extractable concentration were observed in the untreated soils (as was the case of Zn). Actually, further decreases with time were observed for Ni and Cd. As already observed on the S15 soils, this confirmed the stability over time of the amendments when added to the contaminated soil.



**Figure 5.2.** Effect of aging on the leaching of heavy metals in soils and soil+material mixtures.

### ***The case of the ALJ soil***

Due to the low pH value of this soil, metal extraction yields of the untreated ALJ soil were generally higher than for the other two soils: 5%, 20%, 17% and 11% for Cd, Cu, Ni and Zn, respectively, with the exception of Pb, which also had extremely low extraction yields (lower than 0.5%). The addition of the MOW2 amendment led to a significant decrease in leachable concentrations of all metals as this material increased more than two units the pH of the soil. Conversely, no effect was observed by the addition of BS and BF, since the ANC of these amendments was insufficient to increase the pH of such an acidic soil.

The changes in metal extractability observed in the soil+amendment mixtures at T0 were in general maintained over time. Therefore, the positive effect of the MOW2 amendment and the leachability pattern of the other two mixtures were constant even after the aging process to which the mixtures were submitted.

Based on the presented results, it can be stated that amendment addition led to a beneficial effect on the metal availability in the studied contaminated soils for several cases. In such combinations, the main reduction in extractable concentration was observed already at T0, immediately after amendment addition, while changes due to aging were minor. This picture reveals that the effect of the amendment persists with aging time, as desirable for a robust amendment for soil remediation.

#### 5.4. References

- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals, 2<sup>nd</sup> ed. Springer, New York, NY, USA.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environ. Pollut.* 158, 2282–2287.
- BOE, 2005. Real Decreto 824, de 8 de Julio, sobre productos fertilizantes. BOE 171. España.
- Bower, C.A., Reitemeier, R.F., Fireman, M., 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkaline soils. *Soil Sci.* 73, 251–261.
- Burt, R., 2004. Soil survey laboratory methods manual, Investigations reports No 42, Version 4.0. Natural resources conservation services. USDA, U.S. Department of agriculture. Washington D.C. USA.
- CEN/TS, 2006. CEN/TS 15364. Characterization of waste. Leaching behaviour test. Acid and basic neutralization capacity test. European Comitee of Standarization, Brussels, Belgium.
- DIN, 1984. DIN 38414-S4, 1984. German standard methods for the examination of water, waste water and sludge. Group S (sludge and sediments). Determination of leachability by water (S4). Normung, Berlin, Germany.
- European Council, 2003. European Council Decision 2003/33/CE establishing criteria and procedure for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 and Annex II to Directive 1999/31/EC. Off. J. Eur. Communities, EU Commision, Brussels, Belgium.
- Gerson, A.R., Anastasio, C., Crowe, S., Fowle, D., Guo, B., Kennedy, I., Lombi, E., Nico, P.S., Marcus, M.A., Martin, R.R., Naftel, S.J., Nelson, A.J.,

- Paktunc, D., Roberts, J.A., Weisener, C.G., Werner, M.L., 2008. Chapter 7. Frontiers in assessing the role of chemical speciation and natural attenuation on the bioavailability of contaminants in the terrestrial environment. *Dev. Soil Sci.* 32, pp. 99–136.
- 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. *Sci. Total Environ.* 178, 11–20.
- Hale, S.E., Hanley, K., Lehmann, J., Zimmerman, A., Cornelissen, G., 2011. Effects of chemical, biological, and physical aging as well as soil addition on the sorption of pyrene to activated carbon and biochar. *Environ. Sci. Technol.* 45, 10445–10453.
- Hooda, P.S., 2010. Assessing bioavailability of soil trace elements, in: Hooda, P.S. (Ed.), *Trace elements in soils*. John Wiley and Sons, Chichester, U.K., pp. 229–266.
- Houben, D., Pircar, J., Sonnet, P. 2012. Heavy metal immobilization by cost-effective amendments in a contaminated soil: effects on metal leaching and phytoavailability . *J. Geochem. Explor.* 123, 87-94.
- Junta de Andalucía, 1999. Los criterios y estándares para declarar un suelo contaminado en Andalucía y la metodología y técnicas de toma de muestra y análisis para su investigación. España.
- Kabata-Pendias, A., 2011. *Trace elements in soils and plants*, 4<sup>th</sup> ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Kalbitz, K., Solinger, S., Park, J.-H., Michalzik, B., Matzner, E., 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Sci.* 165, 277–304.
- Khan, F.I., Husain, T., Hejazi, R., 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *J. Environ. Manage.* 71, 95–122.

- Khokhotva, O., Waara, S., 2010. The influence of dissolved organic carbon on sorption of heavy metals on urea-treated pine bark. *J. Hazard. Mater.* 173, 689–696.
- Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C., 2008. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments: a review. *Waste Manag.* 28, 215–225.
- Lacal, J., 2003. Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments: changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment. *Environ. Pollut.* 124, 291–305.
- Lee, T.-M., Lai, H.Y., Chen, Z.S., 2004. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils. *Chemosphere* 57, 1459–1471.
- Martínez, C.E., Jacobson, A.R., McBride, M.B., 2003. Aging and temperature effects on DOC and elemental release from a metal contaminated soil. *Environ. Pollut.* 122, 135–143.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A.R., Hamdan, R., Cooper, W.T., 2014. Physicochemical changes in pyrogenic organic matter (biochar) after 15 months of field aging. *Solid Earth* 5, 693–704.
- Nwachukwu, O.I., Pulford, I.D., 2008. Comparative effectiveness of selected adsorbant materials as potential amendments for the remediation of lead, copper and zinc contaminated soil. *Soil Use Manag.* 24, 199–207.
- OECD, 2000. OECD Guideline 106. Guideline for the testing of chemicals: Adsorption- desorption using a batch equilibrium method.
- Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M., 2006. Effect of the cationic composition of sorption solution on the quantification of sorption-desorption parameters of heavy metals in soils. *Environ. Pollut.* 140, 322–339.

- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid- Solution Partitioning of Metals in Contaminated Soils: Dependence on pH, Total Metal Burden and Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1125-1131.
- Tack, F.M.G., 2010. Trace Elements: General soil chemistry, principles and processes, in: Hooda, P. (Ed.), *Trace elements in soils*. John Wiley & Sons, Chichester, U.K., pp. 9–37.
- USEPA, 2008. Method 3052. Microwave assisted acid digests of siliceous and organically based matrices, in: *Test methods for evaluating solid waste. Physical/chemical methods. SW-546*. USEPA. Washington D.C. USA.



**Capítulo 6.**  
**Conclusiones**



## 6. Conclusiones

En el presente capítulo se describen las principales conclusiones obtenidas del trabajo realizado en esta Tesis Doctoral.

Respecto al primer objetivo específico planteado, que consiste en la caracterización y posterior selección de materiales de origen orgánico para ser utilizados como enmiendas en la remediación de suelos contaminados con metales pesados, las principales conclusiones son las siguientes:

De los ocho materiales orgánicos investigados los materiales MOW y GW mostraron los mayores valores de ANC (4200 meq kg<sup>-1</sup> y 7100 meq kg<sup>-1</sup>, respectivamente). Se observó que no había una correlación entre el pH de los materiales y su ANC.

Los materiales con elevado contenido de carbono orgánico disuelto (DOC) y pH ligeramente ácido, como es el caso de OWH y OP (5,3% y 6%, respectivamente), mostraron una capacidad de sorción inferior a aquellos con pH elevado y bajo DOC, como MOW y GW (0,53% y 1,86%, respectivamente), para todos los metales estudiados.

Los análisis estructurales (<sup>13</sup>C NMR y FTIR), demostraron la presencia de grupos funcionales en los materiales (grupos carboxilo, fenol y carbonilo), los cuales están relacionados con la capacidad de formar complejos con metales pesados.

Las enmiendas MOW, GW, BF y BS mostraron los valores de  $K_d$  mayores para Cd, Cu, Ni, Pb y Zn, con intervalos de valores máximos de 320-2180 L kg<sup>-1</sup> para Cd, 1150-4860 L kg<sup>-1</sup> para Cu, 35-660 L kg<sup>-1</sup> para Ni, 1730-91000 L kg<sup>-1</sup> para Pb y 515-2660 L kg<sup>-1</sup> para Zn. Estos valores de  $K_d$  comportaron porcentajes de sorción superiores al 90%.

El ajuste de las isotermas de sorción obtenidas con el modelo de Freundlich mostró valores inferiores a 1 para el parámetro  $N$  en la mayoría de los casos, lo que indica una elevada afinidad de los

materiales para los metales a concentraciones bajas. En algunos casos (MOW-Cu, DOM-Pb) se obtuvieron valores de  $N$  mayores a 1, lo cual evidenció la competición, para bajas concentraciones de metal, entre la sorción del metal en la fase sólida y complejación por ligando orgánicos en solución.

Como el parámetro  $K_f$  obtenido del modelo de Freundlich no pudo ser comparado entre isotermas al ser los valores de  $N$  distintos, se calculó el parámetro  $K_{d, Freundlich}$  a partir de los valores de los parámetros  $N$  y  $K_f$  obtenidos y una  $C_{eq}$  de relevancia ambiental (0,015 meq L<sup>-1</sup>). Además, las isotermas también fueron ajustadas a un modelo lineal para bajas concentraciones de metal, lo que permitió cuantificar una  $K_{d, linear}$  a partir de la pendiente de la correlación  $C_{sorb}$  vs.  $C_{eq}$ . Ambos parámetros correlacionaron ( $R > 0,9$  for Cu, Ni, Pb and Zn, and  $R = 0,76$  for Cd), lo que evidenció la calidad de los ajustes con los dos modelos.

A partir de los valores de pH, ANC y  $K_d$  obtenidos se propusieron los materiales MOW, GW, BF y BS como los más prometedores para a ser utilizados en la remediación de suelos contaminados.

Con respecto al segundo objetivo planteado, el cual consistió en examinar la viabilidad de la aplicación del modelo NICA-Donnan para estimar la sorción de metales pesados en los materiales caracterizados en el trabajo anterior y un suelo orgánico, se puede concluir:

Las isotermas de sorción de los metales en los materiales no pudieron ser predichas convenientemente utilizando los valores genéricos de los parámetros del modelo NICA-Donnan, en parte debido a la baja concentración de sustancias húmicas y al bajo grado de estabilización de éstas.

La predicción de las isotermas de sorción obtenidas con los parámetros genéricos en la literatura para el suelo orgánico fue correcta para todos los metales, especialmente para Cd, Cu y Zn, con valores de  $C_{sorb}$  predichos próximos a los valores experimentales. La bondad de

este ajuste se justificó por el alto contenido en sustancias húmicas (más del 45% w/w) y su gran estabilización.

La optimización de algunos parámetros del modelo de NICA-Donnan ( $K$ ,  $n$  y  $Q_{max,H}$ ), en el contexto de la isoterma del suelo orgánico, permitió un excelente ajuste de los datos experimentales para todos los metales. Esto fue en parte debido a que los valores optimizados difirieron hasta dos órdenes de magnitud respecto a los valores genéricos (para las constantes de afinidad de Pb y Zn), lo cual pone de manifiesto las diferencias entre las sustancias húmicas con las cuales se obtuvieron los parámetros genéricos del modelo respecto al suelo estudiado.

En relación con el tercer objetivo específico, en el cual se evaluó el efecto de la adición de materiales en la inmovilización de metales (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn) en suelos, las principales conclusiones son las siguientes:

Las enmiendas sólo aumentaron el pH y ANC de los suelos en las mezclas resultantes en aquellos casos en que los suelos presentaron valores iniciales bajos para ambos parámetros. De esta manera, el efecto más significativo fue observado en los suelos RIB y especialmente TENF, con aumentos de pH de hasta 2,4 unidades. De forma similar, los mayores aumentos en la ANC se observaron para los mismos suelos, con aumentos de hasta 5 y 10 veces, respectivamente.

La adición de las enmiendas a los suelos comportó un aumento menor en el contenido de DOC, con valores finales al pH inicial de las mezclas suelo+enmienda nunca superiores a 100 mg C L<sup>-1</sup>.

La adición de las enmiendas no cambió de forma significativa el patrón de lixiviación de los metales pesados en los suelos tratados en todo el intervalo de pH ensayado (2-12). Mayoritariamente, la lixiviación de los metales fue máxima a pH ácido, tanto para los suelos como para las mezclas (30%-90% para Cd, 50-90% para Cu y Zn, 15%-95% para Ni e inferiores al 10% para Pb). En algún caso, especialmente

para Pb y para el resto de metales en el suelo RIB, también se observó un aumento significativo en la lixiviación en la zona de pH básico. La adición de las enmiendas provocó en algunos casos la disminución de la extracción de metal (por ej., Ni en ASCO, Cd y Zn en S15 tras la adición de todas las enmiendas) lo cual se atribuyó parcialmente al incremento de los sitios de sorción en la fase sólida.

La adición de enmiendas fue efectiva en la reducción de las concentraciones de metal lixiviables en el pH inicial de las mezclas en los casos en los que se observó una variación significativa de pH y ANC de los suelos, además del propio efecto por dilución debido a la dosis utilizada (10%). Las reducciones más importantes de metal extraíble fueron observadas en los suelos QUE, RIB y especialmente TENF, asociadas al aumento del pH del suelo, donde la adición de las enmiendas MOW y GW indujeron reducciones en la lixiviación próximas a un orden de magnitud para todos los metales.

Debido a la reducción en la concentración de metal extraíble, los suelos QUE, RIB y TENF cambian de clasificación según la directiva que establece los criterios para la admisión de residuos en vertederos. En el caso de los suelos RIB y QUE pasaron de residuos no peligrosos a inertes, y en el caso del suelo TENF de residuo peligroso a no peligroso.

Respecto al cuarto objetivo, que consistió en evaluar el efecto del envejecimiento (*aging*) en la lixiviación de metales pesados (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn) en mezclas suelo+enmienda, se desprenden las siguientes conclusiones:

El proceso de envejecimiento, basado en la aplicación de ciclos de secado-mojado, provocó un incremento menor tanto en la CEC como en la ANC de las enmiendas, las cuales fueron atribuidas al aumento de la funcionalización de la superficie de las enmiendas, mientras que no se observaron variaciones significativas del DOC.

El proceso de envejecimiento no afectó el pH de los suelos S15 y ALJ (6,3 y 2,2, respectivamente), mientras que en el caso del suelo RIB se evidenció una disminución del pH (desde 6,4 a 5,1), lo cual fue atribuido a la oxidación del material pirítico, lo cual no se observó en el suelo ALJ, que a pesar de contener material pirítico presentó un pH marcadamente ácido (2,2). De forma consistente con el efecto sobre el pH, la ANC de los suelos S15 y ALJ no se vió alterada significativamente a lo largo del proceso de envejecimiento, mientras que la ANC del suelo RIB disminuyó. Por otro lado, los valores de DOC en los suelos, que ya eran bajos en el momento inicial, disminuyeron levemente tras el proceso de envejecimiento.

El examen de los valores de  $K_{d,min}$ ,  $K_{d,max}$ ,  $K_f$  y  $K_{d,linear}$  obtenidos de los ajustes de las isotermas de sorción de Cd y Cu en las enmiendas sometidas al proceso de envejecimiento mostró que no se generaron cambios significativos en la capacidad de sorción de las enmiendas. Considerando los valores de  $K_{d,linear}$  como referencia, MOW2 es la enmienda con mayores valores de  $K_{d,linear}$  (2230 L kg<sup>-1</sup>) con respecto a Cd, mientras que para Cu, BF y BS presentaron elevados valores de  $K_{d,linear}$  (2160 L kg<sup>-1</sup> y 2220 L kg<sup>-1</sup>).

Los mayores cambios en las concentraciones de metal extraíble en las mezclas suelo+enmienda se observaron inmediatamente después de la adición de las enmiendas (T0), como resultado del aumento en el pH y ANC y, en menor medida, del aumento de la capacidad de sorción del suelo debido al elevado valor de  $K_d$  de las enmiendas para determinados metales (MOW2-Cd, BF-Cu y BS-Cu). Las diferencias entre el inicio y el final de los experimentos de envejecimiento fueron menores que el efecto de la enmienda, aunque en algunos casos se observó una disminución de las concentraciones de metal disponible en los suelos debido a procesos de atenuación natural (por ejemplo, Ni-S15, Cu-S15 y Pb-ALJ). De este modo se evidencia que el efecto de la enmienda fue más importante que el efecto del tiempo de envejecimiento en la mayoría de los casos.

Considerando los resultados obtenidos en los estudios de sorción sobre las enmiendas y la evolución de sus propiedades fisicoquímicas, se desprende que las enmiendas son estables respecto a los factores ambientales, lo que se tradujo en que el aumento en la inmovilización de metales pesados tras la adición de las enmiendas estudiadas fue persistente en el tiempo.



