

## QUELACIÓN DE MICRONUTRIENTES Y METALES PESADOS EN SUELOS ESTIMADA POR UN PROGRAMA INFORMÁTICO DE ESPECIACIÓN QUÍMICA.

De la Torre Yugueros, Florencio.

Dept. Ingeniería Química, Agrícola i Tecnología de Aliments. Escola Politècnica Superior. Univ. de Girona. 17003 Girona.

Ponencia: AGRICULTURA.

Se muestra la utilidad del programa de especiación química MINTEQA2 elaborado por la EPA de los EUA, para evaluar el efecto quelante de la materia orgánica del suelo sobre un nivel determinado de Cu, aportado por los minerales presentes, en todo el espectro de pH y en presencia de Ca y Carbonatos. De esta manera se estiman las especies dominantes de Cu y la potencial toxicidad de dicho elemento.

### Introducción.

Desde hace tiempo se sabe que no basta conocer la cantidad total de elementos en sistemas naturales (ríos, lagos, suelos, etc) para explicar los fenómenos de nutrición vegetal, contaminación, almacenamiento y movilización de compuestos. Es de mayor relevancia el cuantificar las diferentes especies químicas en que pueden aparecer dichos elementos, ya que de su naturaleza dependen los procesos nutricionales y contaminantes en que intervienen.

La química de equilibrios ha avanzado enormemente en el conocimiento de las reacciones en que intervienen dichas especies. Sin embargo, el obtener una visión completa de la dinámica de los componentes presentes en un sistema complejo como el suelo es muy difícil dado el elevado número de componentes y las interacciones que se pueden producir entre ellos.

Únicamente en la actualidad ha sido posible abordar este estudio, gracias a la ayuda de los ordenadores. De su capacidad de almacenamiento de información y su velocidad de cálculo. Hay ya programas de ordenador que modelizan toda la dinámica de elementos en suelos. Entre ellos destacan: GEOCHEM, MINTEQA2, HALTAFALL, REDEQL, REDEQL2, WATEQ, COMICS, SIAS (1).

Las reacciones de quelación entre materia orgánica y los metales se encuentran entre las menos estudiadas, dada la complejidad de las sustancias húmicas. Esta ha llevado a que no han sido introducidas en los programas de especiación comentados, por lo que se cometen grandes errores en la especiación de algunos sistemas; por ejemplo, se ha visto que en aguas entre el 10 y el 90 % del Cu puede estar quelado por la materia orgánica y porcentajes similares se encontrarán en suelos (2).

En este trabajo mostramos los resultados de la especiación de Cu utilizando el programa MINTEQA2 y teniendo en cuenta la interacción con los AF de la materia orgánica, los carbonatos, y el  $\text{Ca}^{2+}$  presente en el medio en condiciones similares a las edáficas.

### Materiales y métodos.

Los parámetros de quelación entre el Cu y los AF se determinan utilizando un modelo matemático en base a datos experimentales obtenidos por valoraciones potenciométricas de AF. Estas sustancias húmicas fueron extraídas de un suelo de bosque del Montseny (3). Todo el proceso está ampliamente descrito (4).

El programa MINTEQA2 para su funcionamiento precisa que se fijen una serie de condiciones, que determinan el estado del sistema y permiten generar la distribución de especies presentes en el medio. Estas condiciones quedan grabadas en un fichero especial por un programa llamado PRODEFA2 que con una serie de menús nos permite definir dichas condiciones.

Las condiciones generales que se han fijado son :

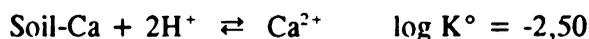
- **Fuerza iónica:** a calcular por el programa
- **pH :** fijo, ya que se pretende conocer la complejación de Cu con AF en un espectro de pH entre 3 y 11.
- **Presión parcial de CO<sub>2</sub> = 0,0003 atm.**  
así se tienen en cuenta los equilibrios entre los carbonatos y el CO<sub>2</sub> que puede haber en la atmósfera, suponiendo este valor para la presión parcial de CO<sub>2</sub> al aire libre aunque en un suelo esta cantidad puede variar en función de la actividad biológica (5).
- **[Na<sup>+</sup>] = 0,23 mg.L<sup>-1</sup>** necesario para que haya un balance de cationes y aniones y para ajustar los grados de libertad del modelo de especiación iónica.

Otras condiciones particulares fijadas para aproximarnos al caso de un suelo son:

- ▶ **Calcio:** el cual consideramos como un catión mayoritario presente en el sistema y que interacciona con los AF, siendo en realidad un competidor del Cu por los ligandos orgánicos.

La concentración de Ca en la disolución del suelo vendrá dada por un sólido hipotético que controla su concentración y está siempre presente. Este concepto fue introducido por Lindsay, 1979 (5) con el fin de predecir el comportamiento general del suelo con respecto a algunos cationes, de los que no se sabía exactamente qué minerales controlaban su dinámica.

La reacción que controla el Ca será:



- ▶ **Cobre:** similarmente al calcio suponemos que la concentración de Cu en la disolución del suelo viene controlada por un sólido hipotético, denominado Soil-Cu por Lindsay, y el log K<sup>o</sup> de la reacción es 2.8
- ▶ **Materia orgánica:** el efecto supuesto de quelación por la materia orgánica es introducido en el programa de especiación definiendo una concentración total de AF presentes. Los AF son los principales componentes de la materia orgánica que intervienen en las reacciones de complejación (6) por ello supondremos que toda la materia orgánica está compuesta por AF. La concentración de AF que introducimos en el programa es de 10<sup>-3</sup> M, lo cual representa aprox. unos 100 mg.L<sup>-1</sup> de C o unos 200 mg.L<sup>-1</sup> de AF en la disolución del suelo.

## Resultados y discusión.

Los resultados de la especiación se muestran en las Fig. 1 a Fig. 4. Como primera observación en ausencia de AF (Fig. 1) se ve que predomina el Cu<sup>2+</sup> libre a pH ácidos, y la especie Cu(OH)<sub>2</sub><sup>o</sup> a pH básico. Otras especies como Cu(OH)<sub>2</sub><sup>o</sup> y Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> están en cantidades insignificantes.

La inclusión de los AF, producen una curva de Cu-AF superpuesta a la de Cu<sup>2+</sup> libre. En la Fig. 4 se observan más claramente las diferencias y se ve como el complejo Cu-AF es el mayoritario a pH ácidos (60-70% del Cu<sub>T</sub>) y baja bruscamente a partir de pH 7 llegando a ser 1.6% a pH 8 y 0.1% a pH 8.5. Estos porcentajes son mucho menores que en la especiación en condiciones de agua donde a pH 8 hay más de un 10% de Cu complejado. La razón principal de estos niveles tan bajos

de Cu complejoado en el suelo hay que atribuirla a la competencia con los cationes de Ca, cuya concentración será elevada y especialmente a pH alcalinos donde hay una elevada concentración del mismo. Si la acción de minerales calcáreos hubiera sido incluida en el programa, los AF estarían aún mucho más saturados con Ca y el Cu complejoado se reduciría considerablemente. De todas maneras, estas cantidades a pesar de ser tan bajas probablemente son suficientes para movilizar una cantidad de Cu suficiente para la nutrición vegetal al igual que pasa con otros micronutrientes. Por otro lado, si la  $[Cu]_{total}$  aumenta considerablemente, el elevado % de quelato Cu-AF impediría los efectos tóxicos de  $Cu^{2+}$  y otras formas hidroxiladas catiónicas.

En cuanto al efecto solubilizador del Cu por parte de los AF, en la Fig. 5 mostramos una comparación del  $Cu_T$  entendido como la suma de todas las especies en disolución, en función del pH. Los resultados indican que a pH ácidos hay un efecto solubilizador importante, disolviéndose un 100% más que en ausencia de AF. Sin embargo, a pH alcalinos no hay un aumento significativo del  $Cu_T$  en presencia de AF. Esto corrobora las observaciones de que las sustancias húmicas juegan un papel importante en la meteorización de minerales y queluviación de metales presentes en el suelo. Pero en base a estas observaciones, estos procesos estarán fuertemente limitados a pH alcalinos.

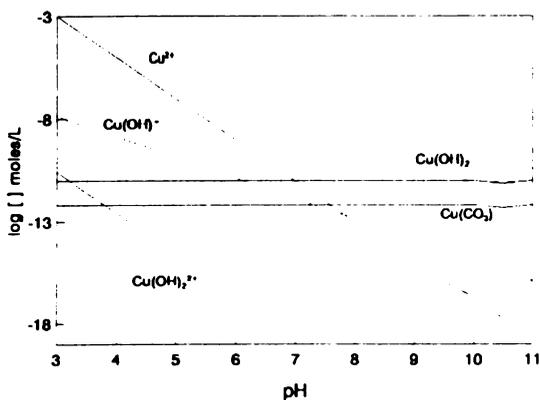


Fig. 1. Especiación de Cu en condiciones de suelo y en ausencia de Ácidos Fúlvicos.

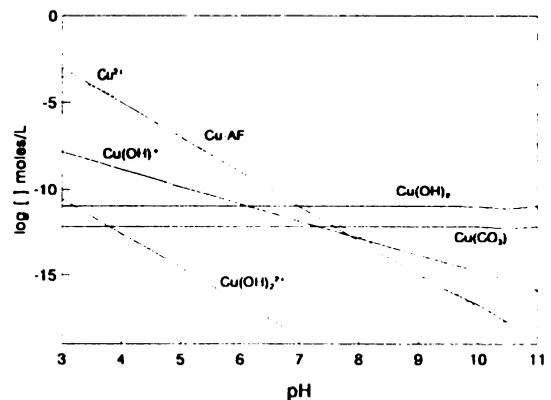


Fig. 2. Especiación de Cu en condiciones de suelo y en presencia de Ácidos Fúlvicos.

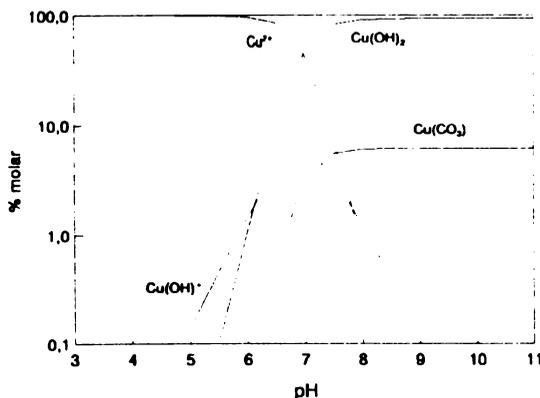


Fig. 3. Porcentaje de especies de Cu en condiciones de suelo y ausencia de Ácidos Fúlvicos.

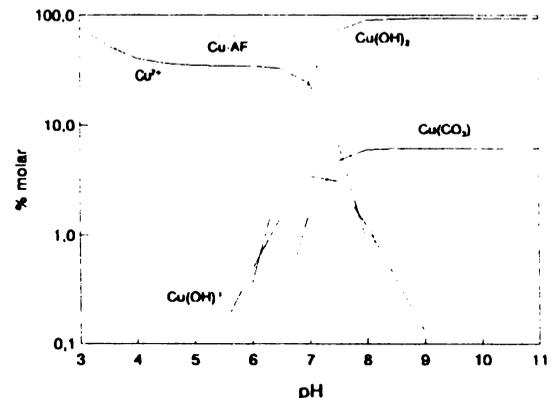


Fig. 4. Porcentaje de especies de Cu en condiciones de suelo y en presencia de Ácidos Fúlvicos.

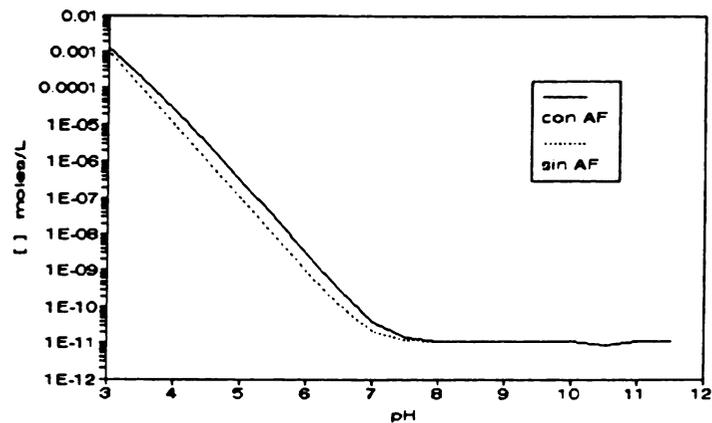


Fig. 5. Especiación de Cu en condiciones de suelos. Estimación de la cantidad total de especies de Cu en disolución.

### Bibliografía.

1. Florence T.M. Batley P.H.T. 1980 Chemical speciation in natural wateres. CRC. Crit. Rev. Anal. Chem. 9:219-296.
2. McLaren R.G., Crawford D.V. 1973. Jour. Soil Sci. 24:172.
3. Alegret S., Aliò J., Alcañiz J.M., Casassas,E. 1988 Characterization of fulvic acids from acid soils from catalonia. Agrochim. XXXIII(1-2):31-40.
4. De la Torre F. (1993) Evaluación de un modelo de competencia metal-H+ para la complejación de Cu(III) con ácidos fúlvicos. Ph.D. Dissertation, Universidad Autónoma de Madrid. 213 p.
5. Lindsay W.L. 1979 Chemical equilibria in soils. ED. John Wiley & Sons. New York. 449 pp.
6. Stevenson F.J. 1985 Geochemistry of soil humic substances. *En* Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Ed. Aiken G.R. Pbl. Wiley & Sons. 13-52.